

UDŽBENICI SVEUČILIŠTA U SPLITU
MANUALIA UNIVERSITATIS STUDIORUM SPALATENSIS



Josipa Giljanović

PRAKTIKUM IZ KVALITATIVNE ANALIZE

Split, 2009.

Recenzenti: prof.dr.sc. Njegomir Radić, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu

Izv. prof. dr.sc.Zoran Grubač, Kemijsko tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu

Odobreno Odlukom Senata Sveučilišta u Splitu br. 01-1-34/11-2009, od 6 lipnja 2009. godine

ISBN 978-953-99372-15-2

Izdavač: Kemijsko-tehnološki fakultete Sveučilišta u Splitu, listopad 2009.

Priručnik je namijenjen studentima Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu i u skladu je s nastavnim programom kolegija Analitička kemija I, koji se predaje u II semestru Preddiplomskog studija kemije. Priručnik sadrži uputstva za sustavnu analizu kationa i aniona koji su propisano gradivo prema nastavnom planu vježbi iz Analitičke kemije, sa satnicom od 3 sata tjedno, kao i djela vježbi Analitičke kemije za studenta Preddiplomskog studija kemijske tehnologije. Kao bi praktično izvođenje vježbi iz kvalitativne analize trebalo doprinijeti razumijevanju kemijskih zakonitosti (taloženje, otapanje, neutralizacija, utjecaj pH vrijednosti na kemijsku reakciju, hidroliza, značenje pufera itd.), te upoznavanju fizikalno-kemijskih svojstava spojeva i iona, skripta detaljno obrađuje navedene zakonitosti i svojstva. Nazivlje je usklađeno sa preporukama HKD-a iz 1995.g., odnosno sa IUPAC-ovom nomenklaturom, gdje je god to bilo moguće. Gradivo je izloženo na način da se prati slijedna analiza kationa i aniona.

S obzirom na kompleksnost materije, pisanje ovakve skripta doista je nezahvalno. Nadam se da će usprkos mogućim nedorečenostima skripta poslužiti osnovnoj svrsi za koju je i pisana, a to je pomoć pri upoznavanju i razumijevanju vježbi analitičke kemije za spomenute studente.

Zahvaljujem se recenzentima udžbenika, prof. dr. sc. Njegomiru Radiću i izv. prof. dr. sc. Zoranu Grubaču na primjedbama i sugestijama koje su mi bile od velike koristi.

Posebno se zahvaljujem prof. dr. sc. Zvonimiru Šoljiću na svim primjedbama koje su mi pomogle pri pisanju udžbenika

Josipa Giljanović

UVOD.....	1
OPIS RADNOG MJESTA I TEHNIKE RADA U CENTIGRAMSKOJ KVALITATIVNOJ ANALIZI	2
Planiranje rada:	2
Urednost i čistoća:	3
Kemikalije:.....	4
Sigurnost u laboratoriju:	4
Čišćenje posuđa:	5
Taloženje u kiveti s plinom sumporovodikom, H_2S	5
Taloženje u kiveti s plinom sumporovodikom pod tlakom	6
Bacanje otpadnog materijala:.....	8
PRAVILA RADA U LABORATORIJU.....	2
SLIJEDNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE KATIONA	8
TALOŽENJE KATIONA I SKUPINE.....	10
Olovo, Pb	11
Reakcije iona Pb^{2+} :	11
Ponašanje iona Pb^{2+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:.....	12
Srebro, Ag.....	12
Reakcije iona Ag^+ :	12
Ponašanje iona Ag^+ tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	13
Živa, Hg	13
Reakcije iona Hg_2^{2+} :	14
Ponašanje iona Hg_2^{2+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:.....	15
Razdvajanje i dokazivanje kationa I skupine:.....	15
TALOŽENJE KATIONA II SKUPINE	18
Živa, Hg	20
Reakcije iona Hg^{2+} :.....	20
Ponašanje iona Hg^{2+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	21
Bizmut, Bi.....	21
Reakcije iona Bi^{3+} :.....	21
Ponašanje iona Bi^{3+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	22
Bakar, Cu	23
Reakcije iona Cu^{2+} :	23
Ponašanje iona Cu^{2+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	24
Kadmij, Cd.....	25
Reakcije iona Cd^{2+} :	25
Ponašanje iona Cd^{2+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	26
Razdvajanje i dokazivanje kationa II skupine:	26
Razdvajanje i dokazivanje kationa IIa skupine:	27
Arsen, As	30
Reakcije iona As(III):	30
Reakcije iona As(V):	31
Ponašanje iona arsen(III) tijekom odjeljivanja i dokazivanja:.....	32
Antimon, Sb	32
Reakcije iona Sb^{3+} :	32
Reakcije iona Sb(V):.....	33
Ponašanje iona antimon(III) tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	34
Kositar, Sn	34
Reakcije iona Sn^{2+} :	34
Reakcije iona Sn(IV):	35

Ponašanje iona kositar(II) tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	36
Razdvajanje i dokazivanje kationa IIb skupine:	36
TALOŽENJE KATIONA III SKUPINE	39
Željezo, Fe	40
Reakcije iona Fe^{2+} :	40
Reakcije iona Fe^{3+} :	41
Ponašanje iona Fe^{3+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	42
Krom, Cr	42
Reakcije iona Cr^{3+} :	43
Ponašanje iona Cr^{3+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	44
Aluminij, Al	44
Reakcije aluminijev(III)-iona:	44
Ponašanje iona Al^{3+} tijekom dokazivanja i odjeljivanja:	45
Razdvajanje i dokazivanje kationa III skupine:	46
TALOŽENJE KATIONA IV SKUPINE	49
Kobalt, Co	50
Reakcije iona Co^{2+} :	50
Ponašanje iona Co^{2+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	51
Nikal, Ni	51
Reakcije iona Ni^{2+} :	51
Ponašanje iona Ni^{2+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	52
Mangan, Mn	52
Reakcije iona Mn^{2+} :	52
Ponašanje iona Mn^{2+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	53
Cink, Zn	54
Reakcije iona Zn^{2+} :	54
Ponašanje iona Zn^{2+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	54
Razdvajanje i dokazivanje kationa IV skupine	55
TALOŽENJE KATIONA V SKUPINE	57
Barij, Ba	58
Reakcije iona Ba^{2+} :	58
Ponašanje iona Ba^{2+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	59
Stroncij, Sr	59
Reakcije iona Sr^{2+} :	59
Ponašanje iona Sr^{2+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	60
Kalcij, Ca	61
Reakcije iona Ca^{2+} :	61
Ponašanje iona Ca^{2+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	61
Magnezij, Mg	62
Reakcije iona Mg^{2+} :	62
Ponašanje iona Mg^{2+} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	63
Razdvajanje i dokazivanje kationa V skupine	63
KATIONI VI SKUPINE	67
NATRIJ, Na^+	68
Reakcije iona Na^+ :	68
Ponašanje iona Na^+ tijekom dokazivanja:	68
KALIJ, K^+	69
Reakcije iona K^+ :	69
Ponašanje iona K^+ tijekom dokazivanja:	69
AMONIJ, NH_4^+	70

Reakcije iona NH_4^+ :.....	70
Ponašanje iona NH_4^+ tijekom dokazivanja:	70
Razdvajanje i dokazivanje kationa VI skupine:.....	71
SLIJEDNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE ANIONA.....	73
Priprava otopine za sistematsko ispitivanje aniona	73
Prethodna ispitivanja sa sumpornom kiselinom	74
Ispitivanje oksidacijskih i redukcijskih svojstava aniona	75
TALOŽENJE ANIONA I SKUPINE	73
Karbonatni ion, CO_3^{2-}	74
Reakcije iona CO_3^{2-} :	74
Ponašanje iona CO_3^{2-} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:.....	74
Tartaratni ion, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	75
Reakcije iona $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$:.....	75
Ponašanje iona $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	76
Oksalatni ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	77
Reakcije iona $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:.....	77
Ponašanje iona $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	78
Fluoridni ion, F^-	78
Reakcije iona F^- :	79
Ponašanje iona F^- tijekom odjeljivanja i dokazivanja:.....	79
Fosfatni ion, PO_4^{3-} :	80
Reakcije iona PO_4^{3-} :.....	80
Ponašanje iona PO_4^{3-} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	81
Boratni ion, BO_3^{3-}	81
Reakcije iona BO_3^{3-} :	82
Ponašanje iona BO_3^{3-} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:.....	82
Sulfit, SO_3^{2-}	83
Reakcije iona SO_3^{2-} :.....	83
Ponašanje iona SO_3^{2-} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	84
Arsenitni ion, AsO_3^{3-} (AsO_2^-)	84
Reakcije iona AsO_3^{3-} :.....	85
Ponašanje iona AsO_3^{3-} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:.....	85
Arsenatni ion, AsO_4^{3-}	86
Reakcije iona AsO_4^{3-} :.....	86
Ponašanje iona AsO_4^{3-} tijekom odjeljivanja i dokazivanja	87
Razdvajanje i dokazivanje aniona I skupine:.....	87
TALOŽENJE ANIONA II SKUPINE.....	93
Sulfatni ion, SO_4^{2-}	94
Reakcije iona SO_4^{2-} :.....	94
Ponašanje iona SO_4^{2-} .tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	95
Kromatni ion, CrO_4^{2-}	95
Reakcije iona CrO_4^{2-} :.....	96
Ponašanje iona CrO_4^{2-} .tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	97
Jodatni ion IO_3^- :	97
Reakcije iona IO_3^- :	97
Ponašanje iona IO_3^- .tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	98
Razdvajanje i dokazivanje aniona II skupine:	98
TALOŽENJE ANIONA III SKUPINE	101
Sulfidni ion, S^{2-}	102
Reakcije iona S^{2-} :	102

Ponašanje iona S^{2-} .tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	103
Cijanidni ion CN^-	103
Reakcije iona CN^- :	104
Ponašanje iona CN^- .tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	105
Heksacijanoferatni(II) ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$	105
Reakcije iona $[Fe(CN)_6]^{4-}$:	105
Ponašanje iona $[Fe(CN)_6]^{4-}$.tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	106
Heksacijanoferatni(III) ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$	107
Reakcije iona $[Fe(CN)_6]^{3-}$:	107
Ponašanje iona $[Fe(CN)_6]^{3-}$.tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	108
Razdvajanje i dokazivanje aniona III skupine:	109
TALOŽENJE ANIONA IV SKUPINE	112
Tiosulfatni ion, $S_2O_3^{2-}$	113
Reakcije iona $S_2O_3^{2-}$:	113
Ponašanje iona $S_2O_3^{2-}$ tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	114
Tiocijanatni ion, SCN^-	114
Reakcije iona SCN^- :	114
Ponašanje iona SCN^- tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	115
Kloridni ion, Cl^-	116
Reakcije iona Cl^- :	116
Ponašanje iona Cl^- tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	116
Bromid, Br^-	117
Reakcije iona Br^- :	117
Ponašanje iona Br^- tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	117
Jodid, I^-	118
Reakcije iona I^- :	118
Ponašanje iona I^- tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	118
Razdvajanje i dokazivanje aniona IV skupine:	119
TALOŽENJE ANIONA V SKUPINE	123
Kloratni ion, ClO_3^-	124
Reakcije iona ClO_3^- :	124
Ponašanje iona ClO_3^- tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	124
Nitratni ion, NO_3^-	125
Reakcije iona NO_3^- :	125
Ponašanje iona NO_3^- tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	126
Nitritni ion, NO_2^-	126
Pojedinačne reakcije NO_2^- :	127
Ponašanje iona NO_2^- tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	127
Acetatni ion, CH_3COO^-	128
Reakcije iona CH_3COO^- :	128
Ponašanje iona CH_3COO^- tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	129
Bromatni ion, BrO_3^-	129
Reakcije iona BrO_3^- :	130
Ponašanje iona BrO_3^- tijekom odjeljivanja i dokazivanja:	130
Razdvajanje i dokazivanje aniona V skupine:	131
Literatura:	135

UVOD

Kvalitativna kemijska analiza obuhvaća sve analitičke metode kojima je moguće odrediti kemijski sastav nepoznate tvari. Klasična sustavna kvalitativna analiza obuhvaća metode razdvajanja i dokazivanja koje nam u konačnici daju odgovor na pitanje od kojih je kemijskih elemenata ili spojeva sastavljen neki uzorak. Za izvođenje kvalitativne kemijske analize koriste se različite tehnike rada koje se uglavnom razlikuju po količini supstancije koja se uzima za analizu. Tako razlikujemo:

- 1. Gramska metoda analize:** (stari naziv makro analiza) količina uzorka je od 0,1 do 10 g, volumen od 25 do 50 mL, koristi se posude većeg volumena, primjerice čaše od 50 do 100 mL, a talog se filtriranjem preko filter papira odvaja od tekućine.
- 2. Centigramska metoda analize:** (stari naziv semimikro analiza) količina uzorka je od 0,01 do 0,1 g, volumen otopine od 1 do 2 mL, koriste se kušalice i kivete a talog se centrifugiranjem odvaja od tekućine.
- 3. Miligramska metoda:** (stari naziv mikro) količina uzorka je od 0,001 do 0,01 g, volumen reakcijske otopine od 0,2 do 0,5 mL, dok se reakcije izvode na jažicama ili satnim stakalcima
- 4. Mikrogramska metoda:** (stari naziv ultramikro analiza), količina uzorka manja je od 0,0001 g i reakcije se prate pod mikroskopom.

U analitičkim laboratorijima najčešće se koristi centigramska metoda analize zbog brzine analize, male potrošnje reagensa i uzorka, što analizu čini jeftinijom. Reakcije se izvode manjom količinom uzorka i reagensa, odabirom osjetljive i selektivne reakcije. Za utvrđivanje prisutnosti nekog sastojka u ispitivanoj tvari obično se upotrebljava pojam dokazivanje, dok je u kvantitativnoj analizi u upotrebi pojam određivanje. Tvar koja se koristi za analizu, a koja mora predstavljati reprezentativni sastav nekog materijala, naziva se uzorak. Iako uzorci mogu biti u sva tri agregatna stanja najčešće se koriste tekući i kruti uzorci. Kvalitativna ispitivanja moguće je izvoditi na krutom uzorku (reakcije suhim putem) i u otopini (reakcije mokrim putem). Temeljitiya i sigurnija su ispitivanja u otopini, pa se u praktičnom radu najčešće i koriste, dok se reakcije na krutom uzorku koriste kao prethodna ispitivanja

ili kao pomoćne dokazne reakcije. Kvalitativna kemijska analiza otopine uzorka temelji se na :

- ionskim reakcijama
- ravnotežama kemijskih reakcija
- svojstvima spojeva nastalih reakcijama koja mogu biti

a) kemijska: topljivost, stabilnost, amfoternost, itd.

b) fizikalna: boja taloga i otopine, miris, kristalna struktura taloga, itd.

U ovim uputama za rad dana su uputstva za razdvajanje i dokazivanje kationa i aniona centigramskom metodom analize, (stari naziv semimikro metodom). Kationi su podijeljeni u šest analitičkih skupina. Razdvajanje kationa po skupinama postiže se zajedničkim taložnim reagensom koji taloži katione samo jedne skupine u obliku teško topljivog spoja. Ova razdvajanja temeljena su na različitoj topljivosti klorida, sulfida, hidroksida i fosfata ispitivanih kationa. Anioni su podijeljeni u pet skupina. Sistematika aniona, slično kao i kationa, temelji se na topljivosti soli acetata ili nitrata kalcija, barija, kadmija i srebra. Za uspješno izvođenje kvalitativne kemijske analize potrebno je ostvariti odgovarajuće uvjete rada, a to su: pH sredine, temperatura, koncentracija reagensa, te odabrati najpogodniju i najosjetljiviju dokaznu reakciju što je zbog male količine uzorka od posebnog značaja.

OPIS RADNOG MJESTA I TEHNIKE RADA U CENTIGRAMSKOJ KVALITATIVNOJ ANALIZI

Planiranje rada:

Prije početka svakog laboratorijskog rada potrebno je detaljno proučiti zadanu vježbu, mirno i bez žurbe napraviti i isplanirati sve potrebne radnje, shvatiti postupak rada, razumjeti kemijske reakcije na kojima se temelji analiza uzorka, jer se samo tako može točno i u kratkom vremenu napraviti zadana analiza. Planiranje je posebno važno i zbog toga što se neke radnje tijekom analize ne smiju prekidati, primjerice filtriranja i ispiranje taloga u gravimetriji, sušenje, žarenje i sl.

PRAVILA RADA U LABORATORIJU

Tijekom rada, u laboratoriju, studenti se trebaju pridržavati sljedećih pravila:

- prije početka rada posuđe mora biti oprano deterdžentom, isprano vodovodnom vodom i na kraju manjom količinom destilirane vode
- svoje radno mjesto student mora održavati čisto, reagens boce i zajedničke reagense držati čisto i uredno poredane po rednim brojevima

- uvođenje sumporovodika izvodi se pomoću Erlenmayerove tikvice i koljena za Kippov aparat, otvaranjem pipca na Kippovom aparatu koji se nalazi u digestoru. Nakon rada treba zatvoriti pipac na Kippovom aparatu kako plin ne bi izlazio
- plamenici kod upotrebe trebaju goriti oksidacijskim plamenom (plavim). Kada se ne koristi, pipac za plin mora biti zatvoren.
- Tijekom rada svaki student treba imati posebnu bilježnicu (dnevnik rada) gdje će zapisivati sve važne podatke o vježbi, odnosno analizi. Osnovni podatci koji trebaju biti zapisani su sljedeći:
 - na omotu bilježnice upisuje se ime i prezime studenta, te grupa kojoj pripada
 - prije zapisa o radu student upisuje program rada
 - naziv određivanja
 - načelo određivanja, odnosno jednadžbe kemijskih određivanja na kojima se temelji određivanje
 - podatke mjerenja i potrebne zabilješke vezane za izvođenje rada
 - računanje konačnih rezultata analize iz dobivenih podataka mjerenja (ako ima više mjerenja uzima se srednja vrijednost izmjerenih podataka, uz odbacivanje podataka koji imaju veliko odstupanje)
 - datum završetka vježbe odnosno određivanja
 - student može započeti novu vježbu tek kada mu je prethodna vježba ovjerena potpisom voditelja vježbi

Dnevnik rada treba voditi pažljivo, uredno, čitko, pisati kemijskom olovkom i ne kidati već pregledane, potpisom ovjerene stranice.

Urednost i čistoća:

Ovo su najbitnije značajke rada u kvalitativnoj i kvantitativnoj kemijskoj analizi. Kod centigramske analize, odnosno semimikro kvalitativne analize, radi se s malim količinama uzorka pa je sve operacije potrebno izvesti pažljivo i uredno kako bi dokazne reakcije bile jasne. Korišteno posuđe treba biti potpuno čisto i isprano destiliranom vodom. Posebno treba paziti na čistoću i ispravnost reagensa i pribora. Radni stol mora biti čist. Ako se stol onečisti kemikalijom treba ga odmah obrisati vlažnom krpom ili spužvom. Na kraju rada potrebno je pospremiti korištene reagense i vratiti ih na njihovo mjesto, obrisati stol, zatvoriti sve korištene pipce (voda, plin,

struja), vage ostaviti zakočene, neopterećene, a korištene utege vratiti u njihovu kutiju.

Kemikalije:

Sve kemikalije koje se koriste u kvalitativnoj kemijskoj analizi moraju imati visoku čistoću (stupanj čistoće pro analysi p.a.).

Uobičajene oznake za čistoću reagensa su:

Naziv	Oznaka	Opis
technicum	techn.	za tehničke svrhe
purum	pur.	čisto
purissimum	puriss.	posebno čisto
pro analysis	p.a.	za analitičke svrhe
supra purum	s.p.	

Kemikalije i otopine reagensa nalaze se na odgovarajućim policama i ormarima u laboratoriju. Svaka boca ima naljepnicu na kojoj piše broj stola na kojem se nalazi, redni broj boce, naziv i koncentracija reagensa. Nakon upotrebe reagensa boca se vraća na isto mjesto. Tijekom uzimanja reagensi se ne smiju onečistiti. Prije uzimanja potrebno je pažljivo pogledati natpis na naljepnici boce. Krute kemikalije stavljati na satno staklo ili posudicu za vaganje (prema svrsi) a tekuće u kušalicu, čašu, menzuru. Prilikom uzimanja reagensa iz boce, čep treba držati među prstima, a ako se zbog nekog razloga čep mora staviti na stol, obavezno ga treba staviti na čeonio dio. Nakon uzimanja bocu treba odmah zatvoriti, nikad ne otvarati dvije ili više boca istovremeno. Preostali, neiskorišteni dio kemikalije ne vraćati u bocu zbog mogućnosti zagađenja reagensa, već baciti u odvod uz ispiranje s dosta vode, odnosno u bocu za otpadne kemikalije.

Sigurnost u laboratoriju:

Tijekom rada u laboratoriju student mora misliti kako na vlastitu sigurnost tako i na sigurnost ostalih kolega. Stoga treba što pažljivije raditi i pridržavati se mjera opreza pri radu u laboratoriju. Prilikom rada s tekućinama, posebno tijekom zagrijavanja, mora se paziti da ne dođe do prskanja. Kemikalije nikad ne kušati ili mirisati prinoseći ih suviše blizu. Otrovne i nagrizajuće tvari ne pipetirati ustima već gumenim (staklenim) pumpicama, propipetama. Otparavanje tekućina iz kojih izlaze otrovne i nagrizajuće pare (jake kiseline, otopina amonijaka i sl.), kao i reakcije u kojima se razvijaju pare ili plinovi izvode se u digestoru.

U slučaju polijevanja kiselinom, lužinom ili nekom drugom nagrizajućom otopinom, najbolja prva pomoć je pranje s mnogo vode. Opekotine od kiseline ispiru se zasićenom otopinom natrijeva hidrogenkarbonata, NaHCO_3 , a opekotine od lužine

otopinom boratne kiseline, H_3BO_3 (trivodikov trioksoborat). Ista je prva pomoć i kod dodira kemikalija s očima.. Lužnate otopine na odjeći mogu se neutralizirati razrijeđenom otopinom kiseline a, suvišak kiseline otopinom amonijaka, čiji se višak može ukloniti sušenjem.

Čišćenje posuda:

Posuđe koje se upotrebljava tijekom rada mora biti potpuno čisto. Posuđe se pere vodom i deterdžentom koristeći četkicu. Najuspješnije je pranje vrućom vodom. Poslije pranja deterdžentom, posuđe treba dobro isprati vodovodnom vodom, a zatim dva do tri puta manjom količinom destilirane vode. Čista je ona posuda čija je unutrašnja stijenka prekrivena tankim, jednoličnim slojem vode, bez ijedne kapljice. Ukoliko ovo nije dovoljno koristi se jače sredstvo za čišćenje, a to je otopina kalijeva ili natrijeva dikromata u sumpornoj kiselini, odnosno kromsumporna kiselina. Njeno djelovanje znatno je jače ako se otopina zagrije na $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (u tom slučaju otopina je korozivna, stoga oprez u radu). Otopina djeluje oksidacijski i uklanja sve organske nečistoće. Najbolje je cijelu posudu uroniti u kromsumpornu kiselinu, ostaviti nekoliko minuta u kiselini, dobro isprati vodovodnom i destiliranom vodom, a potom kiselinu vratiti nazad u bocu. Svježja otopina kromsumporne kiseline je narančaste boje i koristi se dok ne pozeleni (stvaraju se Cr(III) kationi), odnosno kada više nema sposobnost oksidirati masnoću. U nekim slučajevima, kada je nečistoća čvrsto vezana za stijenku posude, primjerice talog u porculanskim lončićima poslije žarenja, čišćenje se obavlja otapanjem kiselinom. Ako se talog ne otopi u kiselinama, moguće ga je ukloniti taljenjem odgovarajućim sredstvom za taljenje. Poslije otapanja posudu isprati vodovodnom i destiliranom vodom.

Taloženje u kivetu s plinom sumporovodikom, H_2S

U kivetu stavi oko 1,0 mL otopine uzorka. Kapilarnu cijev priključi na Kippov aparat. Pipac otvori toliko da se mjehurići plina u boci ispiračici mogu brojati. Tek tada uroniti kapilarnu cjevčicu u otopinu. Nakon par sekundi cjevčica se izvadi iz otopine i zatvori dovod plina.

Slika 1. Taloženje u kivetu s H_2S **Taloženje u Erlenmayerovoj tikvici s plinom sumporovodikom pod tlakom**

Otopina se prenese u Erlenmayerovu tikvicu zatvorenu čepom kroz koji prolazi savinuta cjevčica (nastavak za Kippov aparat). Cijev se stavi na Kippov aparat. Otvari se dovod plina. Uz lagano mućkanje tikvice otopina se zasićuje, toliko dugo, dok se mjehurići plina ne prestanu razvijati. Dovod plina se zatvori i tek tada odvoji cjevčica od Kippova aparata. Ispitivanje na potpunost taloženja vrši se dodatkom kapi reagensa u bistru otopinu nakon centrifugiranja. Ukoliko je otopina oko dodane kapi bistra, taloženje je potpuno. Ako se oko dodane kapi reagensa stvara zamućenje, taloženje nije potpuno te treba dodati još taložnog reagensa do potpunog taloženja.

Slika 2. Kippov aparat**Slika 3. Taloženje u Erlenmayerovoj tikvici s H_2S** **Određivanje elemenata bojanjem plamena**

Neki elementi mogu se odrediti po boji plamena pomoću Bunsenovog plamenika. Za izvođenje ove analize potrebno je poznavati strukturu plamena (slika 4.). Nesvjetleći dio plamenika sastoji se od tri dijela.

- Prvi dio je unutarnji plavi konus (ADB) sastavljen od negorućeg plina.
- Drugi dio je svjetleći vrh (kod točke D) vidljiv samo kada je otvor za zrak slabo zatvoren.

- Treći dio je vanjski plašt (ACBD) gdje dolazi do potpunog izgaranja plina.

Glavni dijelovi plamena predloženi su na slici. Najniža temperatura je kod baze plamena (a) koja se koristi za određivanje hlapljivih supstancija koje boje plamen. Najtopliji dio plamena je zona za taljenje (b) koja se nalazi na dvije trećine visine plamena i jednako je udaljena od vanjskog i unutarnjeg dijela plašta plamena. Ovaj dio se koristi za ispitivanje supstancija koje je potrebno taliti i spajati s drugim elementima. Niža oksidirajuća zona (c) nalazi se na vanjskom rubu (b) najtoplijeg dijela plamena. Ovdje se vrše razne oksidacije supstancija koje su rastaljene primjerice u boraksu. Gornja oksidirajuća zona (d) sastoji se od nesvijetlećeg vrha plamena gdje dolazi veliki višak kisika. Zona (c) također se može koristiti za oksidaciju ukoliko nije potrebna vrlo visoka temperatura. Gornja reducirajuća zona (e) nalazi se na vrhu unutarnjeg plavog konusa plamena i bogata je užarenim ugljikom. Koristi se za redukciju kovinskih oksida. Donja reducirajuća zona (f) nalazi se s unutarnje strane plamenog plašta, odmah do plavog konusa, gdje se reducirajući plin miješa kisikom iz zraka i u odnosu na točku (e) zona je slabije redukcije. Hlapljive soli nekih elemenata unešene u nesvijetleći dio plamena daju karakteristično obojenje pa je na temelju boje plamena moguće izvršiti identifikaciju elementa, odnosno spoja.

Čišćenje platinske žice: Platinska žica mora biti čista. Čisti se umakanjem u koncentriranu otopinu klorovodične kiseline i žarenjem u zoni za taljenje (b). Kada više ne boji plamen, platinska žica je čista i može se koristiti za određivanje.

Postupak: Platinska žica umoči se u otopinu uzorka i zagrije na plamenu (donji dio oksidacijskog plamena), a zatim prenese u nesvijetleći dio plamena (gornji dio oksidacijskog plamena). Pojava karakterističnih boja pomaže pri identifikaciji nepoznate supstancije. Reakcija bojanja plamena može se izvesti umakanjem ruba filtrirne vrpce u otopinu uzorka i spaljivanjem vrpce na plamenu.

Slika 4. Zone plamena Bunsenova plamenika**Bacanje otpadnog materijala:**

Samo se tekućine smiju bacati u odvod i to uvijek uz ispiranje s dosta vode. Otopine koje djeluju korozivno kao što su kiseline i lužine nakon izlijevanja u odvod treba odmah isprati s dosta vode kako bi se razrijedile, u protivnom razarati će vodovodne cijevi. Čvrste materijale kao što su razbijeno staklo, papir i sl. bacati u kantu za otpatke, a ne u odvod.

SLIJEDNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE KATIONA

Kompletna analiza uzorka zahtijeva određivanje kvalitativnog i kvantitativnog sastava uzorka. Kruti uzorak treba prevesti u otopinu i odrediti sastav. Ne može se izravno, u izvornoj otopini, dokazati prisutnost različitih aniona ili kationa, bez prethodnog razdvajanja, jer prisutne vrste jedne drugima smetaju. S nekim reagensom može reagirati više kationa (aniona) na jednak ili sličan način, pa je teško ili nemoguće analizirati takav uzorak iz izvorne otopine bez prethodnog razdvajanja. Zato su kationi podijeljeni u manje skupine na temelju taloženja sa skupinskim taložnim reagensom koji katione izdvaja iz otopine u obliku teško topljivog taloga. Na ovaj način kationi su podijeljeni u šest skupina koje svaka za sebe obuhvaćaju manji broj kationa koji se mogu zajednički odjeliti taloženjem u skupine a potom unutar skupine svaki za sebe odjeliti i dokazati pomoću specifičnih reakcija. Također, anioni se dijele u skupine na temelju djelovanja skupinskog taložnog reagensa. Kationi skupinskog reagensa daju teško topljivu sol s pojedinom grupom aniona, tako da se anioni na taj način mogu podijeliti u pet skupina. Sistematika aniona, slično kao i kationa, temelji se na topljivosti soli acetata ili nitrata kalcija, barija, kadmija i srebra .

Tablica 1. Analitičke skupine kationa

Skupina	Kationi	Značajka skupine	Skupinski reagens	Zajednički ioni
I	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	talože se kao kloridi	klorovodična kiselina, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol L}^{-1}$	Cl^-
II	IIa skupina: Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}	sulfidi netopljivi u KOH	H_2S u kiselom mediju, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol L}^{-1}$	S^{2-}
II	IIb skupina: As(III) , As(V) , Sb(III) , Sb(V) , Sn^{2+} , Sn^{4+}	sulfidi topljivi u KOH:		
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ,	talože se kao hidroksidi	NH_4OH i NH_4Cl	OH^-
IV	Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}	talože se kao sulfidi	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$; (može i Na_2S)	S^{2-}
V	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}	talože se kao fosfati	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	PO_4^{3-}
VI	NH_4^+ , K^+ , Na^+	nema zajedničkog taložnog reagensa	nema reagensa	nema reagensa

TALOŽENJE KATIONA I. SKUPINE

Kationi I. skupine talože se u obliku teško topljivih klorida.

Zajednički reagens za taloženje kationa I skupine je razrijeđena klorovodična kiselina, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol L}^{-1}$.

Olovo, Pb

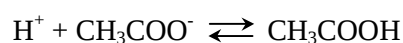
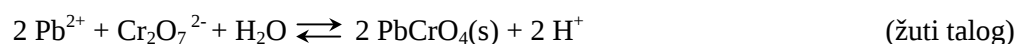
Olovo je element 14. skupine periodnog sustava elemenata, kovina sive boje. Najvažniji spojevi pripadaju stupnju oksidacije +2 i +4. U vodenim otopinama daje slabo hidratizirane Pb^{2+} ione.

Reakcije Pb^{2+} iona:

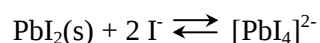
Kloridni ioni (Cl^-) iz razrijeđene otopine HCl talože bijeli kristalinični talog, PbCl_2 , topljiv u vrućoj vodi, iz koje se ohlađivanjem ponovo izlučuje u obliku bijelih sjajnih iglica, ali samo ako je otopina koncentrirana.



Kromatni i dikromatni ioni (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), iz otopine kalijeva kromata ili dikromata talože žuti talog, PbCrO_4 . Kako u reakciji nastaju H^+ ioni, taloženje se izvodi u octeno-kiseloj otopini. Prisutni acetatni ioni vežu se s H^+ ionima u slabo disociranu octenu kiselinu i tako omogućava potpunost taloženja tj. sprječava se pomicanje ravnoteže uljevo. Ako se taloženje provodi s K_2CrO_4 , u neutralnom ili slabo lužnatom mediju, dobiva se svjetlocrveni talog sastava $\text{PbCrO}_4 \times \text{PbO}$.



Jodidni ioni (I^-), iz otopine kalijeva jodida talože žuti talog, PbI_2 , koji se otapa u vrućoj vodi. Hlađenjem otopine ponovo se izlučuje kao zlatnožuti igličasti talog. Talog je topljiv u jakim lužinama, a u višku reagensa nastaje kompleksna sol koja se razrijeđenjem otopine ponovno taloži kao PbI_2 .



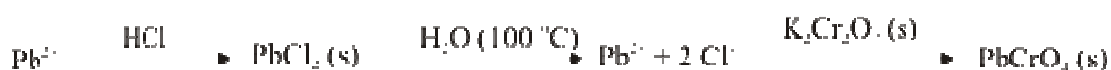
Difeniltiokarbazon (dtizon $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$; $w(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S})=0,005\%$), Otopina ditizona daje s Pb^{2+} ionima tamnocrvenu kompleksnu sol u neutralnim i amonijskim otopinama. Ukoliko su prisutni i drugi kovinski ioni primjerice Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} te Sb(III) kationi ometat će osnovnu reakciju pa se maskiraju

dodatkom kalijeva cijanida i otopine amonijaka. *Osjetljivost reakcije* je 0,1 µg olova u neutralnoj otopini, a granična koncentracija 1: 1 250 000

Postupak: Prenesi 1,0 mL neutralne otopine analita u kušalicu. Ukoliko su prisutni i drugi kovinski ioni dodaj kristaliće KCN i koncentrirane otopine amonijaka te 2-3 kapi ditizona. Protresi kušalicu i sačekaj 30 sekundi. Ukoliko su prisutni Pb^{2+} ioni zelena boja reagensa mijenjati će se u crvenu.

Ponašanje Pb^{2+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj 1-2 kapi otopine Pb^{2+} iona u kušalicu i 2 kapi klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol L}^{-1}$. Nastali talog odijeli. Talogu dodaj 4-5 kapi vode i zagrij do vrenja. Bistroj otopini dodaj kap otopine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, i kristaliće CH_3COONa . Nastaje žuti talog, PbCrO_4 , topljiv u NaOH . Zakiseljavanjem octenom kiselinom ponovno se izlučuje žuti talog PbCrO_4 .

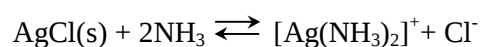


Srebro, Ag

Srebro je element 11. skupine periodnog sustava elemenata, kovina sivkastobijele boje. Najvažniji spojevi srebra pripadaju stupnju oksidacije +1. Otapa se u kiselinama s oksidacijskim djelovanjem dajući Ag^+ ione. Spojevi viših stupnjeva oksidacije +2 i +3 su malobrojni i nemaju praktičnu vrijednost.

Reakcije Ag^+ iona:

Kloridni ioni (Cl^-), dodatkom razrijeđene klorovodične kiseline, HCl , taloži se bijeli sirasti talog, AgCl , topljiv u amonijačnoj otopini uz nastajanje diamminsrebrovih(I) kationa, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.



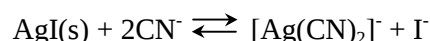
Zakiseljavanjem amonijačne otopine, ponovo se taloži, $\text{AgCl}(\text{s})$.



Kromatni i dikromatni ioni (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), iz otopine kalijeva kromata ili dikromata talože u neutralnoj otopini crvenosmeđe taloge, Ag_2CrO_4 , i $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, koji su topljivi u razrijeđenoj HNO_3 i otopini amonijaka.



Jodidni ioni (I^-), iz otopine kalijeva jodida talože žuti talog, AgI , topljiv u KCN i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ uz nastajanje odgovarajućih kompleksa.

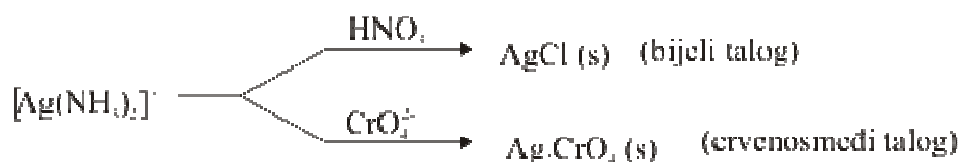


Dditizon ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$), otopina ditiona daje u neutralnoj otopini Ag^+ iona ljubičasti talog, koji u slabo kiseljoj otopini prelazi u žuti topljivi kompleks.

Postupak: Na filtrirni papir stavi kap analita i kap reagensa. Mrlju stavi iznad para koncentrirane HNO_3 . Pojava ljubičaste boje ukazuje na prisutnost Ag^+ iona. *Osjetljivost reakcije* je 0,1 μg srebra, a granična koncentracija 1: 1 250 000

Ponašanje Ag^+ iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj 1-2 kapi otopine Ag^+ iona u kušalicu, i 2 kapi klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol L}^{-1}$. Nastali talog odijeli. Talogu dodaj 3-4 kapi otopine amonijaka, $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, pri čemu se talog otapa. Otopinu razdijeli u dva dijela. Dio otopine zakiseli dušičnom kiselinom, $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol L}^{-1}$, do kisele reakcije (lakmus). Nastaje bijeli sirasti talog AgCl . Drugom dijelu otopine dodaj otopinu kalijeva kromata, $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 1 \text{ mol L}^{-1}$. Nastaje crvenosmeđi talog, Ag_2CrO_4 .



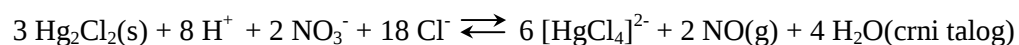
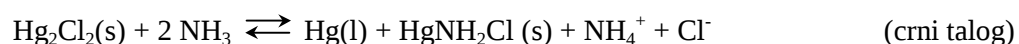
Živa, Hg

Živa je element 12. skupine periodnog sustava elemenata, kovina srebrnosive boje i pri sobnoj temperaturi je u tekućem agregacijskom stanju. Najvažniji spojevi

pripadaju stupnju oksidacije +1 i +2. **Živine pare su otrovne, te su potrebne mjere opreza.**

Reakcije Hg_2^{2+} iona:

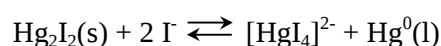
Kloridni ioni (Cl^-), iz razrijeđene otopine HCl talože bijeli kristalinični talog diživina(I) klorida, Hg_2Cl_2 , (kalomel). Talog je topljiv u zlatotopci, (zlatotopka, smjesa HCl i HNO_3 u odnosu 3:1). Dodatkom otopine amonijaka talog pocrni od izlučene elementarne žive, koja se fino raspršuje po prethodno nastalom bijelom talogu živina(II) amidoklorida, HgNH_2Cl , koji se također otapa u zlatotopci.



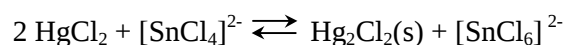
Kromatni ioni (CrO_4^{2-}), iz otopine kalijeva kromata talože smeđi amorfni talog, Hg_2CrO_4 , koji kuhanjem prelazi u crveni kristalinični talog.



Jodidni ioni (I^-), iz otopine kalijeva jodida talože žutozeleni talog diživin(I) jodid, Hg_2I_2 , topljiv u suvišku reagensa uz izlučivanje elementarne žive.



Otopina SnCl_2 dodana u suvišku stvara bijeli talog, Hg_2Cl_2 , koji stajanjem pocrni jer se izlučuje elementarna živa. To je unutarnji redoks-proces, Hg_2^{2+} ioni su reducenski i oksidansi. Hg_2Cl_2 prelazi u živine(II) katione i elementarnu živu, dakle ista tvar je oksidacijsko i redukcijsko sredstvo. Takav proces naziva se disproporcioniranje.

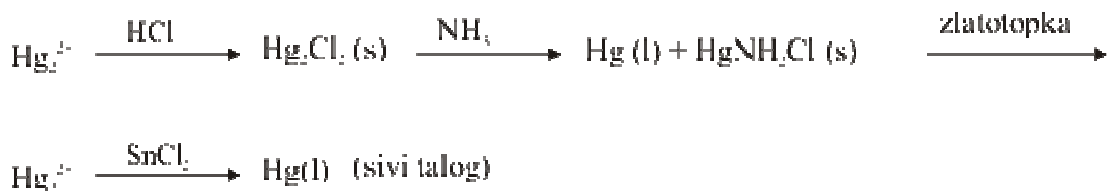


1,5-difenilkarbazon ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$), alkoholna otopina 1,5-difenilkarbazona daje s Hg_2^{2+} ionima plavoljubičastu kompleksnu sol u dušično-kiselom mediju. Osjetljivost reakcije ovisi o pH medija i raste porastom kiselosti. *Osjetljivost reakcije* je $1 \mu\text{g}$ žive, a granična koncentracija 1: 50 000

Postupak: Stavi 1 mL neutralne ili slabo kisele otopine analita na filtrirni papir, dodaj kap dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol L}^{-1}$ i kap reagensa. Pojava plavoljubičastog obojenja ukazuje na prisutnost Hg_2^{2+} iona.

Ponašanje Hg_2^{2+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj 1-2 kapi otopine Hg_2^{2+} iona u kušalicu, i 2 kapi klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol L}^{-1}$. Nastali talog odijeli. Talogu dodaj 3-4 kapi otopine amonijaka, $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 3 \text{ mol L}^{-1}$. Talog pocrni. Talog otopi u zlatotopci i zakuhaj u porcelanskom lončiću skoro do suha (uklanja se Cl_2). Razrijedi s par kapi vode i otopini dodaj 1-2 kapi otopine SnCl_2 , $c(\text{SnCl}_2) = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Pojava sivog taloga ukazuje na prisutnost dižvivinih(I) kationa.



Razdvajanje i dokazivanje kationa I. skupine:

Manju količinu uzorka dodaj u kušalicu. Dodaj skupinski taložni reagens, HCl , $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol L}^{-1}$, do potpunog taloženja (1). Nastali talog centrifugiranjem odvoji i dalje analiziraj na prisutnost kationa I skupine. Talog isperi s 10-tak kapi razrijeđene otopine klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol L}^{-1}$ (2). Centrifugiraj i odbaci otopinu iznad taloga. Talog dalje analiziraj na prisutnost kationa I skupine. Katione I skupine moguće je razdvojiti na temelju različitih fizičko-kemijskih svojstava istaloženih klorida:

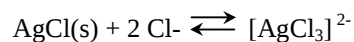
Postupak 1: Talogu dodaj nekoliko kapi vode i zakuhaj. Odvoji talog od centrifugata (3). Centrifugatu dodaj nekoliko kapi otopine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, i kristaliće natrijeva acetata. Žuti talog dokazuje **OLOVO**.

Postupak 2: Centrifugat iz postupka 1 zakiseli dušičnom kiselinom, $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol L}^{-1}$ (4). Bijeli sirasti talog dokazuje prisutnost **SREBRA**.

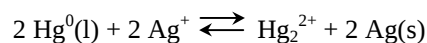
Postupak 2: Talogu iz postupka 1 dodaj nekoliko kapi koncentrirane otopine amonijaka (5). Ako talog pocrni prisutna je **ŽIVA**.

Napomene:

1. Kod dodatka klorovodične kiseline kao taložnog reagensa za I. skupinu kationa potrebno je reagens dodati do potpunog taloženja tj. dok se talog više ne stvara. Veliki višak HCl uzrokuje otapanje nastalog taloga:



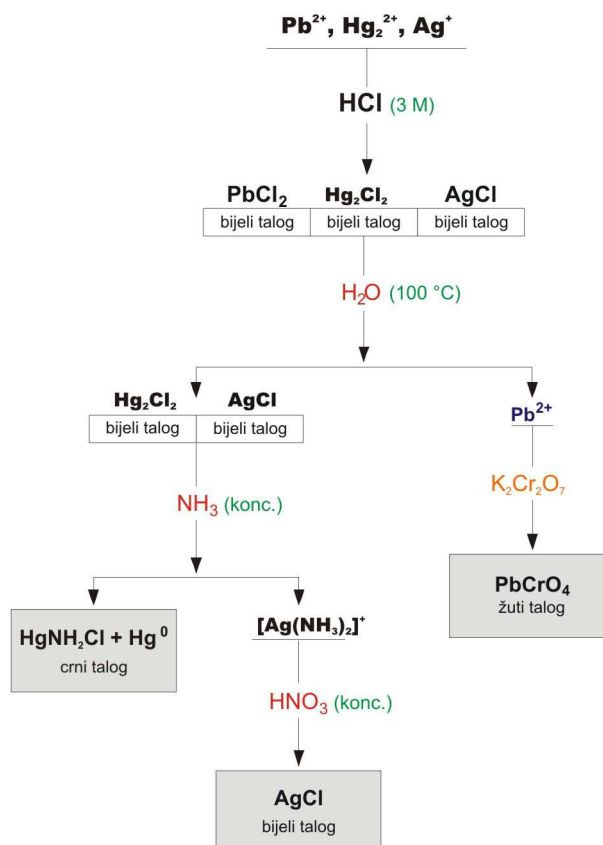
2. Olovo(II) kloridu smanjuje se topljivost kod ispiranja vodom, ako mu se doda HCl, zbog efekta zajedničkog iona.
3. Talog PbCl_2 , otapa se u vrućoj vodi, ukoliko se otopina stajanjem ohladi, talog će se ponovo istaložiti.
4. Ukoliko je u uzorku manja količina srebra i u odnosu na nju veću količina žive može doći do reakcije između Ag^+ iona i Hg



tada u centrifugatu nakon dodatka otopine amonijaka nije moguće dokazati Ag^+ ione. Da bi uzorak ispitali na prisutnost srebra, treba na talog, zaostao otapanjem Pb^{2+} iona, djelovati zlatotopkom, zakuhati da se ukloni klor i razrijediti s 5-6 kapi vode. Ukoliko se pojavi talog, izvrši centrifugiranje. Bijeli talog ukazuje na prisutnost srebra, a u centrifugatu je moguće dokazati Hg_2^{2+} ione dodatkom 1-2 kapi otopine SnCl_2 , kada pojava bijelog svilenkastog taloga ukazuje na prisutnost Hg_2^{2+} iona.

5. Nakon otapanja taloga AgCl dodatkom otopine amonijaka, Ag^+ ioni će se ponovo istaložiti kao AgCl samo ukoliko je otopina dovoljno kisela što se provjerava lakmus papirom.

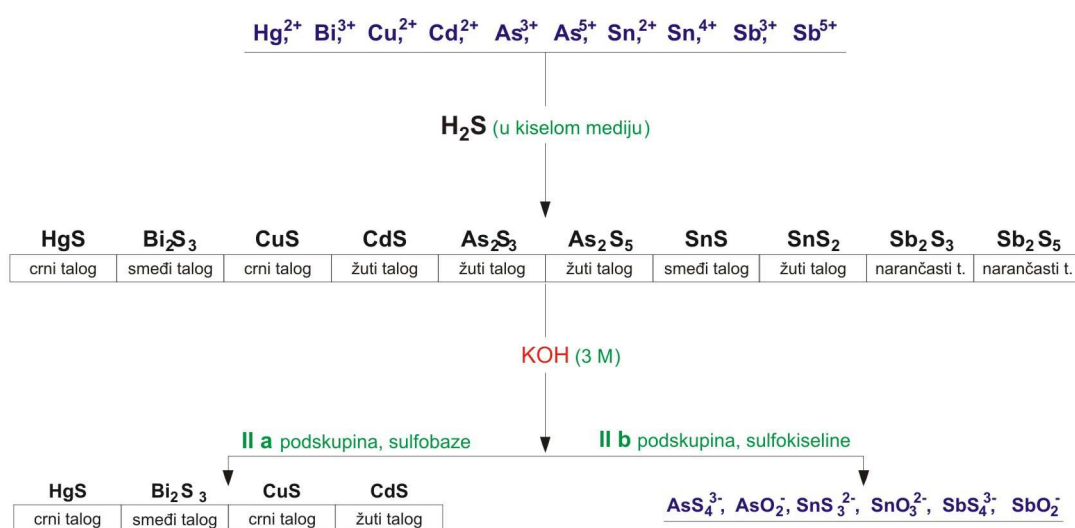
SUSTAVNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE I. SKUPINE KATIONA



TALOŽENJE KATIONA II. SKUPINE

Kationi II. skupine talože se u obliku teško topljivih sulfida. Zajednički reagens su sulfidni ioni, S^{2-} , iz topljivih sulfida, sumporovodika, H_2S , te tioacetamida, CH_3CSNH_2 , u klorovodično-kiselom mediju, $c(HCl) = 0,300 \text{ mol L}^{-1}$. Kationi druge skupine podijeljeni su u dvije podskupine: II. a i II. b, koje se odvajaju dodatkom jake lužine, KOH , u kojoj su topljivi sulfidi II. b podskupine.

SUSTAVNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE II. SKUPINE KATIONA NA PODSKUPINE

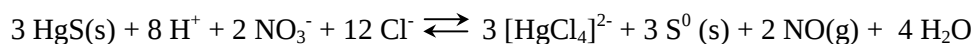
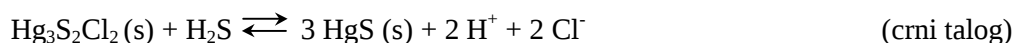
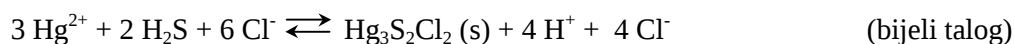


Živa, Hg

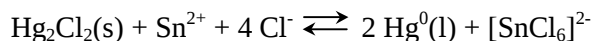
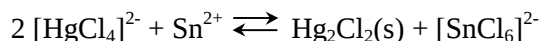
Živa je element 12. skupine periodnog sustava elemenata, kovina srebrnosive boje koja je pri sobnoj temperaturi u tekućem agregatnom stanju. Najvažniji spojevi pripadaju stupnju oksidacije +1 i +2. **Živine pare su otrovne te su potrebne mjere opreza.**

Reakcije Hg^{2+} iona:

Sulfidni ioni (S^{2-}), iz sumporovodika i topljivih sulfida talože u kiseloj i lužnatoj sredini crni talog, HgS . U klorovodično-kiseloj otopini može se najprije izlučiti bijeli talog, $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, ($2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$) koji daljnjim dodatkom reagensa prelazi preko žutog, narančastog do crnog HgS . Talog je topljiv u zlatotopci.



Redukcijska sredstva (otopina SnCl_2 ili Cu) izlučuju bijeli talog, Hg_2Cl_2 , koji u suvišku reagensa prelazi u elementarnu živu, a pri tome talog posivi. Redukcija ide u dva koraka. Praktički svako redukcijsko sredstvo koje može reducirati Hg^{2+} do Hg_2^{2+} iona, može reducirati i Hg_2^{2+} ione do elementarne žive. Dodatkom SnCl_2 u otopinu živina(II) klorida nastaje diživin(I) klorid, ako je HgCl_2 u višku. Dodatkom reagensa u višku, redukcija ide do elementarne žive.



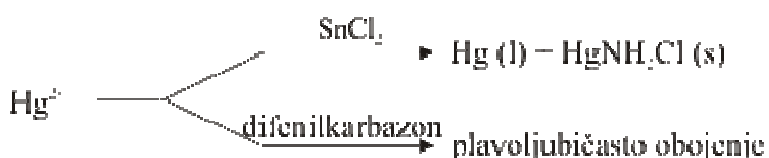
1,5-difenilkarbazon ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$), otopina 1,5-difenilkarbazon daje s Hg^{2+} ionima plavoljubičastu kompleksnu sol u dušično-kiselom mediju. Osjetljivost reakcije ovisi o pH otopine i raste porastom kiselosti. Najbolja osjetljivost i selektivnost reakcije postiže se u dušično-kiselom mediju, $c(\text{HNO}_3) = 0,200 \text{ mol L}^{-1}$.

Osjetljivost reakcije je $1,0 \mu\text{g}$ žive, a granična koncentracija 1:50 000

Postupak: Stavi 1 kap test otopine i kap dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 0,200 \text{ mol L}^{-1}$, na filtrirni papir. Pojava ljubičastog ili plavoljubičastog obojenja ukazuje na prisutnost Hg^{2+} iona.

Ponašanje Hg^{2+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj 2-3 kapi otopine Hg^{2+} iona u kušalicu, kap klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Uvodi H_2S . Talog centrifugiraj i odijeli od centrifugata. Talogu dodaj 3-4 kapi zlatotopke i zagrij nekoliko minuta na vodenoj kupelji (uklanjanje Cl_2). Preostalu otopinu ohladi i podjeli u dva dijela. Jednom dijelu dodaj 1-2 kapi vode i kap otopine SnCl_2 , $c(\text{SnCl}_2) = 0,250 \text{ mol L}^{-1}$. Nastaje bijeli svilenkasti talog, Hg_2Cl_2 , koji duljim stajanjem potamni (Hg^0). Drugom dijelu otopine dodaj 2 kapi otopine difenilkarbazona, pojava plavoljubičastog obojenja ukazuje na prisutnost Hg^{2+} iona.

**Bizmut, Bi**

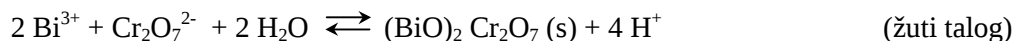
Bizmut je element 15. skupine periodnog sustava elemenata, kovina crvenkaste boje. Poznat je u spojevima stupnja oksidacije +3 i +5. U vodenoj otopini soli bizmutovih(III) kationa hidroliziraju, pri čemu nastaje bizmutil ioni (BiO^+). Bi(V) kationi poznati su samo u čvrstim spojevima.

Reakcije Bi^{3+} iona:

Sulfidni ioni (S^{2-}), iz sumporovodika i topljivih sulfida talože u neutralnoj, lužnatoj i kiseloj otopini smeđi bizmutov(III) sulfid, Bi_2S_3 . Talog je topljiv u razrijeđenoj, vrućoj dušičnoj kiselini, $c(\text{HNO}_3) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, i vrućoj koncentriranoj klorovodičnoj kiselini. Zbog lužnatih svojstava, praktički se ne otapa u otopini sulfida i polisulfida, kao primjerice odgovarajući sulfidi arsena i antimona.



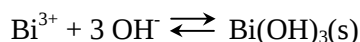
Dikromatni ioni ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), iz kalijeva dikromata talože žuti talog, bizmutil dikromata, $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Talog je topljiv u jakim kiselinama.



Za potpuno taloženje u kiselim otopinama treba dodati natrijev acetat, (pufer), koji veže nastale oksonijeve ione, H^+ ione.



Otopina natrijeva trihidroksostanata(II), $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_3]$, svježe pripravljena, izlučuje elementarni bizmut, smeđe boje. Ovom reakcijom bizmut se može dokazati uz olovo.



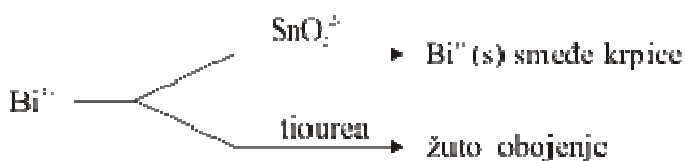
Tiourea, NH_2CSNH_2 , ($w(\text{NH}_2\text{CSNH}_2) = 10\%$) vodena otopina tiouree daje s Bi^{3+} ionima intenzivno žuto obojenje, u dušično-kiseloj otopini.

Osjetljivost reakcije je $6 \mu\text{g}$ bizmuta, a granična koncentracija 1: 30 000

Postupak: Na filtrirni papir stavi 1 kap analita i kap razrijeđene otopine HNO_3 . Pojava intenzivno žutog obojenja ukazuje na prisutnost bizmuta.

Ponašanje Bi^{3+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj 2-3 kapi otopine Bi^{3+} iona u kušalicu. Otopinu neutraliziraj dodatkom otopine amonijaka (indikator metiloranž). Dodaj klorovodičnu kiselinu u suvišku (indikator crven), $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Uvodi H_2S . Nastali talog odvoji centrifugiranjem. Tekućinu odbaci i talog isperi s 2-3 kapi vode, a potom s 4-5 kapi dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, i zagrijavaj. Otopinu ohladi, dodaj otopine amonijaka do lužnate reakcije (indikator). Centrifugiraj i odbaci tekućinu. Talogu dodaj 1-2 kapi svježe pripravljene otopine natrijeva trihidroksostanata(II). Izlučuje se elementarni bizmut što se očituje nastankom smeđih krpica.



Bakar, Cu

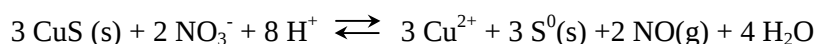
Bakar je element 11 skupine periodnog sustava elemenata, kovina crvene boje. Pravi spojeve stupnja oksidacije +1, +2 i +3. U vodenim otopinama stabilni su samo bakrovi(II) spojevi. Bakrovi(I) spojevi u vodenim otopinama mogu postojati samo u obliku čvrstih, u vodi netopljivih tvari, ili u obliku kompleksnih spojeva. Topljivi bakrovi(I) spojevi u vodi se odmah disproportioniraju na bakrove(II) spojeve i elementarni bakar:



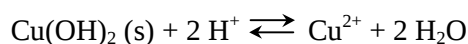
Bakrovi(III) spojevi mogu postojati samo u obliku nekih kompleksa.

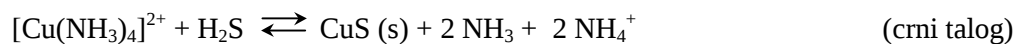
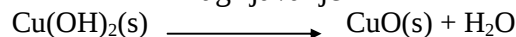
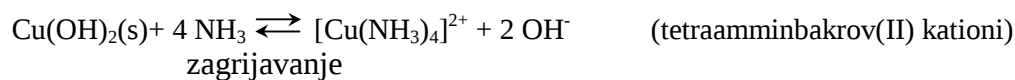
Reakcije Cu^{2+} iona:

Sulfidni ioni (S^{2-}), iz sumporovodika i topljivih sulfida talože u slabo kiselim, neutralnim i lužnatim otopinama crni talog, CuS. Talog se otapa u vrućoj dušičnoj kiselini, $c(\text{HNO}_3) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$.

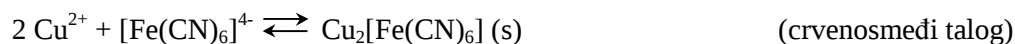


Hidroksidni ioni (OH), jake lužine, KOH ili NaOH, talože modri bakrov(II) hidroksid, Cu(OH)_2 . Kuhanjem se talog razgrađuje i prelazi u crni bakrov(II) oksid, CuO. Talog ima izražena lužnata svojstva pa se lako otapa u kiselinama dajući bakrove(II) spojeve, a sam djelomično reagira s viškom koncentrirane lužine. Lako se otapa u amonijačnoj otopini uz nastajanje intenzivno modrog kompleksa, tetraamminbakrova(II) kationa. Zagrijavanjem ove otopine uklanja se NH_3 i taloži crni talog, CuO. Iz amonijačne otopine dodatkom sumporovodika taloži se crni talog, CuS.

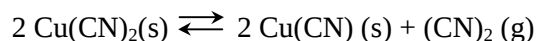
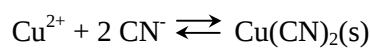




Otopina kalij heksacijanoferata(II), $\{\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]\}$ taloži u neutralnim i slabo kiselim otopinama crvenosmeđi talog bakrova heksacijanoferata(II), $\text{Cu}_2[\text{Fe(CN)}_6]$



Cijanidni ioni (CN^-), iz kalijeva cijanida talože zelenožuti talog, CuCN_2 , koji nastaje ako se otopini bakrova(II) kationa doda otopina cijanida. Grijanjem, talog bakrova(II) cijanida prelazi u bijeli bakrov(I) cijanid i dicijan. Talog je topljiv u suvišku reagensa pri čemu nastaje stabilan kompleks $[\text{Cu(CN)}_4]^{3-}$. Nastali kompleks je veoma stabilan, tako uvođenjem H_2S u otopinu tricijanokupratnih(I) iona, neće se istaložiti crni talog, CuS . Ovom reakcijom odjeljuju se Cu^{2+} od Cd^{2+} iona.



α -benzoin-oksim (kupron) ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$), $w(\text{kupron}) = 5\%$, alkoholna otopina ovog reagensa daje s Cu^{2+} ionima zeleno obojenje, ukoliko se nastali spoj izloži parama NH_3 .

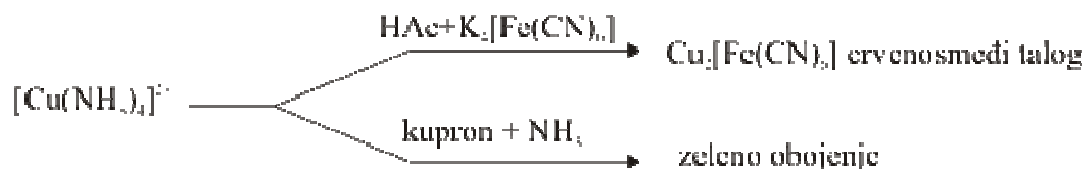
Osjetljivost reakcije je 0,1 μg bakra, a granična koncentracija 1: 500 000

Postupak: 1 kap slabo kisele otopine analita stavi na filtrirni papir, dodaj kap reagensa i postavi iznad para NH_3 . Pojava zelenog obojenja ukazuje na prisutnost bakra.

Ponašanje Cu^{2+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj 1-2 kapi otopine Cu^{2+} iona u kušalicu, neutraliziraj otopinu dodatkom otopine amonijaka (indikator metiloranž). Dodaj klorovodične kiseline u suvišku (metiloranž pocrveni), $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Uvodi H_2S . Nastali talog odvoji centrifugiranjem. Tekućinu odbaci i talog operi s 2-3 kapi vode, a potom s 4-5 kapi dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 3,00 \text{ mol L}^{-1}$, i zagrijavaj. Otopinu ohladi, dodaj koncentrirane otopine

amonijaka do neutralne reakcije. Nastaje tamnomodro obojenje. Kap otopine stavi u kušalicu, dodaj kap $K_4[Fe(CN)_6]$. Nastaje crvenosmeđi talog.

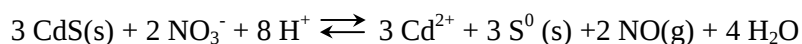


Kadmij, Cd

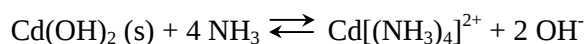
Kadmij je element 12. skupine periodnog sustava elemenata, kovina sivosrebrne boje. Najveći broj spojeva kadmija pripada stupnju oksidacije +2, iako može praviti i spojeve stupnja oksidacije +1.

Reakcije Cd^{2+} iona:

Sulfidni ioni (S^{2-}), iz sumporovodika i topljivih sulfida talože u neutralnim, slabo kiselim i lužnatim otopinama žuti talog, CdS . Talog je topljiv u klorovodičnoj i dušičnoj kiselini, uz izlučivanje sumpora.



Otopina NH_3 , taloži bijeli talog, $Cd(OH)_2$, koji se otapa u suvišku reagensa dajući tetraamminkadmijeve(II) katione.



Iz amonijačne otopine taloži se sa sumporovodikom žuti talog, CdS



Ditizon, ($C_{13}H_{12}N_4S$), daje s Cd^{2+} ionima ljubičasti talog ili obojenje (čak i ukoliko su prisutni Cu^{2+} , Pb^{2+} i Hg^{2+} ioni) u lužnatom mediju $pH = 10-12$.

Osjetljivost reakcije je 0,8 μg kadmija, a granična koncentracija 1: 60 000

Postupak: Na filtrirni papir stavi kap analita, dodaj kap reagensa te mrlju izloži amonijakalnim parama. Ukoliko su prisutni Cd^{2+} ioni nastati će ljubičasto obojenje.

Ponašanje Cd^{2+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj 1-2 kapi otopine Cd^{2+} iona u kušalicu, neutraliziraj otopinu dodatkom otopine amonijaka (indikator metiloranž). Dodaj klorovodične kiseline u suvišku (indikator crven), $c(\text{HCl}) = 3,00 \text{ mol L}^{-1}$. Uvodi H_2S . Nastali talog odvoji centrifugiranjem. Talog otopi u dušičnoj kiselini, $c(\text{HNO}_3) = 3,00 \text{ mol L}^{-1}$. U ohlađenu otopinu dodaj otopine amonijak. Otopini dodaj KCN i uvodi sumporovodik, nastaje žuti talog CdS.



Razdvajanje i dokazivanje kationa II. skupine:

Manju količinu izvorne otopine uzorka II. skupine kationa dodaj u kušalicu. Otopini dodaj klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 0,600 \text{ mol L}^{-1}$, i lagano zagrij, toliko da se kušalica može držati rukom. Otopinu prebaci u Erlenmayer tikvicu s koljenom za Kippov aparat i uvodi H_2S , 2-3 minute, uz stalno miješanje Erlenmayerove tikvice. Nakon toga dodaj još destilirane vode (razrijedi ukupni volumen za oko polovinu), koncentracija klorovodične kiseline smanjuje se na približno $0,300 \text{ mol L}^{-1}$. Ponovo uvodi H_2S do potpunog taloženja. Centrifugiraj i odijeli centrifugat od taloga. Talog isperi H_2S vodom i ponovo centrifugiraj. Ispranom talogu dodaj kalijev hidroksid, $c(\text{KOH}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, miješaj i zagrij na vodenoj kupelji 3 minute. Centrifugiraj i odijeli talog od centrifugata. Talog sadrži sulfide kationa II. a podskupine, a centrifugat otopljene kompleksne ione II. b podskupine.

Napomene:

Taloženje sulfida II. skupine odvija se u dva stupnja. Sumporovodik se prvo uvodi u vruću otopinu koja je $0,600 \text{ mol L}^{-1}$, obzirom na HCl , a potom se ta otopina razrijeđuje na koncentraciju klorovodične kiseline $0,300 \text{ mol L}^{-1}$. U vrućoj i kiselijoj otopini H^+ iona, talože se sulfidi arsena, žive i bakra, dok je za taloženje drugih sulfida ove skupine (olova i kadmija) potrebna veća koncentracija H^+ iona.

Razdvajanje i dokazivanje kationa II. a skupine:

Postupak 1: Talogu nakon obrade i otapanja II. b skupine dodaj nekoliko kapi dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 3,00 \text{ mol L}^{-1}$ (1). Zagrij na vodenoj kupelji 2-3 minute uz miješanje i centrifugiraj. Ukoliko je zaostao talog, isti analiziraj na prisutnost žive, a ako taloga nema nije potrebno. Talog može biti crn od HgS ili bijel od $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$ (2) Centrifugat spremi za dokazivanje ostalih kationa IIa skupine. Talog otopi u zlatotopci ($\text{HNO}_3:\text{HCl}1:3$) (3), dodaj par kapi vode i kuhaj na vodenoj kupelji 2 minute (4). Ohladi i dodaj otopinu SnCl_2 , $c(\text{SnCl}_2) = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$. Pojava bijelog svilenkastog taloga, Hg_2Cl_2 , ili sivog od smijese Hg(l) i Hg_2Cl_2 , ukazuje na prisutnost **ŽIVE**.

Postupak 2: Centrifugat iza postupka 1, zaluži dodatkom koncentrirane otopine amonijaka. Otopinu amonijaka dodaj kap po kap uz provjeru lužnatosti indikator papirom. Pojava bijelog taloga ukazuje na prisutnost Bi^{3+} iona, ako nema taloga ovi kationi nisu prisutni. Centrifugiraj i centrifugat spremi za daljnju analizu, a u talogu dokazuj prisutnost Bi^{3+} iona. Nastali bijeli talog isperi vodom i opranom talogu dodaj svježe pripremljenu otopinu natrijeva stanata (5). Ukoliko talog odmah posmeđi (6) znači da se izlučio elementarni **BIZMUT**.

Postupak 3: Amonijačni centrifugat nakon taloženja Bi^{3+} iona, analizira se na prisutnost Cu^{2+} i Cd^{2+} iona. Ukoliko je centrifugat modro obojen prisutni su bakrovi(II) kationi (7). Centrifugat podijeli u dva dijela i analiziraj. Jedan dio zakiseli octenom kiselinom i dodaj par kapi otopine $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0,250 \text{ mol L}^{-1}$. Pojava crvenosmeđeg taloga ili obojenja dokazuje prisutnost **BAKRA**.

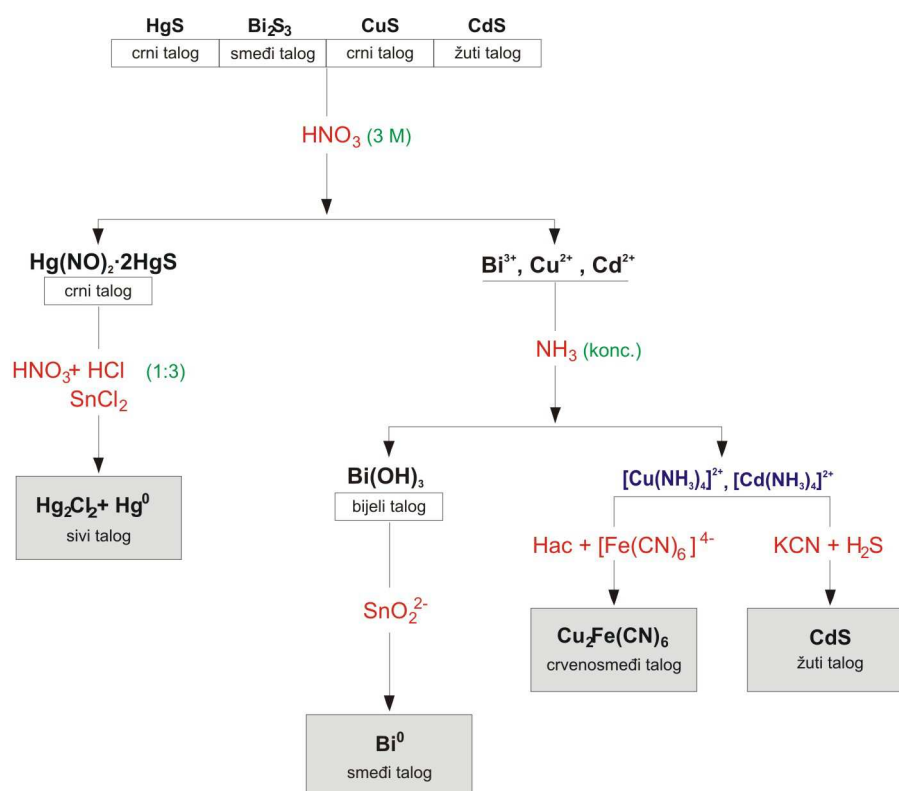
Postupak 4: Drugi dio centrifugata analiziraj na prisutnost Cd^{2+} iona. Ukoliko je otopina obojena modro Cu^{2+} ioni maskiraju se dodatkom KCN do obezbojenja otopine (8). Uvodi H_2S . Pojava žutog taloga pokazuje prisutnost **KADMIJA** (9).

Napomene

1. CuS , Bi_2S_3 , CdS i ostali sulfidi otapaju se oksidacijom sulfidnih iona s NO_3^- ionima u kiseloj otopini do elementarnog sumpora
2. Djelovanjem dušične kiseline na talog živina(II) sulfida može nastati bijeli talog, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$. Prema tome, ukoliko talog nije crne boje ne znači da živa nije prisutna.
3. Zlatotopka otapa HgS na dva načina: oksidacijom sulfidnih iona do elementarnog sumpora i nastajanjem kompleksa $[\text{HgCl}_4]^{2-}$. Zlatotopka je smjesa tri dijela koncentrirane klorovodične kiseline i jednog dijela koncentrirane dušične kiseline. Eventualno zaostali talog nakon dodatka zlatotopke može potjecati od elementarnog sumpora.

4. Zlatotopka oslobađa klor koji se mora ukloniti, jer bi inače oksidirao kositar(II) do kositra(IV), a samo kositar(II) kationi daju karakterističnu reakciju sa živinim(II) kloridom.
5. Priprava reagensa tj. otopine K_2SnO_2 , u otopinu kositar(II) klorida dodaje se kap po kap otopina kalijeva hidroksida, $c(KOH) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, sve dok se želatinozni talog kositar(II) hidroksida dodatkom prve kapi lužine ne otopi.
6. Pojava smeđeg obojenja nije dokaz prisutnosti bizmutovih(III) kationa. $Bi(OH)_3$ se reducira do elementarnog bizmuta koji je smeđe boje (smeđe krpice)
7. Plava boja je dokaz prisutnosti bakrovih(II) kationa. Ako je u otopini prisutna manja količina bakrova(II) kationa može se dokazati kupronom ili dodatkom otopine $K_4[Fe(CN)_6]$.
8. Otopina kalijeva cijanida dodaje se kako bi nastali mnogo stabilniji kompleksni kationi $[Cu(CN)_3]^{2-}$ od $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ koji ometa dokazivanje Cd^{2+} iona. Ako u otopini nema Cu^{2+} iona dodavanje kalijeva cijanida nije potrebno.
9. Ako nastane crni talog znači da otpina sadrži ione čiji sulfidi su crne boje. Test na Cd^{2+} ione u ovom talogu crne boje radi se na sljedeći način: talog isperi vodom, centrifugiraj i odbaci centrifugat. Talogu dodaj 10-tak kapi sumporne kiseline, $c(H_2SO_4) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, centrifugiraj i talog odbaci. Centrifugat neutraliziraj otopinom amonijaka (lakmus). Zakiseli octenom kiselinom, $c(HAc) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, i uvodi sumporovodik. Nastanak žutog taloga ukazuje na prisutnost Cd^{2+} iona.

SUSTAVNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE II A SKUPINE KATIONA

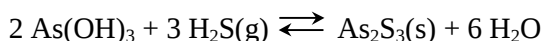
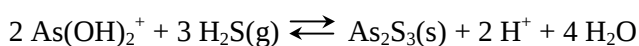
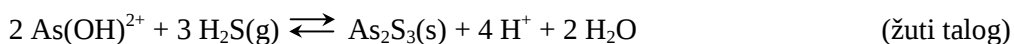


Arsen, As

Arsen je element 15 skupine periodnog sustava elemenata, kristalna, krta polukovina sive boje. Arsen i njegovi spojevi jaki su otrovi. Najvažniji spojevi pripadaju stupnju oksidacije (V), gdje ima isključivo kisela svojstva. U stupnju oksidacije (III) je amfoteran. Nema nikakvih izravnih dokaza za postojanje As^{3+} iona. U slabo kiselim otopinama nalazi se kao sol arsenasta kiseline, H_2AsO_3^- i HAsO_3^{2-} (arsenasta kiselina, soli: dihidrogenarseniti, hidrogenarseniti i arseniti). U neutralnim i lužnatim otopinama nalazi se kao AsO_3^{2-} , u jako kiselim otopinama kao $\text{As}(\text{OH})_2^+$, a u jako lužnatim otopinama kao $\text{As}(\text{OH})^{2+}$. **Pazi svi spojevi arsena su otrovni!**

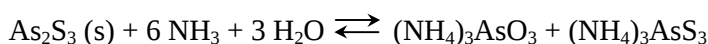
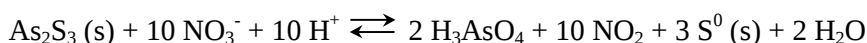
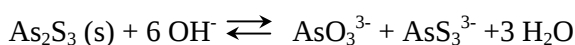
Reakcije As(III) kationa:

Sulfidni ioni (S^{2-}), iz sumporovodika i topljivih sulfida talože u klorovodično-kiselim otopinama žuti pahuljasti talog, As_2S_3 . U neutralnim i lužnatim otopinama ne taloži sulfid, jer se u otopinama nalazi kao AsO_2^- ili AsO_3^{3-} .

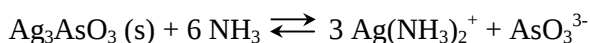
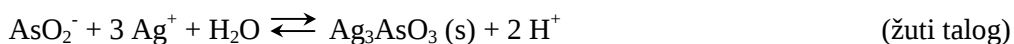


Talog je topljiv u amonijevu monosulfidu i polisulfidu, pri čemu nastaje tioarsenat.

Talog je topljiv u NaOH te otopini amonijaka.



Srebrovi(I) ioni (AgNO_3), iz srebrova nitrata talože u neutralnim otopinama žuti talog, Ag_3AsO_3 , topljiv u dušičnoj kiselini i otopini amonijaka.



Postupak: U kušalicu stavi par kapi dušično-kisele otopine analita, dodaj otopinu srebrova nitrata i lagano uz stijenke kušalice dokapaj 1-2 kap koncentrirane otopine amonijaka. Na dodirnim mjestima javlja se žuti prsten od Ag_3AsO_3 .

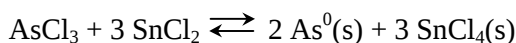
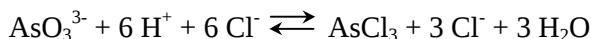
Ditizon ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$), arsenovi(III) kationi u reakciji s otopinom ditizonom daju žuto obojenje.

Postupak: Na filtrirni papir stavi kap otopine analita i kap otopine reagensa. Nastanak žutog obojenja ukazuje na prisutnost As^{3+} iona.

Bettendorffov test: Otopina SnCl_2 u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini vrlo je osjetljiv test za dokazivanje arsena. Ukoliko se test izvodi u kiseljoj otopini arsenova sulfida samo će Hg^{2+} ioni interferirati.

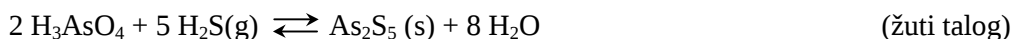
Osjetljivost reakcije je 1,0 μg arsena, a granica detekcije 1:50 000.

Postupak: Dodaj par kapi otopine analita u kušalicu, 1-2 kapi koncentrirane otopine amonijaka i promiješaj. Dodaj 2 kapi otopine vodikova peroksida, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 20\%$, i 2 kapi otopine magnezijeva klorida, $w(\text{MgCl}_2) = 10\%$. Lagano zagrij do pojave para. Otopini dodaj 1-2 kapi otopine SnCl_2 u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini i polako zagrij. Pojava smeđeg ili crnog taloga, odnosno obojenja ukazuje na prisutnost As^{3+} iona.



Reakcije As(V) kationa:

Sulfidni ioni (S^{2-}), iz sumporovodika i topljivih sulfida talože iz jako kiselih otopina arsenske kiseline žuti talog As_2S_5



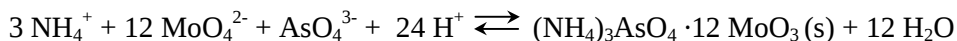
As_2S_5 je topljiv u amonijevu sulfidu i amonijevu polisulfidu, zakiseljavanjem otopine ponovo se taloži arsenov(V) sulfid. Lako se otapa u otopinama jakih lužina.



Srebrovi(I) ioni (AgNO_3), iz srebrova nitrata talože iz neutralnih otopina arsenata čokoladno smeđi talog, Ag_3AsO_4 (razlika od arsenita). Talog je topljiv u kiselinama i amonijačnoj otopini, ali je netopljiv u octenoj kiselini.

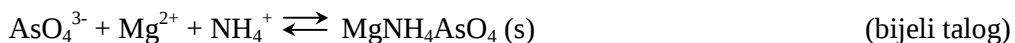


Molibdatov ioni (MoO_4^{2-}), talože iz vruće, dušično-kisele otopine žuti kristalinični talog, amonijev arsenat dodekamolibden(VI) oksid.



(žuti talog)

Magnezijeva smjesa, ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$), taloži iz amonijačne otopine bijeli kristalinični talog, $\text{MgNH}_4\text{AsO}_3$, topljiv u kiselinama.



Ponašanje arsenovih(III) kationa tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj nekoliko kapi klorovodično-kisele otopine arsenovih(III) kationa u kušalicu i uvodi plinoviti H_2S . Nastali žuti talog odijeli centrifugiranjem, a potom operi vodom. Talog otopi dodatkom KOH , $c(\text{KOH}) = 3,00 \text{ mol L}^{-1}$, uz zagrijavanje na vodenoj kupelji. Otopinu zakiseli klorovodičnom kiselinom, $c(\text{HCl}) = 3,00 \text{ mol L}^{-1}$. Nastaje žuti talog, As_2S_5 . Talog odijeli centrifugiranjem i operi vodom. Talog otopi dodatkom 1-2 kapi koncentrirane HNO_3 uz zagrijavanje. Otopini dodaj par kapi natrijeva acetata i srebrova(I) nitrata. Pojava čokoladnosmeđeg taloga ukazuje na prisutnost As^{3+} iona.



Antimon, Sb

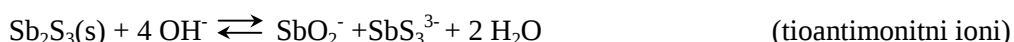
Antimon je element 15 skupine periodnog sustava elemenata, kovina sjajne sive boje, tvrd i krtač. Najvažniji spojevi pripadaju stupnju oksidacije +3 i +5. U stupnju oksidacije +3 je amfoteran.

Reakcije Sb^{3+} iona:

Sulfidni ioni (S^{2-}), iz sumporovodika i topljivih sulfida taloži iz kisele otopine narančasti antimonov(III) sulfid, Sb_2S_3 .



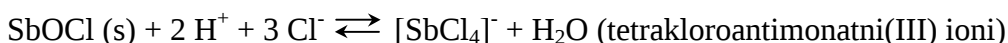
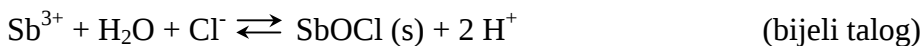
Talog je topljiv u klorovodičnoj kiselini, (razlika od As_2S_3), amonijevu monosulfidu (nastaje tioantimonitni ioni, $[\text{SbS}_3]^{3-}$, amonijevu disulfidu (nastaje tioantimonatni ioni, $[\text{SbS}_4]^{3-}$), te natrijevu hidroksidu (nastaje metaantimoniti ioni i tioantimonitni ioni). Zakiseljavanjem lužnate otopine tioantimonitna i tioantimonata ponovo se taloži narančasti talog, Sb_2S_3 .



Hidroksidni ioni (OH^-), iz kalijeva ili natrijeva hidroksida kao i otopina amonijaka, taloži bijeli talog, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, koji je zbog amfoternog karaktera topljiv u suvišku lužine.



Voda uz razrijeđenu HCl , izaziva hidrolizu Sb(III) soli, daje bijeli antimonov(III) oksidoklorid i antimonilin klorid, SbOCl , topljiv u jakim mineralnim kiselinama (HCl) uz nastajanje kompleksnog tetrakloroantimonatnog(III) iona.



Reakcije Sb(V) kationa:

Sulfidni ioni (S^{2-}), iz sumporovodika i topljivih sulfida taloži narančastožuti talog, Sb_2S_5 . Talog je topljiv u klorovodičnoj kiselini.



Rodamin B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$), Antimonovi(V) kationi daju s otopinom rodaminom B crvenoljubičasto obojenje. Ukoliko su u otopini prisutni antimonovi(III) kationi, prethodno ga treba oksidirati do antimonov(V) kationa u klorovodično-kiselom mediju uz dodatak kristalića NaNO_2 .

Osjetljivost reakcije je 0,5 μg antimona, a granica detekcije 1: 100 000

Postupak: Na filtrirni papir stavi jednu kap analita. Ako je analit Sb(III) kationi dodaj kap koncentrirane klorovodične kiseline i kristalića NaNO_2 , čime će se Sb(III) kationi oksidirati u Sb(V) katione koji s rodaminom B daju crvenoljubičasto obojenje.

Ponašanje antimonovih(III) kationa tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj nekoliko kapi klorovodično kisele otopine Sb(III) kationa u kušalicu i uvodi H_2S . Nastali talog centrifugiraj i operi vodom. Talog otopi dodatkom kalijeve lužine, $c(\text{KOH}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, uz zagrijavanje na vodenoj kupelji. Otopinu zakiseli dodatkom klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Nastaje narančasti talog, Sb_2S_3 . Talog odjeli centrifugiranjem i operi vodom. Talog otopi dodatkom koncentrirane HCl , promješaj i zagrij na vodenoj kupelji (uklanjanje H_2S). Otopini dodaj 1-2 kapi koncentrirane HCl , a zatim kristalić NaNO_2 . Kada se prestanu razvijati pare izvršena je oksidacija. Otopini Sb(V) kationa dodaj 1-2 kapi rodamina B, nastalo ljubičasto obojenje ukazuje na prisutnost antimona. Za usporedbu potrebno je izvesti slijepu probu (otopina sa svim reagensima osim analita).



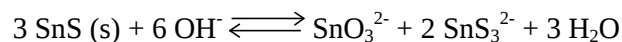
Kositar, Sn

Kositar je element 14 skupine periodnog sustava elemenata, kovina srebrne boje. Najvažniji spojevi pripadaju stupnju oksidacije +2 i +4. U spojevima stupanj oksidacije +2 jako hidrolizira i pokazuje amfoterna svojstva. Sn(II) kationi s vodom daju netopljive bazne soli, topljive u kiselinama. U spojevima stupnja oksidacije +4 ima izražen kiseli karakter.

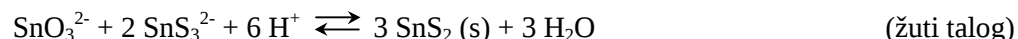
Reakcije Sn^{2+} iona:

Sulfidni ioni (S^{2-}), iz sumporovodika i topljivih sulfida talože u kiselim otopinama ($\text{pH} \approx 0,6$) smeđi talog, SnS . Talog je topljiv u koncentriranoj HCl (razlika od HgS i

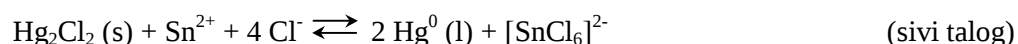
As₂S₃) i amonijevu polisulfidu. Ne otapa se u otopinama sulfida, jer zbog lužnatih osobina kositrova(II) hidroksida ne mogu postojati tiostanat(II) soli.



Ponovnim zakiseljavanjem lužnate otopine sulfostanata izlučuje se žuti talog, SnS₂



Živin(II) klorid (HgCl₂) oksidira Sn(II) katione u Sn(IV) katione. Prvo se izlučuje bijeli svilenkasti talog diživina(I) klorida, Hg₂Cl₂, koji vremenom posivi od izlučene elementarne žive.

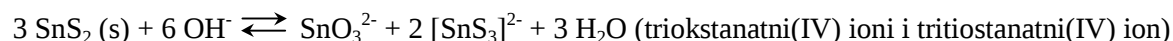
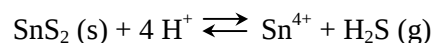


Ditizon (C₁₃H₁₂N₄S), kisela otopina Sn(II) kationa daje s otopinom ditizona ljubičasto obojenje.

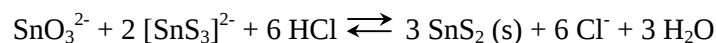
Postupak: na filtrirni papir stavi kap kisele otopine Sn(II) kationa, dodaj kap otopine ditizona, a potom mrlju postavi iznad para amonijaka. Pojava ljubičastog obojenja ukazuje na prisutnost stanatnog(II) kationa.

Reakcije Sn(IV) kationa:

Sulfidni ioni (S²⁻), iz sumporovodika i topljivih sulfida talože iz slabo kisele otopine žuti talog, SnS₂. Talog se lako otapa u otopinama alkalijskih sulfida dajući tiostanatne ione. Topljiv je u koncentriranoj HCl, amonijevu dilisulfidu, amonijevu monosulfidu i natrijevu hidroksidu.



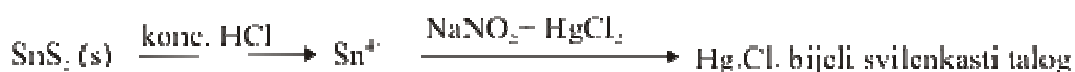
zakiseljavanjem otopine, ponovno se izlučuje sulfid



Plameni plašt: Prenesi u porcelansku zdjelicu 1,0 mL test otopine Sn(II) ili Sn(IV) kationa. Dodaj 3-4 kapi koncentrirane HCl i komadić cinka u prahu. Lagano promiješaj kušalicom u kojoj se nalazi voda (zbog hlađenja). Stavi dno vlažne kušalice u nesvijetleći dio Bunsenova plamena. Uz stijenku kušalice pojaviti će se plašt modre boje zbog fluorescencije SnCl₂.

Ponašanje kositrova(II) kationa tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj nekoliko kapi klorovodično-kisele otopine Sn(II) kationa u kušalicu i uvodi H₂S. Nastali smeđi talog centrifugiraj i operi vodom. Talog otopi dodatkom KOH, $c(\text{KOH}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, uz lagano zagrijavanje i mješanje. Otopinu zakiseli klorovodičnom kiselinom, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Nastaje žuti talog, SnS₂. Talog otopi dodatkom par kapi koncentrirane HCl i zagrij da se ukloni H₂S. Dodaj kristalić NaNO₂ i 2 kapi otopine HgCl₂. Nastane bijeli svilenkasti talog koji stajanjem posivi i ukazuje na prisutnost Sn(II) kationa.



Razdvajanje i dokazivanje kationa IIb skupine:

Postupak 1: Centrifugat nakon otapanja IIa skupine (žute boje), zakiseli dodatkom klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$ do slabo kisele reakcije (lakmus) (1). Nastaje talog sulfida IIb skupine. Centrifugiraj, odbaci centrifugat, a talogu dodaj, ovisno o količini, 5-6 kapi koncentrirane HCl. Zagrij na vodenoj kupelji 5 minuta (2) uz miješanje. Centrifugiraj i centrifugat spremi za dokazivanje kositra i antimona. Talog sadrži As₂S₃, As₂S₅, elementarni sumpor te eventualno HgS iz IIa skupine (3). Talog operi vrućom vodom (4) do negativne reakcije na kloridne ione. Opranom talogu dodaj 3-4 kapi koncentrirane HNO₃ i zagrij na vodenoj kupelji da se talog otopi. Bistroj otopini dodaj par kapi AgNO₃ i natrijeva acetata. Pojava crvenosmeđeg taloga ukazuje na prisutnost **ARSENA**.

Postupak 2: Klorovodično-kisele centrifugat za dokazivanje iona kositra i antimona razdijeli u dva dijela. Jednom dijelu u kojem se dokazuje kositar dodaj par kapi klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, Mg-žicu ili Fe-žicu i ostavi stajati dok

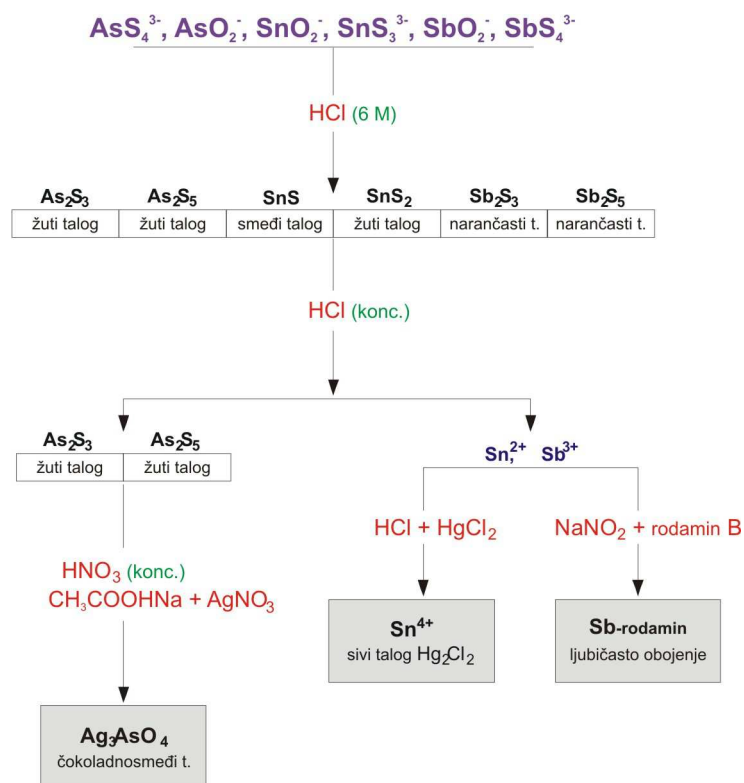
se žica ne otopi (5). Ukoliko otopina nije bistra centrifugiraj. Bistrom centrifugatu dodaj zasićenu otopinu Hg_2Cl_2 . Pojava bijelog svilenkastog taloga, koji stajanjem pocrni ukazuje na prisutnost **KOSITRA**.

Postupak 3: Manju količinu centrifugata u kojem dokazuješ antimon dodaj kristaliće NaNO_2 i rodamin B. Pojava ljubičastog obojenja ukazuje na prisutnost **ANTIMONA** (6). Usporedno napravi i slijepu probu.

Napomene:

1. Talog i centrifugat IIb skupine je žute (As^{3+} i Sn^{2+} ioni), odnosno narančaste (Sb^{3+} ione) boje. Ukoliko je sivkaste, odnosno bijele boje ne ukazuje na prisutnost IIb skupine.
2. Iz otopine, gdje je to naznačeno, mora se ukloniti H_2S koji nam smeta kod daljnjih dokazivanja. Ukoliko ga ne bi uklonili Sn^{2+} ione i Sb(III) katione ponovo bi se istaložili smanjenjem koncentracije HCl . Predugo zagrijavanje otopine treba izbjegavati kako bi se spriječilo parcijalno otapanje As_2S_3 i As_2S_5 .
3. Kod odjeljivanja IIb skupine otopinom kalijeva hidroksida može se otopiti i HgS u suvišku sulfidnih iona uz nastajanje topljiva kompleksa, $[\text{HgS}_2]^{2-}$.
4. Kod određivanja arsena talog se ispire do negativne reakcije na kloridne ione koji ometa dokazivanje arsenovih iona.
5. Mg -žica dodaje se u cilju redukcije Sb(V) kationa do elementarnog, a Sn^{4+} ioni se reduciraju do Sn^{2+} iona. Mg -žica mora se potpuno otopiti prije dokazivanja kositra u protivnom dobije se pozitivan test na Sn^{2+} ione čak iako nisu prisutni jer Mg^0 reducira HgCl_2 .
6. Kristaliće NaNO_2 dodajemo zbog oksidacije Sb(III) u Sb(V) katione. Kod dokazivanja treba izbjegavati višak NaNO_2 jer se promjena boje rodamina B, iz crvene u ljubičastu, neće uočiti.

SUSTAVNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE II. b SKUPINE KATIONA



TALOŽENJE KATIONA III. SKUPINE

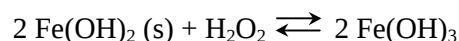
Katione III. skupine taložimo u obliku teško topljivih hidroksida. Taložni reagens za III. skupinu kationa su hidroksidni ioni.

Željezo, Fe

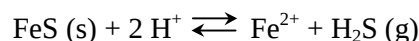
Željezo je element 8 skupine periodnog sustava elemenata, kovina srebrnastolive boje. Kod željeza su poznati spojevi stupnja oksidacije +2, +3 i +6. Najvažniji spojevi pripadaju stupnju oksidacije +2 i +3. Spojevi stupnja oksidacije +2 pretežito su ionskog karaktera a spojevi stupnja oksidacije +3 kovalentnog karaktera.

Reakcije Fe^{2+} iona:

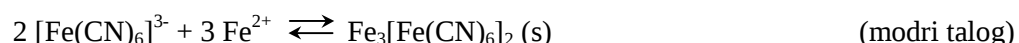
Hidroksidni ioni (OH^-), talož bijeli talog, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ako se vodenoj otopini Fe^{2+} iona doda otopina natrijeva hidroksida, te ukoliko je taloženje provedeno bez kisika. U realnim uvjetima rada dobiva se zelenkasti talog koji ubrzo pocrni vjerojatno zbog prisutnosti željeza u različitim stupnjevima oksidacije (Fe^{2+} i Fe^{3+}). Dužim stajanjem prelazi u crvenkastosmeđi hidratizirani željezov(III) oksid. U suvišku lužine reakcija ide do crnog intermedijarnog oksida. Talog je topljiv u kiselinama. Dodatkom oksidansa (H_2O_2), prelazi u crvenosmeđi talog, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Otopina amonijaka reagira isto kao i natrijev hidroksid, ali ukoliko su prisutne soli amonijaka, talog neće nastati zbog nedovoljne koncentracije hidroksidnih iona.



Sulfidni ioni (S^{2-}), iz sumporovodika i topljivih sulfida kao i amonijev disulfid talože u neutralnoj i lužnatoj otopini crni talog, FeS . Talog je topljiv u kiselinama.



Heksacijanoferatni(III) ioni $\{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$, talože modri talog Turnbullova modrila. Heksacijanoferatni(III) ioni oksidirati će Fe^{2+} u Fe^{3+} ione a sami će se reducirati. Nastali produkt reagirati će s Fe^{2+} ionima (vidi željezovi(III) kationi)



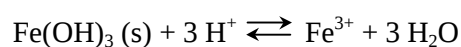
Dimetilglioksim, ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$), $w(\text{dimetilglioksim}) = 1\%$ alkoholna otopina dimetilglioksima daje u amonijakalnoj otopini Fe^{2+} iona crveno obojenje.

Postupak: U kušalicu stavi 1,0 mL otopine Fe^{2+} iona i dodaj kristaliće vinske kiseline ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), čime Fe^{2+} ioni prelaze u stabilni kompleks tako da se dodatkom

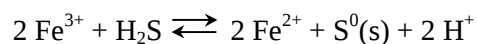
otopine amonijaka ne taloži kao hidroksid. Otopinu zaluži otopinom amonijaka i dodaj 3-4 kapi alkoholne otopine dimetilglioksima. Pojava crvenog obojenja ukazuje na prisutnost Fe^{2+} iona (otopina Fe^{3+} iona ne daje crveno obojenje).

Reakcije Fe^{3+} iona:

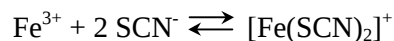
Hidroksidni ioni (OH^-), iz jake lužine (NaOH) kao i amonijačna otopina, talože crvenosmeđi talog, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Talog je topljiv u kiselinama. Otopina amonijaka, također će taložiti hidroksid (za razliku od Fe^{2+} iona).



Sulfidni ioni (S^{2-}) iz sumporovodika i topljivih sulfida u kiseloj otopini talože crni talog FeS , uz redukciju Fe^{3+} iona i izlučivanje sumpora. Naime Fe_2S_3 nije moguće dobiti taloženjem iz vodenih otopina jer će Fe^{3+} ioni oksidirati H_2S , HS^- te S^{2-} ione. Moguća je reakcija između suhog H_2S i $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u kojoj nastaje Fe_2S_3 koji se vrlo brzo disproporcionira na FeS i FeS_2 .

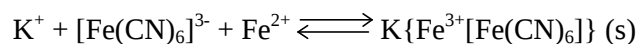
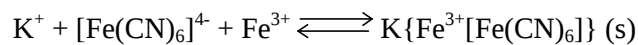


Tiocijanatni ioni (SCN^-), oboji otopinu Fe^{3+} iona intenzivnom crvenom bojom (crveno kao krv). Reakcija je izvanredno osjetljiva. Već i tragovi Fe^{3+} iona s tiocijanatnim ionima daju intenzivno crveno obojeni kompleks koji nije osobito stabilan, tako dodatkom natrijeva fluorida crvena boja ne nastaje zbog nastajanja stabilnijeg kompleksa, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ (Na ovaj način Fe^{3+} ioni neće smetati kod određivanja Co^{2+} iona). SCN^- daje različite komplekse s Fe^{3+} ionima.



Kalijev heksacijanoferat(II) otopina $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, taloži tamnomodri talog, berlinskog modrila.

Objašnjenje: Vodene otopine heksacijanoferatnog(II) i heksacijanoferatnog(III) iona služe kao vrlo osjetljivi reagensi za dokazivanje Fe^{2+} i Fe^{3+} iona. U oba slučaja nastaje tamnomodra koloidna otopina ili talog potpuno istog sastava i strukture.

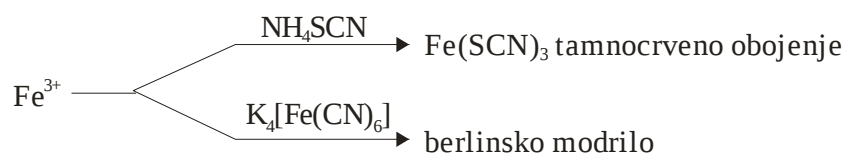
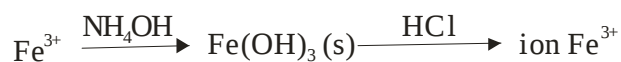


Sulfosalicilna kiselina, ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{Sx}2\text{H}_2\text{O}$), reagira u kiseloj otopini Fe^{3+} iona stvarajući topljivi ljubičasti kompleks. Ukoliko su prisutni Fe^{2+} ioni morju se oksidirati u kiseloj otopini uz dodatak kristala $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Ponašanje Fe^{3+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj 1-2 kapi otopine Fe^{3+} iona u kušalicu, zagrij do vrenje, zaluži koncentriranom otopinom amonijaka (indikator). Centrifugiraj i nastali talog odvoji. Talog operi s 2-3 kapi klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, zagrij na vodenoj kupelji. Par kapi otopine prenesi na satno stakalce i dodaj kristalića NH_4SCN . Nastanak tamnocrvenog obojenja ukazuje na prisutnost Fe^{3+} iona.

Otopinu iona Fe^{3+} prenesi na satno stakalce i dodaj otopinu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Nastanak tamnomodrog taloga (berlinsko modriilo), ukazuje na prisutnost Fe^{3+} iona.

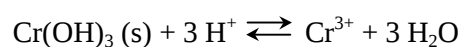


Krom, Cr

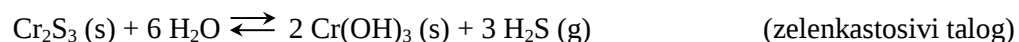
Krom je element 6 skupine periodnog sustava elemenata, kovina sjajnosive boje plavkaste nijanse koja se može polirati na visok sjaj. U svojim spojevima može imati stupanj oksidacije +2, +3 i +6 dok spojevi stupnja oksidacije +4 i +5 nemaju nikakvo praktično značenje.

Reakcije Cr^{3+} iona:

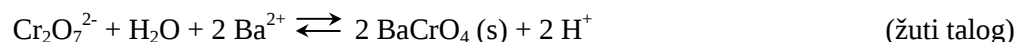
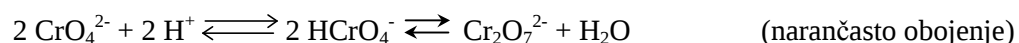
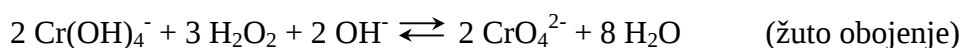
Hidroksidni ioni (OH^-), jake lužine NaOH, talože zelenkastosivi talog, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, topljiv u suvišku reagensa. Ovaj hidroksid ima amfoterna svojstva. Otapanjem u kiselinama dobivamo kromove(III) soli, a otapanjem u lužinama nastaje smaragdnozeleno otopina, tetrahidroksokromatnih(III) iona (ortokromitni ioni, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$). Otopina amonijaka, taloži sivozeleni kromov(III) hidroksid, $\text{Cr}(\text{OH})_3$. U velikom suvišku otopine amonijaka nastaje ljubičasta otopina kompleksnog heksaamminkromovih(III) iona.



Sulfidni ioni (S^{2-}), otopina amonijeva sulfida talože zelenkastosivi talog, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, koji nastaje zbog hidrolize Cr_2S_3 .



Oksidacijska sredstva veoma lako oksidiraju $\text{Cr}(\text{III})$ katione u lužnatim otopinama u CrO_4^{2-} ione žute boje. Dodatkom kiseline otopinama kromatnih iona žuta boja otopine mijenja se u narančastu zbog stvaranja $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, dikromatnih iona.



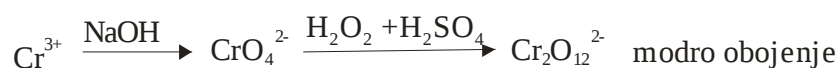
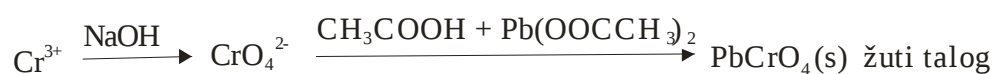
Benzidin, $\{\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2\}$, vodena otopina benzidina daje s CrO_4^{2-} ionima u lužnatom mediju plavo obojenje. Cr^{3+} ioni oksidirju se s H_2O_2 ili Na_2O_2 u dikromatne ione, koji uz prisutne acetatne ione daju plavo obojenje.

Osjetljivost reakcije je 0,25 μg kroma, a granica detekcije 1:200 000.

Postupak: U kušalicu stavi par kapi otopine Cr^{3+} iona, dodaj 1-2 kapi H_2O_2 i NaOH ili svježe pripravljene otopine Na_2O_2 . Pojava plavog obojenja u prisustvu CrO_4^{2-} iona ukazuje da su u uzorku bili prisutni kromovi(III) kationi.

Ponašanje Cr^{3+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

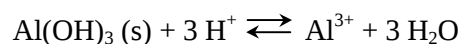
Dodaj nekoliko kapi otopine Cr^{3+} iona u kušalicu, zagrij do vrenja i zaluži otopinom amonijaka (indikator). Nastali talog odjeli centrifugiranjem. Talog otopi s 3-4 kapi klorovodične kiseline uz zagrijavanje. Otopinu zaluži dodatkom natrijeva hidroksida i 3 kapi vodikova peroksida, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$. Nastali talog otopi zagrijavanjem na vodenoj kupelji. Nastala otopina je žute boje. Otopinu ohladi i podijeli u dva dijela. Jednom dijelu otopine dodaj par kapi etera, kap H_2O_2 i oprezno dodaj kap dvije sumporne kiseline. Nastalo modro obojenje ukazuje na prisutnost Cr^{3+} iona. Drugom dijelu otopine dodaj octene kiseline i $\text{Pb}(\text{Ac})_2$. Nastaje žuti talog, PbCrO_4 .

**Aluminij, Al**

Aluminij je element 13 skupine periodnog sustava elemenata, kovina srebrnobijele boje. Pravi spojeve stupnja oksidacije +3.

Reakcije aluminijeva(III) kationa:

Hidroksidni ioni (OH^-), otopina natrijeva hidroksida i amonijaka, talože bijeli voluminozni talog, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Duljim stajanjem ili zagrijavanjem prelazi amorfni aluminijev hidroksid s promjenjivim sadržajem vode u kristalni $\text{Al}(\text{OH})_3$. Aluminijev hidroksid ima amfoterna svojstva. Otapanjem u lužinama nastaju aluminatni ioni (tetrahidroksoaluminatni(III) anioni), koji je u vodenim otopinama hidratizirani, a otapanjem u kiselini nastaju soli aluminija.



Fosfatni ioni (PO_4^{3-}), talože bijeli želatinozni talog, AlPO_4 , topljiv u jakim kiselinama.



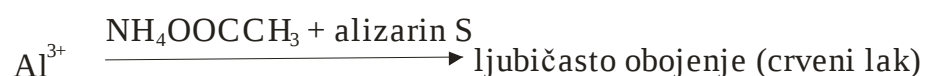
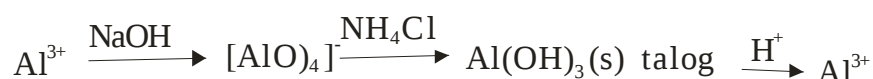
Alizarin S ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_7\text{SxH}_2\text{O}$), daje s Al^{3+} ionima u amonijačnoj otopini crveni lak, stabilan u prisustvu octene kiseline.

Osjetljivost reakcije je 0,7 µg aluminijsa, a granična koncentracija 1: 80 000

Postupak: Stavi 3-4 kapi otopine Al^{3+} iona u kušalicu, dodaj kap alizarina S i zaluži otopinom amonijaka. Pojava ljubičastog obojenja ukazuje na prisutnost aluminijsa. Dodatkom octene kiseline, $c(\text{HAc}) = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$, do kisele reakcije (lakmus), zaostaje crveni talog. Za usporedbu napravi slijepu probu.

Ponašanje Al^{3+} iona tijekom dokazivanja i odjeljivanja:

Dodaj 2-3 kapi otopine Al^{3+} iona u kušalicu i 4-5 kapi otopine NaOH. Nastali talog otopi uz zagrijavanje. U lužnatu otopinu dodaj krutog NH_4Cl i zakuhaj. Izlučuje se bijeli želatinozni talog $\text{Al}(\text{OH})_3$ što ukazuje na prisutnost Al^{3+} iona. Talog operi vodom. Talog otopi dodatkom klorovodične kiseline kap po kap dok se talog ne otopi, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Dodaj 3 kapi zasićene otopine amonijeva acetata i 3 kapi alizarina S. Pojava ljubičastog obojenja ukazuje na prisutnost Al^{3+} iona.



Razdvajanje i dokazivanje kationa III. skupine:

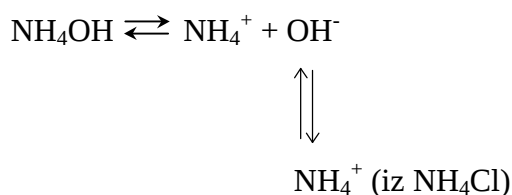
Kationi III. skupine odvajaju se od ostalih skupina u obliku teško topljivih hidroksida. Taložni reagens za treću skupinu je vodena otopina amonijaka. Da bi kvantitativno istaložili treću skupinu kationa koncentracija hidroksidnih iona mora biti tolika da zadovolji konstante produkta topljivosti ovih hidroksida, ali da se ne istalože hidroksidi ostalih skupina ukoliko su prisutni u otopini:

$$K_{\text{pt}}\{\text{Fe}(\text{OH})_3\} = 3,2 \times 10^{-38}$$

$$K_{\text{pt}}\{\text{Al}(\text{OH})_3\} = 1 \times 10^{-32}$$

$$K_{\text{pt}}\{\text{Cr}(\text{OH})_3\} = 6,3 \times 10^{-31}$$

Potrebne koncentraciju OH^- iona najčešće se podešava dodatkom amonijeve soli tako da u otopini postoji pufer sustav. (Velika koncentracija NH_4^+ iona u otopini koja potječe od NH_4Cl , potiskuje ionizaciju otopljenih NH_4^+ iona preko utjecaja zajedničkog iona i tako smanjuje koncentraciju hidroksidnih iona).



Puferski sustav $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ održava stalnu vrijednost pH u otopini, odnosno koncentraciju OH^- iona, zavisno o omjeru koncentracije amonijevih iona i NH_4^+ -soli.

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{NH}_4^+} \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Razdvajanje i dokazivanje kationa III. skupine:

Postupak: Manju količinu izvorne otopine uzorka III skupine kationa (1,0 do 2,0 mL) prelij u kušalicu i dodaj kap koncentrirane otopine dušične kiseline (za oksidaciju Fe^{2+} u Fe^{3+} iona), te zagrij. Otopini dodaj 1,0 mL otopine amonijeva klorida, $w(\text{NH}_4\text{Cl}) = 20\%$, a potom otopinu amonijaka, $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 3,00 \text{ mol L}^{-1}$, dok otopina ne bude lužnata (indikator papir). Može se dodati par kapi koncentrirane otopine amonijaka. Zagrij na vodenoj kupelji 2-3 minute, uz stalno miješanje. Talog hidroksida III skupine odvoji centrifugiranjem. Oprani talog hidroksida III skupine (1) analiziraj dalje na prisutnost kationa III skupine.

Postupak 1: Talogu hidroksida III skupine dodaj 8-10 kapi otopine natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 3,00 \text{ mol L}^{-1}$, promiješaj staklenim štapićem i dodaj 7-8 kapi otopine vodikova peroksida, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$. Promiješaj, zagrij na vodenoj kupelji 2-3 minute. Centrifugiranjem odvoji talog od otopine. Lužnati centrifugat prenesi u drugu kušalicu (za dokazivanje Al^{3+} i Cr^{3+} iona), a talog operi vodom.

Postupak 2: Oprani talog hidroksida otopi dodatkom par kapi razrijeđene otopine dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, a potom dodaj 2-3 kapi vodikova peroksida, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$ (2). Kap ove otopine stavi na satno stakalce, dodaj kap dvije otopine $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $c\{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\} = 0,250 \text{ mol L}^{-1}$. Nastanak tamnomodrog taloga ukazuje na prisutnost **ŽELJEZA**. Također, na satno stakalce stavi kap otopine uzorka, dodaj kap dvije otopine amonijeva tiocijanata. Pojava tamnocrvenog obojenja ukazuje na prisutnost **ŽELJEZA**.

Postupak 3: Lužnati centrifugat iz postupka 1 podijeli na dva dijela za dokazivanje aluminija i kroma. Žuta boja otopine ukazuje na prisutnost kromovih(III) kationa (3). Ukoliko boja nije izrazita ispitaj prisutnost kromovih(III) kationa. Par kapi otopine prenesi u kušalicu i zakiseli octenom kiselinom, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Dodaj 1-2 kapi otopine olovnog(II) acetata. Pojava žutog taloga ukazuje na prisutnost **KROMA**. Talogu dodaj 10 kapi klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, i zagrij minutu na vodenoj kupelji. Centrifugiraj i nastali bijeli talog odbaci. Par kapi centrifugata prenesi u kušalicu ili na filtrirni papir, dodaj 2 kapi vodikova peroksida, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$. Pojava plavog obojenja, koje ubrzo izbljedi, ukazuje na prisutnost **KROMA**.

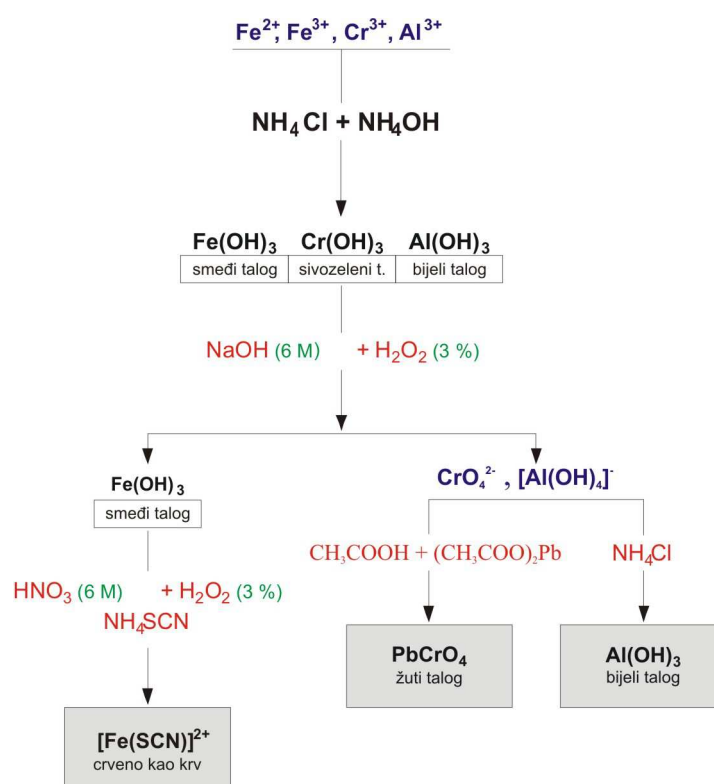
Postupa 4: Ostatku lužnatog centrifugata dodaj krutog NH_4Cl (4), zagrij na vodenoj kupelji 2-3 minute. Nastanak bijelog želatinoznog taloga ukazuje na prisutnost **Al^{3+} iona**. Centrifugiranjem odvoji talog od otopine. Talog otopi dodatkom klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Otopini dodaj kap dvije otopine alizarina S $w(\text{alizarina S}) = 0,1\%$, te zaluži otopinom amonijaka, $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Otopina se oboji ljubičasto. Dodatkom octene kiseline, $c(\text{HAc}) = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$, nastaje svijetloružičasti talog koji ukazuje na prisutnost **ALUMINIJA**.

Napomene:

1. Ispiranje nastalih hidroksida III skupine je dugotrajno, jer su želatinozni. Zbog toga je bolje talog nastalih hidroksida III skupine otopiti vrućom klorovodičnom kiselinom, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, uzastopnim prelijevanjem. Nakon otapanja hidroksidi treće skupine ponovo će se istaložiti dodatkom amonijačne otopine, ali taj talog sadržavati će veoma malo nečistoća. Kiselina će se kod ispiranja neutralizirati dodatkom otopine amonijaka, $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$.
2. Talog $\text{Fe}(\text{OH})_2$ u prisutnosti soli amonijaka je topljiv, za razliku od $\text{Fe}(\text{OH})_3$ koji je teško topljiv, pa stoga Fe^{2+} treba oksidirati u Fe^{3+} .

3. Otopina mora biti žuta ukoliko je prisutan krom. Dodatkom H_2O_2 kiseloj otopini, žuti kromatni ioni prelaze u plavo obojene CrO_5^{3-} , peroksokromatne ione, koji su nestabilni i raspadaju se uz nestanak modre boje
4. Ukoliko bi imali potrebu analize otopine koja osim kationa treće skupine sadrži katione ostalih skupina, posebice ione Mn^{2+} , u tom slučaju ioni Mn^{2+} mogu postojati u amonijačnoj otopini samo uz prisutnost NH_4^+ -soli i bez prisutnosti otopljenog kisika.

SUSTAVNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE III. SKUPINE KATIONA



TALOŽENJE KATIONA IV. SKUPINE

Katione IV. skupine taložimo u obliku teško topljivih sulfida, ali za razliku od kationa II. skupine sulfidi kationa IV. skupine talože se u lužnatom mediju. Zajednički reagens za ovu skupinu kationa je sumporovodik u amonijačnom mediju ili amonijev sulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Naime, taloženjem u lužnatom mediju postiže se veća koncentracija sulfidnih iona potrebna za zadovoljavanje konstanti produkta topljivosti sulfida IV. skupine.

Kobalt, Co

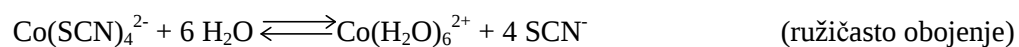
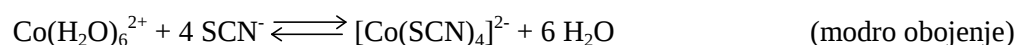
Kobalt je element 9. skupine periodnog sustava elemenata, kovina srebrnosive boje. Iako kod kobalta nailazimo na spojeve različitih stupnjeva oksidacije, primjerice 0, +1, +2, +3 i +4, najčešći i najbrojniji spojevi kobalta pripadaju stupnju oksidacije +2 i +3. Bezvodne soli Co^{2+} iona modre su boje, a hidratizirane ružičaste.

Reakcije Co^{2+} iona:

Sulfidni ioni $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, iz otopine amonijeva sulfida talože u lužnatoj otopini crni talog, CoS . Svježe istaloženi kobaltov(II) sulfid topljiv je u kiselinama, ali stajanjem prelazi u oblik koji je u kiselinama netopljiv. Taloženjem sumporovodikom iz otopina koje imaju pH 5 nastaje kristalinična forma CoS zajedno s Co_9S_8 . Kristalinični bezvodni kobaltov(II) sulfid crvenkaste je boje.



Tiocijanatni ioni (SCN) , dodatkom krutog kalijeva tiocijanata, kao i zasićene otopine amonijeva tiocijanata, otopini kobaltovih(II) kationa nastaje tetratiocijanatokobaltat(II) kationi modre boje. Razrijeđivanjem otopine boja prelazi u ružičastu od hidratiziranog kobaltovog(II) kationa. Oba kompleksa lako su topljiva u organskim otapalima te se iz vodene otopine lako estrahiraju smjesom amilnog alkohola i etera (1:1). Amilni sloj se oboji modro. {eter: $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$; amilni alkohol: $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ }



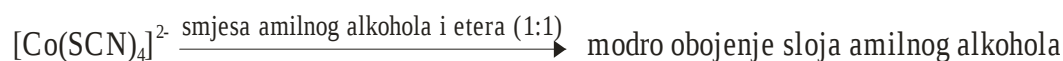
α -nitrozo- β -naftol, $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2)$, otopina α -nitrozo- β -naftola u klorovodično-kiselom mediju taloži voluminozni crvenosmeđi talog. Dolazi do oksidacije Co^{2+} u Co^{3+} ione uz nastajanje crvenosmeđeg taloga.

Osjetljivost reakcije je 0,05 μg kobalta, a granična koncentracija 1:1000 000.

Postupak: Na filtrirni papir stavi kap slabo kiselog analita, a zatim kap α -nitrozo- β -naftola. Ukoliko su prisutni kobaltovi(II) kationi nastaje obojenje od narančastog do crvenosmeđeg. Ako se boja ne pojavi, mrlju izloži djelovanju HCl para.

Ponašanje Co^{2+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

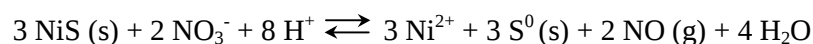
Dodaj 2-3 kapi otopine Co^{2+} iona u kušalicu. Zaluži otopinom amonijaka (lakmus). Dodaj 2-3 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Nastali crni talog odvoji centrifugiranjem. Talog operi i otopi dodatkom 2-3 kapi dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 6,000 \text{ mol L}^{-1}$ (ili zlatotopke). Otopinu razrijedi dodatkom vode na dvostruki volumen. Otopini dodaj 5-6 kapi zasićene otopine NH_4SCN (može i kristalića krutog NH_4SCN), te 0,5 mL smjese amilnog alkohola i etera (1:1) uz potresivanje kušalice. Sloj amilnog alkohola oboji se modro što ukazuje na prisutnost Co^{2+} iona.

**Nikal, Ni**

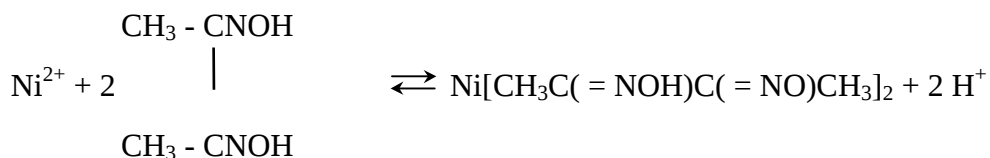
Nikal je element 10. skupine periodnog sustava elemenata, kovina srebrnobijele boje. Nikal radi spojeve stupnja oksidacije +2 i +3. Najveći broj spojeva pripada stupnju oksidacije +2, dok su spojevi stupnja oksidacije +3 malobrojni i nestabilni. Hidratizirane soli niklovih(II) kationa kao i njihove vodene otopine uglavnom su zelene boje.

Reakcije Ni^{2+} iona:

Sulfidni ioni (S^{2-}), iz otopine amonijeva sulfida, talože iz neutralne ili octeno-kisele otopine crni talog, NiS . Talog se ne otapa u jakim neoksidirajućim kiselinama. Talog je topljiv u oksidacijskim otapalima (HNO_3 , NaOCl , zlatotopka).



Dimetilglioksim ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_2$ dinatrijeva sol dimetilglioksima), $w(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_2) = 1\%$, alkoholna otopina, dodatkom dimetilglioksima amonijačnoj otopini Ni^{2+} iona, ovisno o koncentraciji nikla u otopini, nastaje crveni talog ili crveno obojenje. Osjetljivost reakcije je 0,16 μg nikla, a granična koncentracija 1: 1 300 000.



Postupak: Na filtrirni papir stavi kap analita, a potom kap reagensa. Nastalu mrlju izloži parama amonijaka. Nastanak crvenog obojenja ukazuje na prisutnost Ni^{2+} iona.

Ponašanje Ni^{2+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj 1-2 kapi otopine Ni^{2+} iona u kušalicu, zaluži otopinom amonijaka i dodaj 1-2 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Nastali crni talog odjeli centrifugiranjem i operi vodom. Talog otopi dodatkom 1-2 kapi koncentrirane dušične kiseline uz lagano zagrijavanje na vodenoj kupelji dok se talog ne otopi. Otopinu neutraliziraj dodatkom otopine amonijaka (lakmus). Dodaj 2-3 kapi alkoholne otopine dimetilglioksima. Pojava crvenog taloga ukazuje na prisutnost Ni^{2+} iona. Ukoliko je talog slabo izražen ili se ne pojavljuje dodaj kap ili više otopine amonijaka.

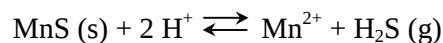


Mangan, Mn

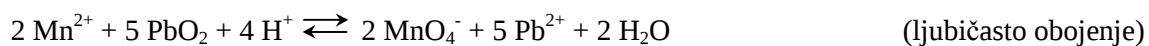
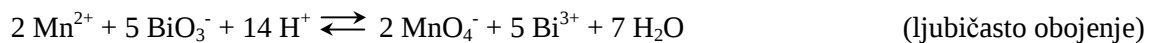
Mangan je element 2. skupine periodnog sustava elemenata, kovina sive boje. U svojim spojevima ima različite stupnjeve oksidacije od +2 do +7. Spojevi s nižim stupnjem oksidacije imaju bazični i ionski karakter, dok su spojevi s višim stupnjem oksidacije kiseli i kovalentni. Manganov(IV) oksid ima amfoterna svojstva. Većina ovih spojeva je obojena.

Reakcije Mn^{2+} iona:

Sulfidni ioni (S^{2-}), iz sumporovodika i topljivih sulfida kao i amonijev sulfid talože u lužnatoj otopini ružičasti talog (boje puti), MnS . Talog je topljiv u razrijeđenim kiselinama.



Jaka oksidacijska sredstva (NaBiO_3 , PbO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KIO_4) u dušično-kiseloj otopini oksidiraju Mn^{2+} ione do ljubičastih MnO_4^- iona.

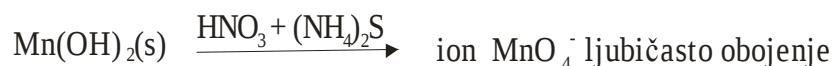
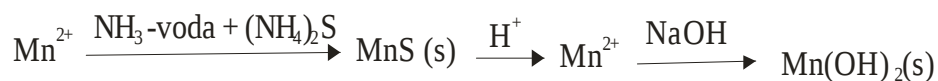


Salicilaldoksim, ($\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$), reagira u lužnatom mediju s Mn^{2+} ionima dajući prljavo zeleno obojenje.

Postupak: Na filtrirni papir stavi kap otopine Mn^{2+} iona i dodaj kap reagensa. Mrlju postavi iznad amonijačnih para. Pojava prljavozelenog obojenja ukazuje na prisutnost Mn^{2+} iona.

Ponašanje Mn^{2+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj 1-2 kapi otopine Mn^{2+} iona u kušalicu, otopinu zaluži s par kapi otopine amonijaka (lakmus), i dodaj 1-2 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Nastali talog odvoji centrifugiranjem i isperi vodom. Talog otopi u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini. Otopini dodaj par kapi otopine natrijeva hidroksida. Nastali smeđi talog otopi u koncentriranoj dušičnoj kiselini i dodaj krutog NaBiO_3 . Pojava ljubičastog obojenja iznad taloga ukazuje na nastajanje permanganatnih iona, koji ukazuju da su u otopini bili Mn^{2+} ioni.



Cink, Zn

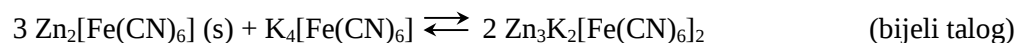
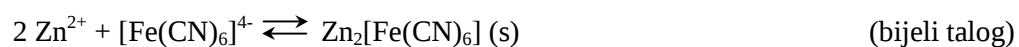
Cink je element 12. skupine periodnog sustava elemenata, kovina svijetlosive boje. U svojim spojevima ima stupanj oksidacije +2.

Reakcije Zn^{2+} iona:

Sulfidni ioni (S^{2-}), $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, taloži iz lužnate otopine bijeli talog, ZnS . Talog je topljiv u jakim kiselinama. Otopina sumporovodika također taloži ZnS , iz neutralnih i slabo kiselih otopina, odnosno iz puferirane otopine (otopina koje su do 0,300 mol L^{-1} obzirom na HCl).



Heksacijanoferatn(II) {iz $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ }, taloži bijeli talog cinkov kalijev heksacijanoferat(II), $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, koji u suvišku reagensa prelazi u manje topljiv talog $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Tom se reakcijom cink razlikuje od aluminija, jer Al^{3+} ioni ne reagiraju s $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Talog je topljiv u jakim lužinama, ali ne i u razrijeđenim kiselinama.

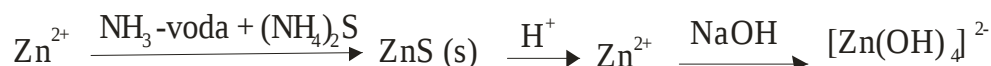


Ditizon ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$), otopina ditizona u CCl_4 , u jako lužnatoj otopini daje ružičasto obojenje ukoliko su prisutni Zn^{2+} ioni.

Postupak: 1,0 mL lužnate otopine Zn^{2+} iona dodaj desetak kapi otopine ditizona u CCl_4 i jako potresi kušalicu. Vodeni sloj obojiti će se ružičasto, a sloj CCl_4 smeđe. Lužnatost otopine postiže se dodatkom otopine natrijeva hidroksida.

Ponašanje Zn^{2+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Dodaj 1-2 kapi otopine Zn^{2+} iona u kušalicu i zaluži otopinom amonijaka. Dodaj 2 kapi NH_4Cl i otopinu lagano zagrij na vodenoj kupelji do vrenja. Nastali talog odvoji centrifugiranjem. Talog isperi vodom i otopi dodatkom klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Višak sumporovodika u otopini ukloni kuhanjem. Dodaj natrijev hidroksida do lužnate reakcije (lakmus), odnosno 2-3 kapi u suvišku da se talog otopi. Dobivenu otopinu razrijedi dodatkom vode da ukupni volumen bude približno 1,0 mL. Otopini dodaj desetak kapi ditizona u ugljikov(IV) kloridu. Pojava ružičastog obojenja u vodenom sloju otopine ukazuje na prisutnost Zn^{2+} iona.



Razdvajanje i dokazivanje kationa IV. skupine

Kationi IV skupine talože se u lužnatoj sredini kao teško topljivi sulfidi. Otopini u kojoj se nalaze kationi četvrte skupine dodaje se $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ uz zagrijavanje otopine na vodenoj kupelji do vrenja (1). Nastali talog odvoji centrifugiranjem, operi ga vodom uz dodatak kristalića NH_4NO_3 čime se spriječava moguća koagulacija nastalih koloida. (koagulirani koloid vraća se u disperzno stanje).

Postupak 1: Oprani talog sulfida IV skupine otopi dodatkom klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$ (2). Ukoliko se cjelokupni talog ne otopi, vjerojatno su ostali neotopljeni MnS i ZnS . Kuhanjem ukloni H_2S iz otopine. Odvoji talog centrifugiranjem. U otopini se nalaze Mn^{2+} i Zn^{2+} ioni, a u talogu CoS i NiS .

Postupak 2: Talog CoS i NiS može se otopiti dodatkom zlatotopke ili par kapi koncentrirane klorovodične kiseline uz dodatak kristalića KClO_3 , a može i dodatkom koncentrirane dušične kiseline. Nakon otapanja, otopinu zagrij na vodenoj kupelji da se ukloni klor, a potom razrijedi vodom na dvostruki volumen.

Postupak 3: Otopinu razdijeli u dva dijela. U prvom dijelu otopine ispitaj prisutnost Co^{2+} iona. U kušalicu kapalicom prenesi par kapi otopine. Dodaj krutog NaF (3) do zasićenja. Potom dodaj 5-6 kapi zasićene otopine NH_4SCN (može i par kristalića krutog NH_4SCN), i desetak kapi amilnog alkohola. Lagano protresi kušalicu. Prisutnost **KOBALTA** očituje se u pojavi plave boje u sloju amilnog alkohola (4).

Postupak 4: U drugom dijelu otopine dokaži nikal. Prenesi par kapi uzorka u kušalicu, zaluži otopinom amonijaka, $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Otopina mora biti lužnata pa provjeri lakmus papirom (5), ukoliko otopina nije lužnata možeš dodati i par kapi koncentrirane otopine amonijaka. U lužnatu otopinu Ni^{2+} iona dodaj 2-3 kapi alkoholne otopine dimetilglioksima. Pojava svijetlocrvenog želatinoznog taloga ili obojenja ukazuje na prisutnost **NIKLA**.

Postupak 5: Otopinu nakon otapanja ZnS i MnS (postupak 2) zaluži dodatkom NaOH , $c(\text{NaOH}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Dodaj 1-2 kapi vodikova peroksida, $w(\text{H}_2\text{O}_2) =$

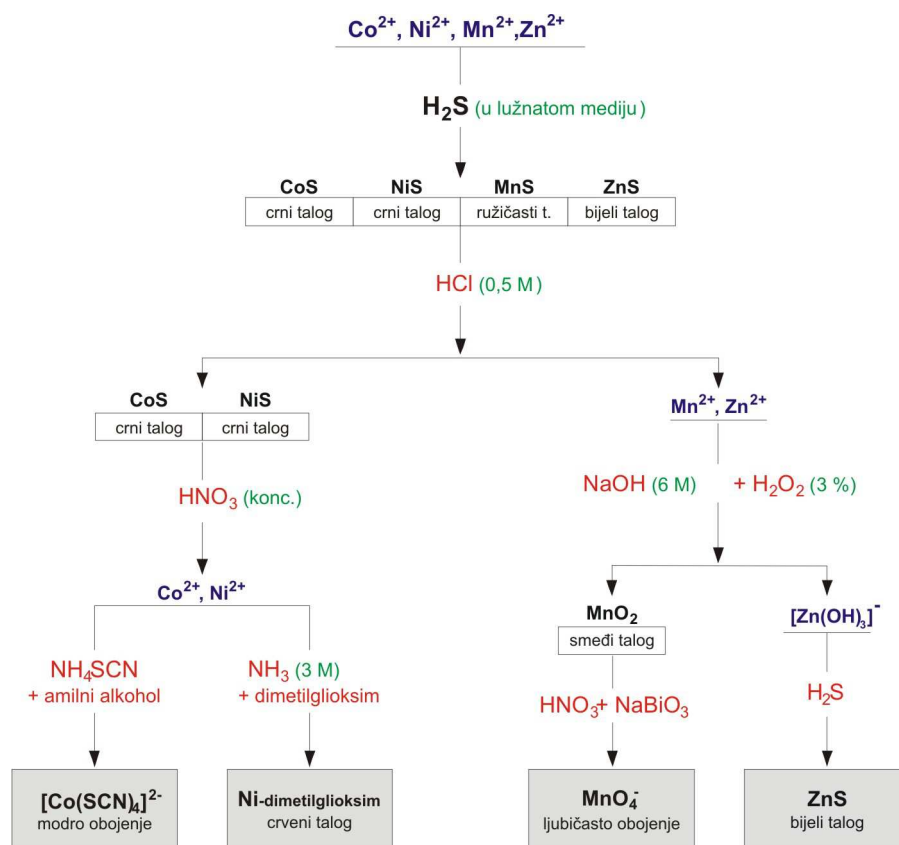
3%, Zn^{2+} ioni prelaze u otopinu kao cinkatni ioni, a tamnosmeđi talog ukazuje na prisutnost Mn^{2+} iona. Talog odijeli, isperi i otopi u razrijeđenoj HNO_3 . Uzmi dio otopine i dodaj kruti NaBiO_3 (6). Pojava ljubičastog obojenja od MnO_4^- iona ukazuje na prisutnost **MANGANA**.

Postupa 6: Drugi dio otopine razrijedi na dvostruki volumen vodom i zakuhaj na vodenoj kupelji da se ukloni H_2O_2 . U kušalicu uzmi par kapi takve otopine, dodaj desetak kapi ditizona u CCl_4 i protresi. Pojava ružičastog obojenja u vodenom sloju ukazuje na prisutnost **CINKA**. Cink se može dokazati i ako se u lužnatu otopinu (postupak 5) uvodi H_2S . Pojava bijelog taloga, ZnS dokazuje prisutnost Zn^{2+} iona. Talog je topljiv u klorovodičnoj kiselini.

Napomene:

1. U suvišku taložnog reagensa, posebno ako u otopini ima i polisulfida, NiS stvara tamnosmeđi koloidni talog koji se može vratiti u disperzno stanje dodatkom amonijevih soli uz kuhanje na vodenoj kupelji, ili se dodatkom octene kiseline uz zagrijavanje na vodenoj kupelji.
2. Centrifugat koji dobijemo nakon otapanja sulfida IV. skupine dodatkom klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$, mora se iskuhati na vodenoj kupelji da se ukloni H_2S . Ako se ne iskuha ZnS će se taložiti odmah nakon zaluživanja zajedno s $\text{MnO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Osim toga istaložio bi se i elementarni sumpor zbog oksidacije H_2S djelovanjem s H_2O_2 .
3. Ukoliko bi uz katione IV skupine u otopini bili prisutni i Fe^{3+} ion, imali bi smetnje kod dokazivanja Co^{2+} i Ni^{2+} iona u smijesi. Otopini koja sadrži Fe^{3+} , Ni^{2+} i Co^{2+} ione dodaj krutog NaF do zasićenja. Željezovih(III) kationi prelazi u stabilan kompleks, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, koji potom ne smeta kod dokazivanja Ni^{2+} i Co^{2+} iona.
4. Plavo obojeni kompleks koji nastaje kod određivanja Co^{2+} iona, amonijevim tiocijanatom u vodenim otopinama je nestabilan. Dodatkom amilnog alkohola ta smetnja je uklonjena.
5. Co^{2+} Ioni kod dokazivanja Ni^{2+} iona dimetilgliksimom mogu reagirati i stvarati tamno obojeni kompleks koji prekriva crvenu boju taloga niklovog(II) dimetilgliksimata. Višak reagensa omogućava taloženje crvenog želatinoznog taloga niklovog(II) dimetilgliksimata.
6. U kiseloj otopini NaBiO_3 oksidira Mn^{2+} ione do MnO_4^- iona.

SUSTAVNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE IV. SKUPINE KATIONA



TALOŽENJE KATIONA V. SKUPINE

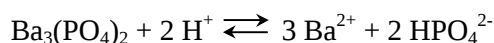
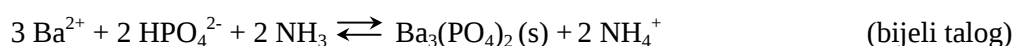
Kationi V. skupine se talože u obliku teško topljivih fosfata. Zajednički taložni reagens za taloženje kationa ove skupine je amonijev hidrogenfosfat, $c\{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\} = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$.

Barij, Ba

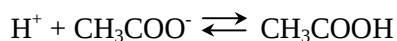
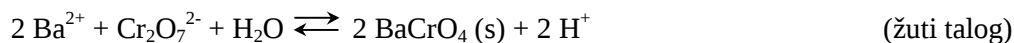
Barij je element 2. skupine periodnog sustava elemenata, kovina srebrnobijele boje. Barij kao zemnoalkalijski element pravi isključivo spojeve sa stupnjem oksidacije +2.

Reakcije Ba^{2+} iona:

Hidrogenfosfatni ioni (HPO_4^{2-}), u amonijačnoj otopini, talože bijeli želatinozni talog $\text{Ba}_2(\text{PO}_4)_3$. Talog je topljiv u kiselinama (HCl , HNO_3 i CH_3COOH). Iz neutralne otopine taloži se bijeli amorfni talog BaHPO_4 , također topljiv u gore navedenim kiselinama.



Kromatni i dikromatni ioni (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), kalijev kromat ili kalijev bikromat talože iz octeno-kisele otopine žuti talog BaCrO_4 , topljiv u jakim kiselinama, primjerice klorovodičnoj ili dušičnoj kiselini a uz to je netopljiv u octenoj kiselini. Kako se kod reakcije s bikromatnim ionima kao produkt reakcije izdvajaju H^+ ioni, dolazi do otapanja, reakcija nije potpuna. Potpuna reakcija može se dobiti u octeno-kiseloj sredini kada acetatni ioni veže nastale H^+ ione u octenu kiselinu koja kao slaba kiselina i ne otapa nastali barijev kromat. Ako se želi postići potpunost taloženja preporuča se dodatak natrijev acetata u višku tako da se djelovanjem acetatnog pufera uklanja efekt kiselosti na topljivost barijeva kromata.



Natrijev rodinzonat ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$), u neutralnoj ili slabo kiseloj otopini reagira s Ba^{2+} ionima dajući crvenosmeđi talog

Osjetljivost reakcije je $0,25\mu\text{g}$ barija, a granična koncentracija 1:300 000.

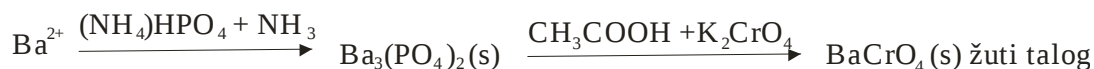
Postupak: Na filtrirni papir stavi kap analita a potom kap reagensa. Pojava crvenosmeđeg obojenja ukazuje na prisutnost Ba^{2+} iona.

Bojanje plamena: Hlapljive soli barija, primjerice kloridi i nitrati, boje plamen zeleno.

Postupak: Uzmi čistu Pt-žicu. Ukoliko žica nije čista operi je uranjanjem u koncentriranu oklorovodičnu kiselinu i stavljanjem u nesvijetleći dio Bunsenova plamenika sve dok plamen ne bude čist. Nakon toga žicu uroni u otopinu Ba^{2+} iona i unesi je u nesvijetleći dio Bunsenova plamenika. Pojava zelenog plamena ukazuje na prisutnost Ba^{2+} iona.

Ponašanje Ba^{2+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Uzmi 3-4 kapi otopine Ba^{2+} iona u kušalicu. Dodaj desetak kapi $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $c(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$, i koncentrirane otopine amonijaka sve dok ne postane jako lužnata (lakmus). Centrifugiranjem odvoji talog i otopinu. Talog otopi dodatkom 3-4 kapi octene kiseline i dodaj 1-2 kapi kalijeva kromata, $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 1,000 \text{ mol L}^{-1}$. Nastanak žutog taloga ukazuje na prisutnost Ba^{2+} iona. Dodatkom koncentrirane otopine HCl otopi talog. Ispitaj prisutnost Ba^{2+} iona bojanjem plamena. Pojava zelenog obojenja u nesvijetlećem djelu Bunsenova plamenika dokazuje prisutnost Ba^{2+} iona.

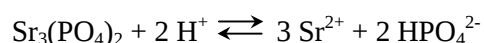
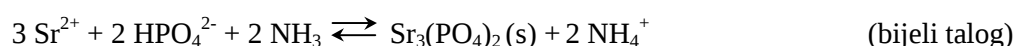


Stroncij, Sr

Stroncij je element 2. skupine periodnog sustava elemenata, kovina srebrnobjele boje. Kao zemnoalkalijski metal pravi spojeve stupnja oksidacije +2.

Reakcije Sr^{2+} iona:

Hidrogenfosfatni ioni (HPO_4^{2-}), amonijev hidrogenfosfat taloži bijeli želatinozni talog, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$. Talog je topljiv u mineralnim kiselinama kao i octenoj kiselini.



Sulfatni ioni (SO_4^{2-}), razrijeđena sumporna kiselina i topljivi sulfati talože bijeli kristalinični talog SrSO_4 . Talog je slabo topljiv u vodi, otopini amonijaka i kiselinama. Talog je topljiv u klorovodičnoj kiselini.



Natrijev rodinzonat ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$), u neutralnoj otopini reagira s Sr^{2+} ionima dajući crveni talog. Na sličan način reagiraju i barijevi(II) kationi. Ukoliko su oba iona prisutna u otopini, Ba^{2+} ioni se maskiraju dodatkom otopine kalijeva kromata.

Osjetljivost reakcije je 4 μg stroncija, a granična koncentracija 1: 13 000.

Postupak: Na filtrirni papir stavi kap analita i kap reagensa. Pojava crvenog obojenja ukazuje na prisutnost Sr^{2+} iona. Ukoliko su prisutni i barijevi(II) kationi, filtrirni papir se namoči otopinom kalijeva kromata čime se maskira Ba^{2+} ioni.

Bojanje plamena: Hlapljive soli stroncija, primjerice kloridi i nitrati, boje plamen (vidi postupak kod barija). Pt-žicu uroni u otopinu Sr^{2+} iona i unesi je u nesvijetleći dio Bunsenova plamenika. Pojava karmincrvenog plamena ukazuje na prisutno Sr^{2+} iona.

Ponašanje Sr^{2+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Uzmi 3-4 kapi otopine Sr^{2+} iona u kušalicu. Dodaj desetak kapi $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $c\{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\} = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$, i koncentrirane otopine amonijaka sve dok otopina ne postane jako lužnata (lakmus). Centrifugiranjem odvoji talog i otopinu. Talog otopi dodatkom 3-4 kapi octene kiseline. Otopini dodaj 1-2 kapi amonijeva sulfata $c\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\} = 1,000 \text{ mol L}^{-1}$. Nastanak bijelog taloga ukazuje na prisutnost Sr^{2+} iona. Dodatkom klorovodične kiseline otopi talog. Ispitaj prisutnost stroncijevih iona bojanjem plamena. Pojava karmincrvenog obojenja u nesvijetlećem djelu Bunsenova plamenika dokazuje prisutnost Sr^{2+} iona.

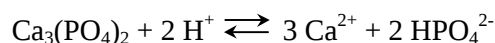
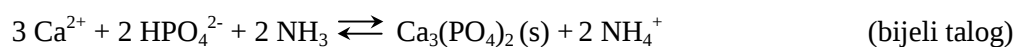


Kalcij, Ca

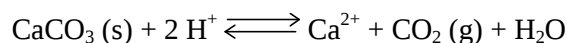
Kalcij je element 2. skupine periodnog sustava elemenata, kovina srebrnaste boje. Kao zemnoalkalijski element u svojim spojevima ima stupanj oksidacije +2.

Reakcije Ca^{2+} iona:

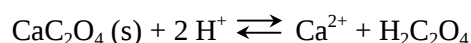
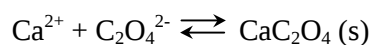
Hidrogenfosfatni ioni (HPO_4^{2-}), u amonijačnoj otopini talože bijeli želatinozni talog $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$. Talog je topljiv u kiselinama, HCl, HNO_3 i CH_3COOH . Iz neutralne otopine taloži se bijeli talog CaHPO_4 , također topljiv u gore navedenim kiselinama.



Karbonatni ioni (CO_3^{2-}), talože iz lužnatih otopina bijeli amorfni talog CaCO_3 , koji kuhanjem postaje kristaliničan. Talog je topljiv u kiselinama, te u suvišku amonijevih soli (vidi barij). Talog se otapa i u višku ugljične kiseline, kao i u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini, pri čemu se oslobađa ugljikov(IV) oksid, plin bez boje i mirisa. Usljed nastalog CO_2 šumi i pjeni se.



Oksalatni ioni ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), amonijev oksalat u amonijačnoj i octeno-kiseloj otopini taloži bijeli talog CaC_2O_4 . Talog je topljiv u jakim mineralnim kiselinama (HCl i HNO_3).



Bojanje plamena: Hlapljive soli kalcija, primjerice kloridi i nitrati, obojiti će plamen (vidi postupak kod barija). Pt-žicu uroni u otopinu Ca^{2+} iona i unesi je u nesvijetleći dio Bunsenova plamenika. Pojava narančastocrvenog plamena (boja cigle) ukazuje na prisutnost Ca^{2+} iona.

Ponašanje Ca^{2+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Uzmi 3-4 kapi otopine Ca^{2+} iona u kušalicu. Dodaj desetak kapi $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $c(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$, i koncentrirane otopine amonijaka sve dok otopina ne postane jako lužnata (lakmus). Centrifugiranjem odvoji talog i otopinu. Talog otopi

dodatkom 3-4 kapi octene kiseline. Otopini dodaj 1-2 kapi $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Nastanak bijelog taloga ukazuje na prisutnost Ca^{2+} iona. Dodatkom klorovodične kiseline otopi talog. Ispitaj prisutnost Ca^{2+} iona bojanjem plamena. Pojava narančastocrvenog obojenja u nesvijetlećem djelu Bunsenova plamenika dokazuje prisutnost Ca^{2+} iona.

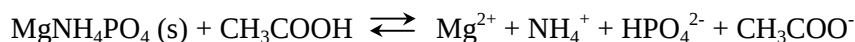


Magnezij, Mg

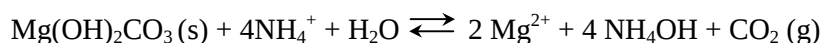
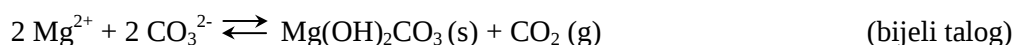
Magnezij je element 2. skupine periodnog sustava elemenata, kovina srebrnobijele boje. Kao i sve zemnoalkalijske kovine pravi spojeve stupnja oksidacije +2

Reakcije Mg^{2+} iona:

Hidrogenfosfatni ioni (HPO_4^{2-}), taloži u amonijačnoj otopini (da ne nastane $\text{Mg}(\text{OH})_2$) bijeli kristalinični talog MgNH_4PO_4 . Ova reakcija se uobičajnije izvodi u kiselom mediju, a potom se kiselost postepeno smanjuje dodavanjem otopine amonijaka kap po kap dok se ne istaloži MgNH_4PO_4 . Talog je topljiv u mineralnim kiselinama (HCl , HNO_3) kao i u octenoj kiselini.



Karbonatni ioni (CO_3^{2-}) dodatkom alkalijskih karbonata otopina koja sadrži Mg^{2+} ione taloži se iz slabo lužnatih i neutralnih otopina bijeli amorfni talog bazičnog magnezijeva karbonata, $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, topljiv u kiselini i amonijevim solima. U prisutnosti viška amonijevih soli talog ne nastaje. Amonijev karbonat taloži bijeli talog MgCO_3 uz kuhanje i samo ukoliko u otopini nisu prisutne amonijeve soli.



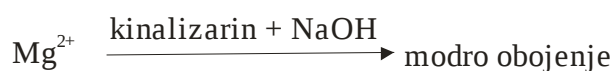
1,2,5,8-Tetrahidroksiantrakinon (Kinalizarin); $(C_{14}H_8O_6)$, $Mg(OH)_2$ s kinalizarinom reagira dajući modro obojenje boje različka.

Osjetljivost reakcije je 0,25 μg magnezija, a granična koncentracija 1:200 000.

Postupak: Stavi 2-3 kapi otopine Mg^{2+} iona u kušalicu. Dodaj 1-2 kapi kinalizarina i zaluži s NaOH. Nastaje modri talog ili obojenje.

Ponašanje Mg^{2+} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Uzmi 3-4 kapi otopine Mg^{2+} iona u kušalicu. Dodaj desetak kapi $(NH_4)_2HPO_4$, $c\{(NH_4)_2HPO_4\} = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$, i zaluži otopinom amonijaka sve dok otopine ne postane jako lužnata (lakmus). Centrifugiranjem odvoji talog i otopinu. Talog otopi dodatkom octene kiseline. Otopini dodaj kinalizarina i otopinu NaOH, $c(NaOH) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, dok se ne pojavi modro obojenje.



Razdvajanje i dokazivanje kationa V. skupine

Postupak 1: Dio uzorka kationa V. skupine (oko 1.0 mL) prenesi u kušalicu. Dodaj 10 kapi otopine taložnog skupinskog reagensa, $c\{(NH_4)_2HPO_4\} = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$, i koncentrirane otopine amonijaka, dok otopina ne postane jako lužnata (lakmus, miris na amonijak). Nastali talog odvoji centrifugiranjem (1). Talog dobro isperi vodom i dalje analiziraj na prisutnost kationa V skupine.

Postupak 2: Ispranom talogu dodaj 5 kapi koncentrirane octene kiseline (2) i dobro promiješaj. Ukoliko ostane neotopljenog taloga otopi ga dodatkom vode, kap po kap dok se cjeli talog ne otopi. Ukupni volumen otopine trebao bi iznositi oko 2,0 mL. Ukoliko je manji dodaj vode do 2,0 mL. Otopini dodaj 5-6 kapi kalijeva kromata, $c(K_2CrO_4) = 1,000 \text{ mol L}^{-1}$. Nastali talog odvoji centrifugiranjem. Talog žute boje ukazuje na prisutnost **BARIJA**. Talog otopi dodatkom koncentrirane klorovodične

kiseline. Kiselinu dodaj kap po kap. Upari na vodenoj kupelji do pola i ispitaj bojanjem plamena (3). Ukoliko test bojanja plamena daje zeleno obojenje prisutan je **BARIJ**.

Postupak 3: Centrifugat iza postupka 2 u kojem je višak kromatnih iona i ostali kationi V skupine zaluzi dodatkom otopine amonijaka, kap po kap, dok se ne osjeti miris na amonijak. Nastali talog odvoji centrifugiranjem. Centrifugat baci. (4). Talog koji sadrži fosfate prisutnih kationa V skupine dalje analiziraj. Talog otopi dodatkom koncentrirane octene kiseline i dodaj isti volumen vode. Otopini dodaj 4-5 kapi amonijeva sulfata, $c(\text{NH}_4)\text{SO}_4 = 1,000 \text{ mol L}^{-1}$, zagrij na vodenoj kupelji do vrenja, ohladi na sobnu temperaturu i centrifugiraj. Nastali bijeli talog ukazuje na prisutnost **STRONCIJA** (5). Talog isperi vrućom vodom. Opranom talogu dodaj kap po kap koncentrirane klorovodične kiseline i napravi test bojanja plamena. Pojava karmincrvenog obojenja u nesvijetlećem dijelu Bunsenova plamena ukazuje na prisutnost **STRONCIJA**.

Postupak 4: Centrifugat iz postupka 3 ispitaj na prisutnost Ca^{2+} i Mg^{2+} iona. Otopini dodaj 5-6 kapi amonijeva oksalata, $c\{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\} = 0,250 \text{ mol L}^{-1}$, i zagrij na vodenoj kupelji do vrenja (6). Pojava bijelog taloga ukazuje na prisutnost **KALCIJA**. Talog odvoji centrifugiranjem. Talog otopi dodatkom koncentrirane klorovodične kiseline i napravi test bojanja plamena. Narančastocrveno obojenje plamena ukazuje na prisutnost **KALCIJA**.

Postupak 6: Centrifugatu nakon postupka 5, odnosno dokazivanja kalcijevih(II) kationa, dodaj 2-3 kapi kinalizarina i zaluzi otopinom natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$ (7) Pojava modrog obojenja boje različka ukazuje na prisutnost **MAGNEZIJA**.

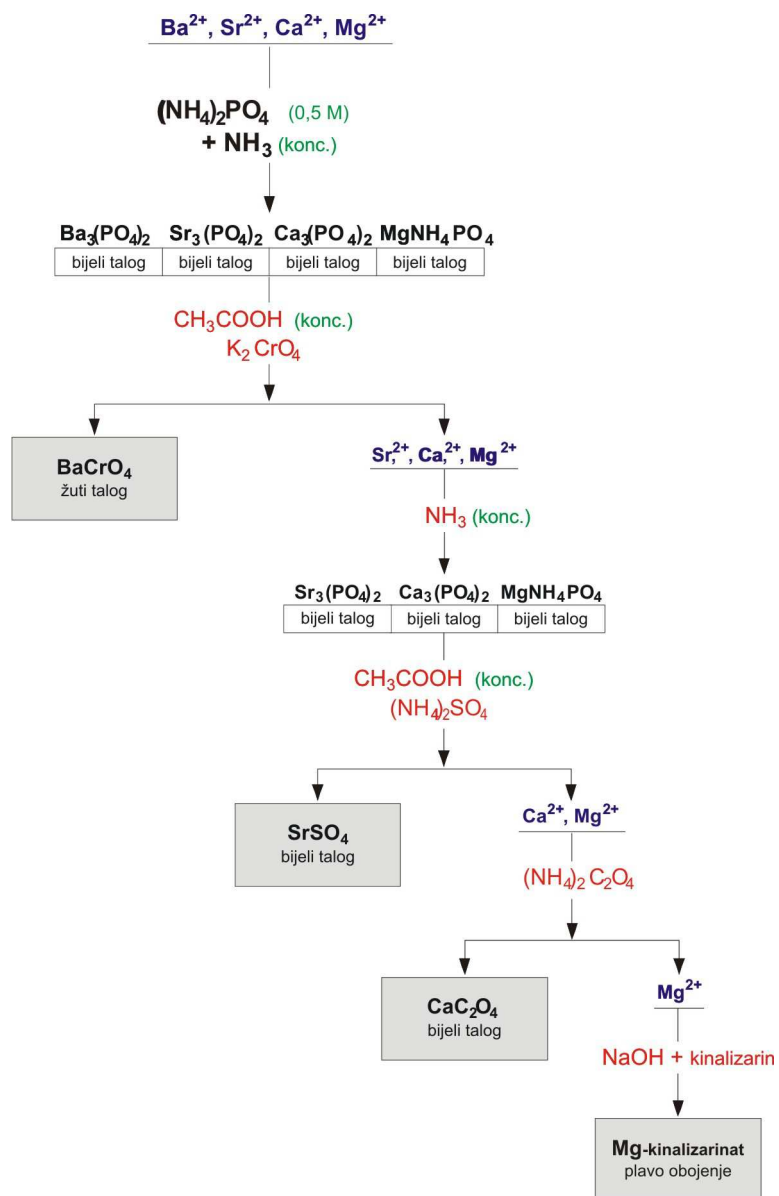
Napomene:

1. Fosfati kationa V skupine ne talože se istovremeno. Naime magnezijevi(II) kationi kao MgNH_4PO_4 taloži se posljednji. Ovi talozi su želatinozni i zbog toga kod taloženja sa skupinskim taložnim reagensom dolazi do koprecipitacije Mg^{2+} iona ili do njihovog naknadnog taloženja. Poželjno je sačekati nakon dodatka skupinskog reagensa, a nakon toga može se ubrzati taloženje Mg^{2+} iona tako da se staklenim štapićem trlja o stijenku kušalice, čime se ubrzava taloženje magnezija kao kristaliničnog $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.
2. Kako se BaCrO_4 ne taloži kod veće koncentracije H^+ iona u otopini, treba dodati octenu kiselinu, a ne neku jaku mineralnu kiselinu (vidi barij).

3. Hlapljive soli (su kloridi ili nitrati) Ba^{2+} , Sr^{2+} i Ca^{2+} iona bojaju plamen. Iz tog razloga BaCrO_4 , SrSO_4 i CaC_2O_4 treba otopiti u klorovodičnoj kiselini kako bi dobili hlapljive soli i mogli primijeniti test bojanjem plamena.
4. Svrha ovog postupka je da se ukloni višak obojenog kromatnih iona poslije dokazivanja Ba^{2+} iona.
5. Potpuno odvajanje stroncija i kalcija nije uvijek moguće postići, posebno ako se stroncij taloži kao SrSO_4 . Zbog toga stroncij može zaostati i taložiti se kasnije kao stroncijv oksalat uz kalcij.
6. Kod taloženja i dokazivanja kalcija kao kalcijeva oksalata vrši se zagrijavanje na vodenoj kupelji zato što se CaC_2O_4 bolje taloži iz prezasićene otopine,.
7. Kod dokazivanja magnezija kinalizarinom potrebno je dodati veću količinu hidroksidnih iona da nastane $\text{Mg}(\text{OH})_2$, koji potom reagira s kinalizarinom stvarajući modro obojenje.

Kationi V skupine mogu se taložiti kao karbonati. U tom slučaju skupinski taložni reagens je amonijev karbonat, $c\{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\} = 2,500 \text{ mol L}^{-1}$. Kontrola koncentracije karbonatnih iona postiže se dodavanjem amonijevih soli, koje imaju ulogu pufera i djeluju na pH otopine, odnosno koncentraciju iona CO_3^{2-} u otopini. Da bi se istaložili karbonati V skupine potreban pH je 9,2. Kod taloženja ove skupine kao karbonata, magnezij ulazi u VI skupinu kationa, a samo Ba^{2+} , Sr^{2+} i Ca^{2+} ioni ostaju u V skupini.

SUSTAVNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE V SKUPINE KATIONA



KATIONI VI. SKUPINE

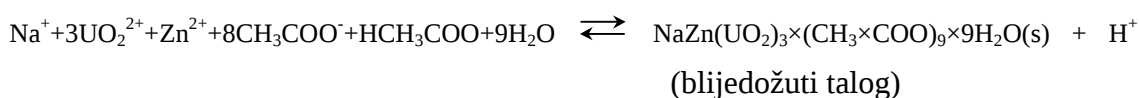
U ovu skupinu spadaju kationi koji nemaju zajedničkoga taložnog reagensa, ne talože se u prethodnim grupama pa se dokazuju pojedinačnim reakcijama. To su: Na^+ , K^+ i NH_4^+ ioni.

NATRIJ, Na

Natrij je element 1. skupine periodnog sustava elemenata, kovina srebrnobijele boje. Kao i ostale alkalijske kovine veoma je mekan, može se rezati nožem i izuzetno je reaktivan. Zbog velike reaktivnosti površina kovine brzo se prevlači slojem oksida odnosno hidroksida. Uz to, zbog ovakve reaktivnosti, posebni je problem čuvanje. Čuva se u petroleju ili nekom drugom inertnom ugljikovodiku. U svim spojevima, kao ustalom i sve ostale alkalijske kovine ima isključivo stupanj oksidacije +1.

Reakcije Na^+ iona:

Cinkov uranilov acetat, $\text{HZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$, je vrlo specifičan i osjetljiv reagens za natrij i u octeno kiseloj otopini taloži blijedožuti kristalinični talog, $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3 \times (\text{CH}_3\text{COO})_9$. Kalijevi i amonijevi ioni ne smetaju, ukoliko su prisutni u malim količinama. Osjetljivost reakcije je $12,5 \times 10^{-6}$ g natrija.

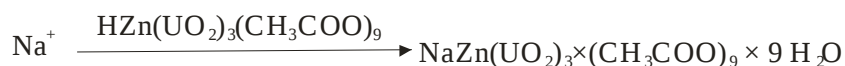


Postupak: Dodaj par kapi neutralne otopine Na^+ u kušalicu. Dodaj nekoliko kapi cinkov uranilov acetata i staklenim štapićem trljaj uz stijenku kušalice (ubrzava se kristalizacija). Pojava blijedožutog taloga ukazuje na prisutnost Na^+ iona.

Bojanje plamena: Hlapljive soli natrija boje plamen intenzivno žutom bojom. Trajanje obojenja je 10-15 sekundi. Ukoliko je intenzitet boje slabiji ili kraći pripazi da natrij nije prisutan kao onečišćenje.

Ponašanje Na^+ iona tijekom dokazivanja:

Uzmi par kapi otopine Na^+ u kušalicu, dodaj cinkov uranilov acetat. Snažno trljaj staklenim štapićem uz stijenku kušalice. Pojava žutog kristaliničnog taloga ukazuje na prisutnost Na^+ iona u otopini.



KALIJ, K

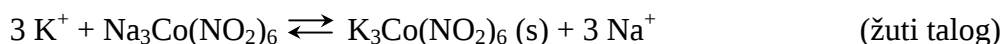
Kalij je element 1. skupine periodnog sustava elemenata. To je kovina srebrnobjele boje. Veoma je mekan, može se rezati nožem. Kao i natrij izuzetno je reaktivan i jak reducens. Zbog velike reaktivnosti površina metala brzo se prevlači slojem oksida, odnosno hidroksida. Čuva se u petroleju ili nekom drugom inertnom ugljikovodiku. U svim spojevima, kao ustalom i sveostale alkalijske kovine, ima isključivo stupanj oksidacije +1.

Reakcije K^+ iona:

Perkloratni ioni (ClO_4^-), talože iz neutralne otopine bijeli kristalinični talog, $KClO_4$, slabo topljiv u vodi, netopljiv u alkoholu. Topljivost taloga smanjuje se dodatkom istog volumena etilnog alkohola. **Pazi: alkoholna otopina ne smije se zagrijavati jer može doći do eksplozije.** Kod izvođenja reakcije treba znati da NH_4^+ ioni u otopini smetaju, jer daje istu reakciju (moraju se ukloniti primjerice izdimljavanjem).



Heksanitrokobaltat(III), {iz $Na_3[Co(NO_2)_6]$ }, u neutralnoj i slabo kiselj otopini taloži žuti kristalinični talog, $K_3[Co(NO_2)_6]$, netopljiv u razrijeđenoj octenoj kiselini. Ukoliko talog ne nastane neposredno nakon dodatka reagensa, taloženje se može ubrzati zagrijavanjem na vodenoj kupelji. Ako su prisutni NH_4^+ ioni mogu dati slični signal.



Bojanje plamena: Hlapljive soli kalija boje plamen ljubičasto. Ukoliko je uz kalij prisutan i natrij, boja plamena će se vidjeti kroz filter, kobaltno staklo, koje apsorbira žutu svjetlost atoma natrija.

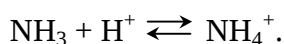
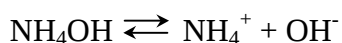
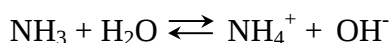
Ponašanje K^+ iona tijekom dokazivanja:

Stavi 2-3 kapi otopine K^+ iona satno stakalce, dodaj par kristalića $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Pojava žutosmeđeg taloga ukazuje na prisutnost K^+ iona.



AMONIJAK, NH₃

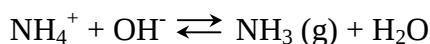
Amonijak, NH₃, predstavlja najvažniji spoj dušika, koji spada u 15. skupinu periodnog sustava elemenata. Pri sobnoj temperaturi plin, oštra bockava i neugodna mirisa. Zbog dipolnog karaktera molekule vode i amonijaka, vrlo je topljiv u vodi, dajući otopinu lužnatih svojstava.



Reakcije NH₄⁺ iona:

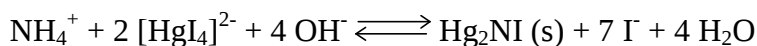
Amonijevi ioni dokazuju se neposredno iz izvorne otopine za analizu.

Hidroksidni ioni (OH⁻), jake lužine kuhanjem oslobađaju plinoviti NH₃. Uzmi 1,0 mL otopine i dodaj natrijev hidroksid u višku, c(NaOH) = 5,000 mol L⁻¹. Zagrijavaj na vodenoj kupelji, pri čemu se oslobađa se amonijak:



Plin NH₃ se dokazuje po mirisu. Ima oštar bockast i neugodan miris. Navlaženi lakmus papir (crveni), ukoliko držiš iznad kušalice poplavi. Vlažan fenolftalein papir ukoliko se drži iznad otvora kušalice pocrveni. Također, filtrirni papir navlažen otopinom Hg₂(NO₃)₂, ako se drži iznad kušalice pocrni. Papir ne smije doći u dodir s otopinom ili kušalicom.

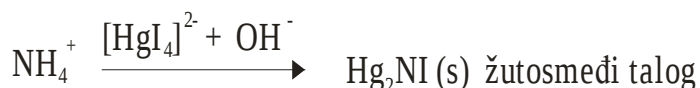
Tetrajodomerkurat(II) (iz K₂[HgI₄]), poznat kao Nesslerov reagens, taloži u jako lužnatoj otopini žutosmeđi talog ili obojenje ovisno o koncentraciji NH₄⁺ iona u otopini. Reakcija je vrlo osjetljiva, te već kod prisutnih tragova NH₄⁺ u otopini daje žuto obojenje.



Ponašanje NH₄⁺ iona tijekom dokazivanja:

Amonijevi ioni dokazuje se u izvornoj otopini ili krutom uzorku dodatkom NaOH ili Nesslerovog reagensa. Uzmi 1,0 mL otopine koju analiziraš na prisutnos amonijevih iona, dodaj 1,0 mL NaOH. Kušalicu zagrij na vodenoj kupelji. Na otvor kušalice stavi filtrirni papir navlažen otopinom Hg₂(NO₃)₂. Ukoliko su prisutni amonijevi ioni pojaviti

će se crno obojenje na papiru. Prisutnost NH_4^+ iona može se ispitati i dodatkom Nesslerovog reagensa. Pojava žutog obojenja ili žutosmeđeg taloga ukazuje na prisutnost NH_4^+ iona.



Razdvajanje i dokazivanje kationa VI skupine:

Prisutnost amonijaka uvijek se ispituje iz izvorne otopine, jer se kod sustavne analize amonijevi ioni nalazi u otopini, bilo da se dodaju kao taložni reagens ili NH_3 otopina.

Postupak 1: Uzmi 1,0 mL izvorne otopine (1), dodaj 1,0 mL NaOH. Kušalicu zagrij na vodenj kupelji. Na otvor kušalice stavi filtrirni papir navlažen otopinom $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Ukoliko je prisutan **AMONIJA** pojaviti će se crno obojenje na filtrirnom papiru. Prisutnost NH_4^+ iona može se ispitati i dodatkom Nesslerovog reagensa (2). Pojava žutog obojenja ili žutosmeđeg taloga ukazuje na prisutnost **AMONIJA**.

Postupak 2: Par kapi otopine stavi u kušalicu, dodaj 5-6 kapi $\text{HZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$. Nastanak blijedožutog taloga ukazuje na prisutnost **NATRIJA** u uzorku. Prisutnost Na^+ provjeri i bojanjem plamena. Pojava intenzivnog žutog plamena također ukazuje na prisutnost **NATRIJA**.

Postupak 3: Nekoliko kapi otopine ukapaj u kušalicu. U drugoj kušalicu otopi par kapi $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ u destiliranoj vodi (3). 1-2 kapi ovog reagensa dodaj u ispitivanu otopinu. Pojava žutog taloga ukazuje na prisutnost **KALIJA** (provjeri prisutnost NH_4^+ iona, zbog sličnosti reakcije). **Izdimi soli amonijak** i provjeri bojanjem plamena, uz upotrebu kobalnog stakla (4) prisutnost K^+ iona. Pojava ljubičastog obojenja ukazuje na prisutnost **KALIJA** u otopini.

Napomene:

1. Prisutnost amonijevih iona uvijek ispitaj iz originalne otopine.
2. Intenzitet obojenja ili pojave taloga kod dodatka otopine Nesslerovog reagensa ovisi o količini prisutnih Na^+ iona u uzorku. Otopina Nesslerovog reagensa uvijek se priprema svježa.
3. Ukoliko amonijevi ioni nisu potpuno uklonjeni prije analize na K^+ ione, pojava žutog taloga dodatkom $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, može potjecati i od prisutnih NH_4^+ iona. Zato, uvijek prije dokazivanja K^+

iona ispitaj u otopini prisutnost NH_4^+ iona Nesslerovim reagensom. Ukoliko ih ima ukloni ih i tek nakon toga dokazuj kalij.

4. Spojevi kalija su hlapljiviji od spojeva natrija. Zato kod analize plamenom na prisutnost kalijevih iona u uzorku, boju plamena treba promatrati kroz kobaltno staklo, koje je u stvari optički filter koji apsorbira žutu svjetlost atoma natrija.

SLIJEDNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE ANIONA

Kao i kationi, anioni se dijele u skupine na temelju djelovanja skupinskog taložnog reagensa. Kation skupinskog reagensa daje teško topljivu sol s pojedinom grupom aniona, tako da se anioni na taj način mogu podijeliti u pet skupina. Sistematika aniona, slično kao i kationa, temelji se na topljivosti soli acetata ili nitrata kalcija, barija, kadmija i srebra.

Priprava otopine za sustavno ispitivanje aniona

Otopinu za ispitivanje aniona pripravlja se otapanjem uzorka u destiliranoj vodi ili u otopini natrijeva karbonata. Otopina se pripravlja na jedan od sljedećih načina:

1. Uzorak je topljiv u vodi i sadrži katione VI skupine kao Na^+ , K^+ i NH_4^+ ione. Samo vodenu otopinu ovih soli moguće je izravno upotrijebiti kod sustavne analize aniona. U svim ostalim slučajevima pripravlja se tzv. **sodna otopina**: Oko 0.5 g uzorka aniona usitni u tarioniku, prenesi u manju čašu i dodaj 5-10 mL zasićene otopine natrijevog karbonata te zagrij uz miješanje. Kuhaj oko pet minuta. Otopinu razrijedi vodom na volumen prije kuhanja. Kod ispitivanja uzorka sa sodnom otopinom, karbonati se ispituju u izvornom uzorku.

Postupak: Otopi manju količinu krutog uzorka (0,2-0,5 g) u 5-10 mL destilirane vode. pH otopine ispitaj indikatorskim papirom. Ako je otopina kisela, neutraliziraj je do pH 7 razrijeđivanjem otopinom natrijeva hidroksida. Ovako pripremljenu otopinu analiziraj dalje.

1. Uzorak je topljiv u vodi i sadrži katione koji daju netopljive karbonate (od I do VI skupine ili Mg^{2+} ione). Na uzorak se djeluje razrijeđenom otopinom Na_2CO_3 i zagrije. Nastali talog odijeli filtriranjem, a u filtratu, takozvanoj sodnoj otopini, nalaze se soli natrija koje ispituje.

Postupak: Uzmi oko 5,0 mL otopine i neutraliziraj otopinom natrijeva karbonata. Dodaj oko 1,0 g krutog Na_2CO_3 i kuhaj pet minuta. Odvoji talog, a centrifugat neutraliziraj. U neutralnoj sodnoj otopini ispitaj anione reakcijama za ispitivanje aniona.

3. Uzorak je topljiv u u kiselini. Uzorak se kuha u koncentriranoj otopini Na_2CO_3 i dalje analizira po postupku 2.

4. Uzorak je netopljiv u kiselini. Uzorak se tali krutim Na_2CO_3 . Ohlađena talina otapa se u vodi, talog filtrira, a filtrat ispituje na anione po postupku 2.

Analitičke skupine aniona

Skupina	Skupinski reagens	Anioni
I SKUPINA	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ili $\text{Ca}(\text{Ac})_2$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, BO_3^{3-} , SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}
II SKUPINA	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ili $\text{Ba}(\text{Ac})_2$	SO_4^{2-} , IO_3^- , CrO_4^{2-}
III SKUPINA	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ili $\text{Cd}(\text{Ac})_2$	S^{2-} , CN^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
IV SKUPINA	AgNO_3 ili $\text{Ag}(\text{Ac})_2$	SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^-
V SKUPINA	nema skupinskog reagensa	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , BrO_3^- , ClO_3^-

Kod analize čvrstog uzorka aniona potrebno je, prije sustavne analize aniona po skupinama, te pojedinačne analize aniona unutar jedne skupine napraviti prethodna ispitivanja uzorka i to:

1. ispitivanje čvrstog uzorka koncentriranom i razrijeđenom H_2SO_4 , $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,00 \text{ mol L}^{-1}$.
2. ispitivanje čvrstog uzorka na oksidacijska ili reduksijska svojstva aniona
3. sustavno odjeljivanje aniona po skupinama taloženjem sa skupinskim taložnim reagensom.

Prethodna ispitivanja sumpornom kiselinom

Ako na čvrsti uzorak aniona djelujemo sumpornom kiselinom nastaje produkt koji je moguće uočiti, osjetiti ili dokazati pomoću karakterističnog reagensa. Naime, ako anion potječe iz slabe kiseline djelovanjem razrijeđene kiseline na čvrsti uzorak vežu se H^+ ioni iz kiseline s anionom koji ispitujemno u slabo ioniziranu molekulu. Nastale kiseline prepoznavamo po karakterističnim svojstvima primjerice po oštrom mirisu, (CH_3COOH), po burnom razvijanju plina, (H_2CO_3), ili je nastali plin moguće dokazati karakterističnim reagensom (SO_2 , CO_2 , HCN itd.)

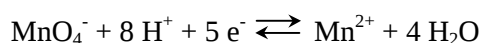
Koncentrirana H_2SO_4 djeluje mnogo jače. Ona oslobađa i jako hlapljive soli, a uz to može djelovati i kao oksidans, ukoliko je prisutan anion reducens.

Postupak: U malu suhu kušalicu stavi kristaliće uzorka i dodaj H_2SO_4 , $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$. Ako nema vidljive reakcije kušalicu lagano zagrij. Na isti način ispituje se uzorak prema djelovanju koncentrirane H_2SO_4 . Kod toga, ukoliko se uzorak na koji se djelovalo koncentriranom H_2SO_4 zagrijava, treba biti oprezan zbog moguće eksplozije (klorati) ili izbijanja kiseline iz kušalice i moguće ozljede. Razvijeni plin pri djelovanju s H_2SO_4 ispituje se pomoću osjetila (boja i miris) ili karakterističnog reagensa. Reagens se mora dovesti u neposredni dodir s plinom preko staklenog štapića ili filtarskog papira.

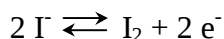
Ispitivanje oksidacijskih i redukcijskih svojstava aniona

Ispitivanja se provode u slabo kiseloj otopini. Otopina uzorka razdijeli se u tri epruvete i vrši ispitivanje. Kao reagens koristi se vrlo razrijeđena otopina KMnO_4 , joda i kalijeva jodida.

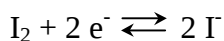
Postupak: U kušalicu stavi 0,5 mL otopine uzorka, dodaj kap sumporne kiseline H_2SO_4 , $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,00 \text{ mol L}^{-1}$, te 1-2 kapi otopine KMnO_4 . Ukoliko se boja kalijeva permanganata nije izgubila, kušalicu lagano zagrij do vrenja. Ako se boja izgubila prisutan je anion redukcijskog djelovanja.



U drugu kušalicu stavi 0,5 mL otopine uzorka, dodaj kap sumporne kiseline, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,00 \text{ mol L}^{-1}$, i otopine kalijeva jodida. Ukoliko se otopina oboji modro (izlučuje se elementarni jod), prisutan je anion oksidacijskog djelovanja.



U treću kušalicu stavi 0,5 mL otopine uzorka, i dodaj kap sumporne kiseline H_2SO_4 , $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,00 \text{ mol L}^{-1}$, te 1-2 kapi otopine škroba, a zatim kap po kap otopine joda koja se sa škrobom oboji modro. Ukoliko se boja izgubi prisutan je anion redukcijskog djelovanja.



Na ovaj način prethodnim ispitivanjem svojstava ispitivanog aniona možemo olakšati samu analizu uzorka, jer se na ovaj način može isključiti prisutnost znatnog broja aniona i smanjiti broj aniona koje treba dalje analizirati.

**Tabelarni prikaz prethodnih ispitivanja krutog uzorka na prisutnost aniona
redukcijskog ili oksidacijskog djelovanja**

(DA znači ima reakcije između aniona i oksidansa ili reducensa a NE znači da reakcije nema)

Anion	Oksidans	Oksidans	Reducens
	KMnO ₄	I ⁰	I ⁻
CO ₃ ²⁻ (karbonat)	NE	NE	NE
C ₂ O ₄ ²⁻ (oksalat)	DA (t ⁰ C)	NE	NE
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ (tartarat)	DA	NE	NE
SO ₃ ²⁻ (sulfit)	DA	DA	NE
BO ₃ ³⁻ (borat)	NE	NE	NE
AsO ₄ ³⁻ (arsenat)	NE	NE	DA
AsO ₃ ³⁻ (arsenit)	DA	DA	NE
PO ₄ ³⁻ (fosfat)	NE	NE	NE
F ⁻ (fluorid)	NE	NE	NE
SO ₄ ²⁻ (sulfat)	NE	NE	NE
IO ₃ ⁻ (jodat)	NE	NE	DA
CrO ₄ ²⁻ (kromat)	NE	NE	DA
Cr ₂ O ₇ ²⁻ (dikromat)	NE	NE	DA
S ²⁻ (sulfid)	DA	+	NE
CN ⁻ (cijanid)	DA	NE	NE
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ heksacijanoferat(II)	DA	NE	NE
[Fe(CN) ₆] ³⁻ heksacijanoferat(III)	NE	NE	DA
SCN ⁻ (tiocijanat)	DA	NE	NE
Br ⁻ (bromid)	DA	NE	NE
I ⁻ (jodid)	DA	NE	NE
Cl ⁻ (klorid)	DA	NE	NE
S ₂ O ₃ ²⁻ (tiosulfat)	DA	NE	NE
BrO ₃ ⁻ (bromat)	NE	NE	DA
ClO ₃ ⁻ (klorat)	NE	NE	DA
NO ₃ ⁻ (nitrat)	NE	NE	NE
NO ₂ ⁻ (nitrit)	DA	NE	NE
Ac ⁻ (acetat)	NE	NE	NE

Tabelarni prikaz produkata reakcije aniona sa sumpornom kiselinom

(DA znači ima reakcije između aniona i sumporne kiseline a NE znači da reakcije nema)

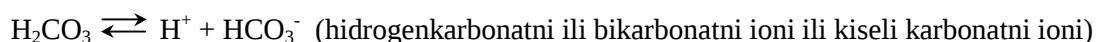
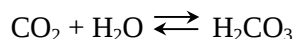
Anion	H ₂ SO ₄ c(H ₂ SO ₄) = 2,00 mol L ⁻¹	H ₂ SO ₄ konc.	Produkt reakcije plin ili hlapljiva kiselina	Primjedba pojava boje, mirisa ili razvijanje plina
CO ₃ ²⁻ (karbonat)	DA	DA	CO ₂	šumi, izdvajanje mjehurića
C ₂ O ₄ ²⁻ (oksalat)	NE	DA	CO	šumi, izdvajanje mjehurića, gori modrim plamenom
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ (tartarat)	NE	DA	(SO ₂ +CO ₂)	miris po izgorjelom šećeru, uzorak pocrni
SO ₃ ²⁻ (sulfit)	DA (uz dodatak H ₂ O ₂)	NE	SO ₂	oštar, zagušljiv miris, izlučuje S ⁰ , KIO ₃ +škrob papir pomodri
S ²⁻ (sulfid)	DA	DA	H ₂ S	miris na pokvorena jaja, papir namočen s Pb(Ac) ₂ pocrni
CN ⁻ (cijanid)	DA razvija se HCN	DA razvija se CO	HCN ili CO	PAZI, JAKI OTROV , miris na gorki badem, CO gori modrim plamenom
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ heksacijanoferat(II)	DA razvija se HCN	DA razvija se CO	HCN ili CO	PAZI, JAKI OTROV , miris na gorki badem, CO gori modrim plamenom
[Fe(CN) ₆] ³⁻ heksacijanoferat(III)	DA razvija se HCN	DA razvija se CO	HCN ili CO	PAZI, JAKI OTROV , miris na gorki badem, CO gori modrim plamenom
SCN ⁻ (tiocijanat)	NE	DA	SO ₂	oštar zagušljiv miris, izlučuje S ⁰
Br ⁻ (bromid)	NE	DA	HBr + Br ₂	smeđi, zagušljiv miris
I ⁻ (jodid)	NE	DA	I ₂	ljubičast, oštar miris, otopina smeđe-crvena
Cl ⁻ (klorid)	NE	DA	Cl ₂	crveno-smeđi oštar miris,
S ₂ O ₃ ²⁻ (tiosulfat)	DA	DA	SO ₂	oštar, zagušljiv miris, KIO ₃ +škrob papir pomodri
BrO ₃ ⁻ (bromat)	NE	DA	HBr + Br ₂	smeđi plin
ClO ₃ ⁻ (klorat)	NE	DA	ClO ₂	PAZI, LAKO EKSPLODIRA , žut zagušljiv miris
NO ₃ ⁻ (nitrati)	NE	DA	NO ₂ (uz Cu)	smeđi zagušljiv miris
NO ₂ ⁻ (nitrit)	DA	DA	NO ₂	smeđi plin, zagušljiv miris, KI+škrob papir pomodri, otopina posmeđi
Ac ⁻ (acetat)	DA	DA	CH ₃ COOH	miris na ocat

TALOŽENJE ANIONA I SKUPINE

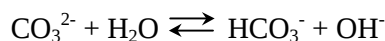
Anioni I skupine talože se u obliku teško topljivih soli kalcija. Zajednički reagens za taloženje aniona I skupine je kalcijev acetat, ili kalcijev nitratr, $c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,1000 \text{ mol L}^{-1}$.

Karbonatni ioni, CO_3^{2-}

Karbonatni ioni su anioni ugljične kiseline koja nastaje otapanjem ugljikova(IV) oksida u vodi. Kiseline je slaba i ionizira u dva stupnja:



Hidrogenkarbonatni ioni imaju slabo izražena bazna svojstva, dok su karbonatni ioni jaka baza i vodene otopine karbonatnih iona reagiraju izrazito lužno.



Preporuča se analiza karbonatnih iona iz originalnog uzorka.

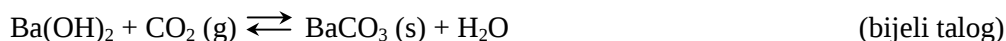
Reakcije CO_3^{2-} iona:

Kalcijev nitrat, ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), skupinski taložni reagens taloži u lužnatoj i neutralnoj otopini bijeli talog kalcijev karbonata. Talog je topljiv u kiselinama.



Sumporna kiselina (H_2SO_4), razrijeđena i koncentrirana razvija plin CO_2 , bez boje i mirisa koji šumi, pa se tako na stijenkama kušalice vide mjehurići. Nastali plin, može se dokazati otopinom $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Postupak Stakleni štapić umočen u otopinu $\text{Ba}(\text{OH})_2$, postavi iznad otvora kušalice i ikoliko se na stjenkama štapića pojavi bijelog taloga prisutni su karbonatnih ioni.



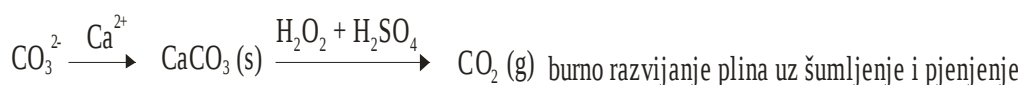
Oksidacijska i redukcijska sredstva, vrlo razrijeđena otopina KMnO_4 , joda i kalijeva jodida ne reagiraju. Ispitivanja se provode u slabo kiseljoj otopini. Otopina uzorka razdjeli se u tri kušalice i provedi ispitivanje. Vidi prethodno ispitivanja krutog uzorka.

Ponašanje CO_3^{2-} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Karbonatni ioni ispituje se iz originalnog uzorka. U kušalicu stavi krutog uzorka ili 10 kapi otopine koja se analizira. Kruti uzorak otopi dodatkom vode i 3-4 kapi vodikova peroksida, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$ ili 0,100 g krutog KClO_3 . Dodaj 10 kapi sumporne kiseline,

$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Otvor kušalice drži okrenut od sebe. Burno razvijanje plina uz šumljenje i pjenjenje ukazuje na prisutnost karbonatnih iona. Stakleni štapić umočen u otopinu $\text{Ba}(\text{OH})_2$, postavi iznad otvora kušalice. Pojava bijelog taloga na stjenkama štapića ukazuje na prisutnost karbonatnih iona.

Na otvor kušalice u kojoj se razvija plin postavi manji stakleni lijevak u kojem se nalazi filtrirni papir namočen otopinom natrijeva karbonata, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$, i otopinom fenolftaleina, $w(\text{fenolftalein}) = 0.5\%$. Nastali plin, CO_2 , koji se razvija djelovanjem sumporne kiseline na uzorak obezboji crvenu boju filterirnog papira.



Tartaratni ioni, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$

Tartaratni ioni su anioni vinske kiseline, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Vinska kiselina je čvrst kristalinični spoj dobro topljiv u vodi. Ionizira u dva stupnja i daje dva niza soli.

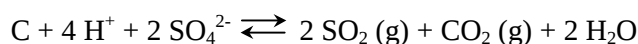
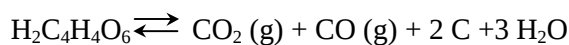


Reakcije $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ iona:

Kalcijev nitrat, $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$, skupinski taložni reagens taloži bijeli talog kalcijeva tartarata. Talog je topljiv u jakim mineralnim kiselinama..



Sumporna kiselina (H_2SO_4), razrijeđena ne reagira, dok koncentrirana razgrađuje krute tartarate, pri čemu se razvijaju plinovi SO_2 i CO_2 uz miris na nagorjeli šećer. Reakcija se izvodi u epruveti uz dodatak bar pet puta veće količine sumporne kiseline i zagrijavanje na otvorenom plamenu (Bunsenov plamenik). **Kod pokusa imati stalno na umu da se radi s vrelom koncentriranom sumpornom kiselinom.**



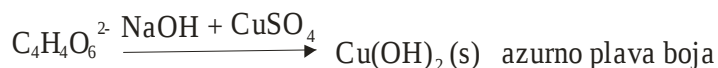
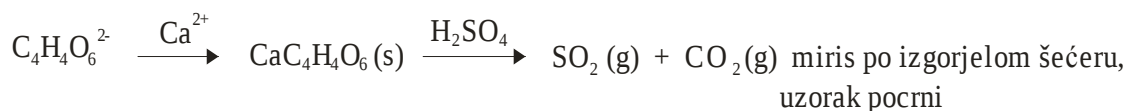
Rezorcinol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ je osjetljiv reagens za dokazivanje tartaratnih iona.

Postupak: Uzmi par kapi analita u kušalicu, te dodaj par kapi razrijeđene sumporne kiseline i magnezija u prahu. Pričekaj da se otopi magnezij. Dodaj oko 0,10 g rezorcinola i lagano promješaj dok se ne otopi. Lagano uz stjenke kušalice dodaj 2-3 mL koncentrirane sumporne kiseline. Oprezno zagrijavaj. Pojava crvene boje ili prstena u donjem sloju sumporne kiseline ukazuje na prisutnost tartaratnih iona.

Ponašanje $C_4H_4O_6^{2-}$ iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

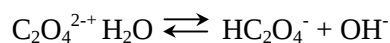
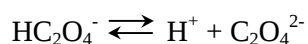
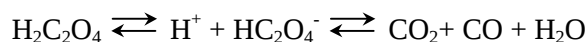
Preporuča se dokazivanje iz originalnog uzorka. U lončić za žarenje prenesi manju količinu krutog uzorka (može i 5-6 kapi test otopine). Dodaj par kapi koncentrirane sumporne kiseline. Crna, odnosno, tamna boja uzorka uz miris na nagorjeli šećer ukazuje na prisutnost tartaratnih iona.

Drugi nači dokazivanja tartarata: U kušalicu stavi 5-6 kapi test otopine koja se analizira na prisutnost tartaratnih iona (zajedno s moguće prisutnim talogom). Dodaj otopinu natrijeva hidroksida, $c(NaOH) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, do lužnate reakcije (lakmus papir). Dodaj 10-tak kapi otopine bakrova(II) sulfata, odnosno do pojave $Cu(OH)_2$. Kušalicu mućkaj oko pet minuta i centrifugiraj. Pojava azurno plave boje otopine ukazuje na prisutnost tartaratnih iona. Prisutnost amonijaka i arsenitnih iona smeta, te ih je potrebno ukloniti. Eventualno prisutne soli amonijaka uklanjaju se kuhanjem u višku razrijeđene otopine NaOH. Oslobođeni amonijak iskuhaj, otopinu ohladi, i neutraliziraj dodatkom razrijeđene otopine sumporne kiseline, provjeri lakmus papirom. Dodaj otopinu NaOH do slabo lužnate reakcije, a potom dodaj par kapi otopine bakrova(II) sulfata. Arsenitini ioni uklanjaju se taloženjem sumporovodikom iz kisele otopine. (Napomena: ovaj test za tartarate treba raditi ukoliko uzorak sadrži veće količine NO_3^- ili su istovremeno prisutni NO_3^- i Cl^- , jer u tom slučaju kod testa zagrijavanja originalnog uzorka s par kapi koncentrirane otopine sumporne kiseline, crna odnosno tamna boja uzorka uz miris na nagorjeli šećer može izostati.



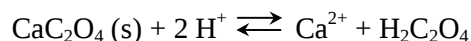
Oksalatni ioni, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Oksalatni ioni su anioni dvoprotonske oksalne kiseline koja je slaba kiselina s dva stupnja ionizacije. Kristalizira s dvije molekule vode. Oksalati alkalijskih kovina topljivi su u vodi. Oksalati zemnoalkalijskih kovina i gotovo svi ostali, netopljivi su u vodi, ali su topljivi u jakim kiselinama pri čemu nastaje oksalna kiselina. U vodi topljivi oksalati hidroliziraju, pa je vodena otopina slabo lužnata.



Reakcije $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iona:

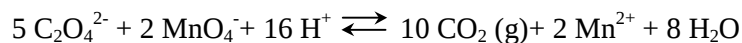
Kalcijev nitrat, $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$, skupinski taložni reagens taloži u lužnatoj i neutralnoj otopini teško topljiv bijeli kristalinični talog kalcijeva oksalata. Talog je topljiv u jakim mineralnim kiselinama pri čemu nastaje oksalna kiselina.



Sumporna kiselina (H_2SO_4), razrijeđena ne reagira s oksalatnim ionima dok koncentrirana razvija plinove CO i CO_2 . Plin koji se razvija zamućuje otopinu barijeva hidroksida (vidi karbonat), a CO gori plavičastim plamenom.



Oksidacijska sredstva (KMnO_4), oksidiraju oksalatne ione u CO_2 pri čemu se otopina obezboji. Reakcija se izvodi u kiselom mediju na vodenoj kupelji.



Rezorcinol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ otopljen u višku koncentrirane sumporne kiseline uz lagano zagrijavanje s oksalatnim ionima daje plavo obojenje.

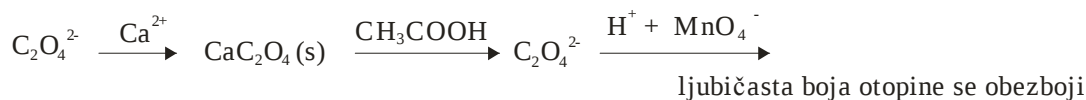
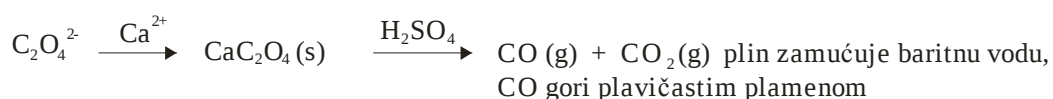
Postupak: Uzmi par kapi analita u kušalicu, te dodaj par kapi sumporne kiseline i magnezija u prahu. Pričekaj da se otopi magnezij. Dodaj rezorcinol i lagano promješaj. Kušalicu ohladi pod mlazom vode, te nakon toga lagano uz stijenke kušalice dodaj 2-3 mL sumporne kiseline. Pojava plavog prstena na granici otopine ukazuje na prisutnost oksalatnih iona.

Napomena:

Kod provedbe pokusa, ukoliko su prisutni, citratni ioni neće reagirati, a tartaratni ioni tek nakon dužeg zagrijavanja.

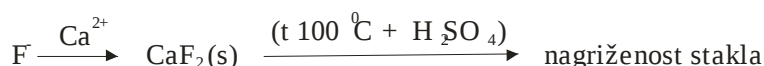
Ponašanje $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Kod dokazivanja potrebno je da se podešavanjem kiselosti otopine oksalatnih iona, ove anione odvoji od ostalih aniona I skupine koji daju talog s kalcijevim(II) nitratom. Nakon taloženja aniona I skupine eventualno prisutni oksalatni i fluoridni ioni odvajaju se otapanjem u octenoj kiselini. Dodatkom octene kiseline, $c(\text{HAc}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, talogu aniona I skupine, svi anione prve skupine, osim oksalata i fluorida će se otopiti. Talog koji se nije otopio u octenoj kiselini ispitaj na prisutnost oksalatnih odnosno fluoridnih iona. Talog isperi vodom i razdjeli u dva dijela. Dijelu koji se analizira na oksalatne ione dodaj 10-tak kapi sumpornu kiselinu $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Centrifugiraj. Otopinu prenesi u kušalicu i zagrij na vodenoj kupelji oko 1 minutu. Dodaj 1-2 kapi veoma razrijeđene otopine kalijeva permanganata, $c(\text{KMnO}_4) = 0,002 \text{ mol L}^{-1}$. Nestanak ljubičaste boje otopine ukazuje na prisutnost oksalatnih iona u uzorku. Drugom dijelu otopine dodaj razrijeđene sumporne kiseline i magnezij u prahu. Pričekaj da se otopi magnezij. Dodaj rezorcinol i lagano promiješaj. Kušalicu ohladi pod mlazom vode, te nakon toga oprezno uz stjenke kušalice dodaj 2-3 mL sumporne kiseline. Pojava plavog prstena na granici otopine ukazuje na prisutnost oksalatnih iona.

**Fluoridni ioni, F^-**

Fluoridni ioni su anioni fluorovodične kiseline, odnosno vodene otopine fluorovodika. HF je slaba kiselina i u vodenim otopinama slabo ionizira, a njene soli s vodom reagiraju lužnato. U koncentriranim otopinama dolazi do asocijacije i nastaje HF_2^- . Zbog stabilnosti kiselih otopina fluorovodika, F^- je hidroliziran.

Drugi način dokazivanja fluoridnih iona: Pomiješaj par kapi otopine alizarina S i $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ pri čemu nastaje crveni lak. Dodaj 1-2 kapi otopine klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Promjena ružičaste boje otopine reagensa u žutu ukazuje na prisutnost fluoridnih iona. (Pazi: ukoliko su prisutni fosfatni i oksalatni ioni doći će do interferencije)



Fosfatni ioni, PO_4^{3-} :

Fosfati su soli fosforne kiseline koja je triprotionska kiselina i daje tri niza soli.



Reakcije PO_4^{3-} iona:

Kalcijev nitrat, $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$, skupinski taložni reagens taloži bijeli talog kalcijeva fosfata. Talog je topljiv u kiselinama.

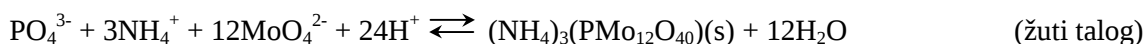


Sumporna kiselina (H_2SO_4), razrijeđena kao i koncentrirana ne reagira s PO_4^{3-} ionima.

Srebrovi(I) kationi, (AgNO_3) , dodatkom ove otopine, neutralnoj otopini fosfatnog iona, taloži se žuti talog srebrova(I) fosfata. Talog je topljiv u amonijaku i nitratnoj kiselini.



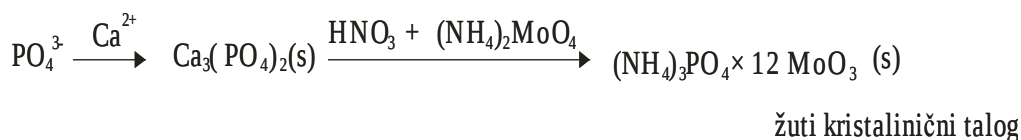
Amonijev molibdat, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, dodan u suvišku taloži iz nitratno-kisele otopine karakteristični žuti kristalini talog. Talog je topljiv u višku fosfata. Osjetljivost reakcije povećava se dodatkom krutog amonijeva nitrata (efekt zajedničkog iona koji smanjuje topljivost taloga).



Postupak: Stavi par kap otopine fosfatnih iona u kušalicu, dodaj 8-10 kapi amonijeva molibdata te kušalicu lagano zagrij u čaši s vodom (40-50 °C). Ostavi stajati neko vrijeme. Pojava žutog kristaliničnog taloga ukazuje na prisutnost fosfatnih iona.

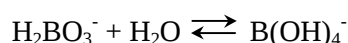
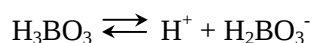
Ponašanje PO_4^{3-} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Iz centrifugata, zaostalog nakon dokazivanja oksalatnih i fluoridnih iona dokazuju se ostali anioni ove skupine. Par kapi ove otopine prenesi na satno stakalce. Dodaj 5 kapi koncentrirane dušične kiseline i par kristalića vinske kiseline, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, promiješaj i dodaj 8-10 kapi amonijeva molibdata, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Zagrij na vodenoj kupelji 1-2 minutu. Ostavi stajati neko vrijeme. Pojava žutog kristaliničnog taloga ukazuje na prisutnost fosfatnih iona.



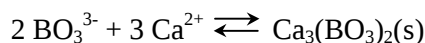
Boratni ioni, BO_3^{3-}

Borati su soli borne kiseline. Najpoznatija kiselina bora je ortoborna kiselina, H_3BO_3 . Zagrijavanjem $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ na 170 °C gubi vodu, dolazi do polimerizacije (kondenzacije) i nastaje $(\text{HBO}_2)_n$ metaborna kiselina, kao lančasti, $(\text{HBO}_2)_n$ ili prstenasti, $(\text{HBO}_2)_3$ polimer i kao konačni produkt $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$. Zagrijavanjem kod 100 °C prelazi u metabornu kiselinu, HBO_2 i konačno kod još više temperature, 160° C, prelazi u tetrabornu kiselinu, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$. H_3BO_3 je vrlo slaba kiselina, tako da u vodenim otopinama osim H_2BO_3^- postoji i jače hidratizirani oblik $\text{B}(\text{OH})_4^-$.

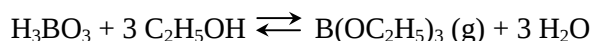


Reakcije BO_3^{3-} iona:

Kalcijev nitrat, $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$, skupinski taložni reagens taloži u neutralnoj ili lužnatoj otopini teško topljivi talog kalcijeva borata. Talog je topljiv u octenoj kiselini..



Sumporna kiselina (H_2SO_4), koncentrirana kao i razrijeđena ne reagira. Koncentrirana sumporna kiselina i metilni ili etilni alkohol zagrijavani s boratnim ionima daju hlapljive estere borne kiseline, koji zapaljeni gore zelenim plamenom.



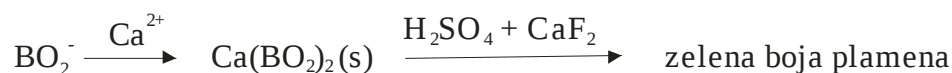
Postupak: U porcelanski lončić stavi uzoraka borata, te dodaj 2-3 kapi koncentrirane sumporne kiseline i 5-10 kapi alkohola. Smjesu promiješaj i stavi na vodenu kupelj. Pare oprezno zapali. Pojava zelenog plamena ukazuje na prisutnost borata. Kalcijev fluorid i koncentrirana sumporna kiselina također daju sličan test na borate. U reakciji nastaje hlapljiv BF_3 koji oboji plamen zeleno.

Postupak: U porcelanski lončić stavi uzorka borata, pomiješaj s istom količinom CaF_2 te dodaj 3-4 kapi koncentrirane sumporne kiseline. Smjesu promiješaj čistom platinskom iglom, te istu unesi u oksidacijsku zonu plamenika. Pojava zelenog obojenja plamena ukazuje na prisutnost boratni iona.

Oksidacijska i redukcijska sredstva ne reagiraju.

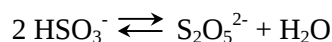
Ponašanje BO_3^{3-} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Iz centrifugata, zaostalog nakon dokazivanja oksalatnih i fluoridnih iona, dokazuju se ostali anioni ove skupine. Par kapi ove otopine prenesi na kurkuma papir i dodaj kap razrijeđene klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Kurkuma papir osuši na vodenoj kupelji. Ukoliko nastane crvenosmeđa boja, dodaj kap razrijeđene otopine natrijeve lužine. Ukoliko se boja mrlje promjeni u tamnozelenu prisutan je boratni ion.



Sulfitni ioni, SO_3^{2-}

Sulfiti su soli sumporaste kiseline, H_2SO_3 . U vodenoj otopini utvrđeni su slijedeći ioni ove kiseline: hidrogensulfitni ionii, HSO_3^- , sulfitni ionii, SO_3^{2-} i disulfitni ionii $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$. Hidrogensulfitni ioni mogu postojati samo u vodenim otopinama. Otopine sulfita kod dužeg stajanja oksidiraju se kisikom otopljenim u vodi do sulfata. Sulfiti su jaka redukcijska sredstva. Vodena otopina je lužnata zbog hidrolize. Koncentriranjem vodene otopine ravnoteža se pomiče nadesno, pa uparavanjem otopina hidrogensulfita dobivamo disulfite. Sulfiti mogu djelovati kao oksidacijska i redukcijska sredstva, iako im je redukcijsko djelovanje izraženije posebice u lužnatom mediju.

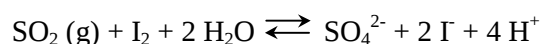
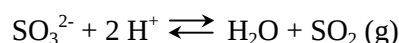


Reakcije iona SO_3^{2-} :

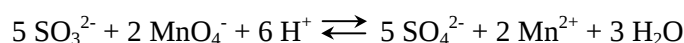
Kalcijev nitrat, $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$, skupinski taložni reagens taloži u neutralnoj i lužnatoj otopini teško topljivi talog kalcijeva sulfita. Talog je topljiv u octenoj kiselini.



Sumporna kiselina (H_2SO_4), koncentrirana kao i razrijeđena razvija sumporov(IV) oksid, bezbojan plin oštra mirisa. Ukoliko se na otvor kušalice u kojoj se razvija SO_2 stavi filtrirni papir navlažen otopinom joda i škroba obezbojiti će se.



Oksidacijska sredstva (KMnO_4 i I_2) oksidiraju sulfitne ione u sulfatne ione.



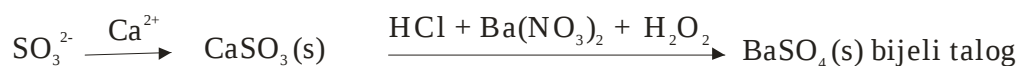
Natrijev nitroprusid, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, u prisutnosti ZnSO_4 i $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ daje crveni talog u reakciji sa sulfitnim ionima.

Postupak: Na satno stakalce stavi par kapi otopine uzorka dodaj nekoliko kapi zasićene otopine cinkova sulfata. Dodaj 4-5 kapi otopine $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Nastalom talogu dodaj natrijev nitroprusid. Ukoliko su prisutni sulfitni ioni talog će se obojiti u crveno.

Ponašanje SO_3^{2-} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

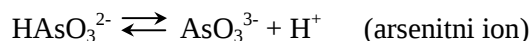
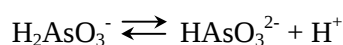
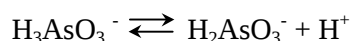
Iz centrifugata zaostalog nakon dokazivanja oksalatnih i fluoridnih iona dokazuju se ostali anioni ove skupine. Par kapi ove otopine prenesi u kušalicu. Dodaj 2 kapi koncentrirane klorovodične kiseline i 5 kapi $\text{Ba}(\text{Ac})_2$ ili $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Ukoliko nastane talog centrifugiraj, centrifugat prenesi u novu kušalicu, a talog odbaci. Bistrom centrifugatu dodaj vodikov peroksid, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$. Pojava bijelog taloga ukazuje na prisutnost sulfitnih iona.

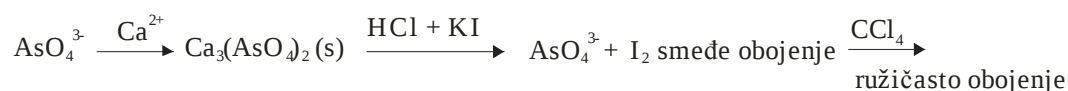
Drugi način dokazivanja sulfitnih iona: Par kapi neutralne test otopine prenesi u kušalicu i dodaj nekoliko kapi zasićene otopine cinkova sulfata. Dodaj 4-5 kapi otopine $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Nastalom talogu dodaj natrijev nitroprusid. Ukoliko su prisutni sulfitni ioni talog će se obojiti u crveno.



Arsenitni ion, AsO_3^{3-}

Arsenit su soli arsenaste kiseline, H_3AsO_3 . Kiselina nije poznata u čistom stanju već samo u vodenim otopinama. H_3AsO_3 je vrlo slaba kiselina koja s lužinama daje arsenite, a u reakcijama s jakim kiselinama reagira kao slaba baza. Ravnoteže su pomaknute jako u lijevo. Od arsenaste kiseline odvođe se tri niza soli, dihidrogenarseniti H_2AsO_3^- , hidrogenarseniti HAsO_3^{2-} i arseniti AsO_3^{3-} . Otopine arsenita hidroliziraju, zbog čega su sve otopine arsenita su lužnate.





Arsenatni ioni, AsO_4^{3-}

Arsenati su soli arsenske kiseline, H_3AsO_4 , slabe triprotonske kiseline. Daje tri niza soli: dihidrogenarsenate H_2AsO_4^- , hidrogenarsenate HAsO_4^{2-} i arsenate AsO_4^{3-} .



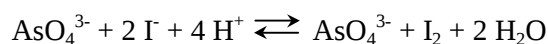
Reakcije AsO_4^{3-} iona:

Kalcijev nitrat, ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), skupinski taložni reagens taloži u neutralnoj i lužnatoj otopini teško topljivi talog, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. Talog je topljiv u octenoj kiselini.



Sumporna kiselina (H_2SO_4), koncentrirana i razrijeđena ne reagira.

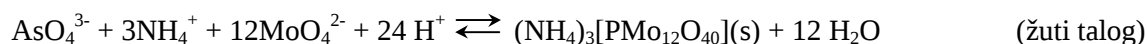
Redukcijska sredstva (primjerice KI), reducira arsenatne ione do AsO_4^{3-} iona.



Srebrovi(I) kationi, (AgNO_3), talože karakteristični čokoladnosmeđi talog Ag_3AsO_4 .



Amonijev molibdat, ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$), dodan u višku taloži iz nitratno-kisele otopine, nakon zagrijavanja, karakteristični žuti kristalinični talog topljiv u lužnatom mediju.

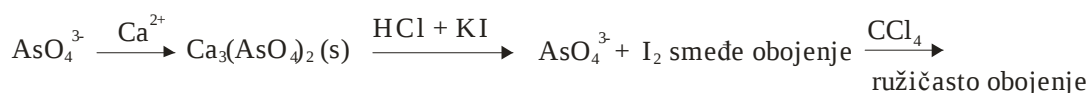


Postupak: Par kap test otopine prenesi u kušalicu i dodaj 10-15 kapi amonijeva molibdata. Dodaj krutog amonijeva nitrata te lagano zagrij na vodenoj kupelji, oko pet minuta. Ostavi da se ohladi. Pojava žutog kristaliničnog taloga ukazuje na prisutnost arsenatnih iona.

Napomena: Ostale reakcije vidi kod arsena.

Ponašanje AsO_4^{3-} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja

Iz centrifugata zaostalog nakon dokazivanja oksalatnih i fluoridnih iona dokazuju se ostali anioni ove skupine. Par kapi ove otopine prenesi u kušalicu. Dodaj nekoliko kapi klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, i zagrij na vodenoj kupelji 2 minute. Dodaj kristalića KI. Ukoliko otopina postane smeđa (od izlučenog joda) u uzorku su prisutni arsenatni ioni. Dodaj 10 kapi CCl_4 i mućkaj 1 minutu. Ukoliko su prisutni arsenatni ioni sloj CCl_4 obojiti će se ružičasto.



Razdvajanje i dokazivanje aniona I skupine:

Anioni I skupine odjeljuju se od ostalih skupina kao soli kalcija, koje su netopljive u neutralnom ili slabo lužnatom mediju. Grupni taložni reagens je $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ili $\text{Ca}(\text{Ac})_2$. Anioni I analitičke skupine su: karbonati CO_3^{2-} , oksalati $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, fosfati PO_4^{3-} , arseniti AsO_3^{3-} , arsenati AsO_4^{3-} , sulfiti SO_3^{2-} , fluoridi F^- , tartarati $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ i borati BO_3^{3-} . Djele se u podskupine dodatkom octene kiseline, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Kako su CaF_2 i CaC_2O_4 ($\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) netopljivi u kiselini zaostaju kao talog, dok se ostali anioni otapaju. Podskupinu otoplenu u HAc potrebno je odmah analizirati, jer između ostalih, sadrži sulfitne i arsenitne ione koji se stajanjem mogu oksidirati kisikom iz zraka u sulfate, odnosno arsenate. Otopinu za ispitivanje aniona pripravi otapanjem manje količine krutog uzorka u vodi.

Ispitivanje na karbonatne i tartaratne ione provodi se iz originalnog uzorka. Test na fluoridne ione također se može napraviti iz originalnog uzorka.

Uklanjanje teških kovina: 0,200 g krutog uzorka (ili u 2,0 mL uzorka ako je otopljen) dodaj 2,0 mL vode i zagrij na vodenoj kupelji 2 minute. Dodaj 2,0 mL otopine natrijeva karbonata, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,000 \text{ mol L}^{-1}$, ponovno zagrij na vodenoj kupelji 10 minuta. Dodaj vode tako da ukupni volumen bude 2,0 mL i centrifugiraj. Centrifugat odijeli i analiziraj dalje na prisutnost pojedinih aniona. Talog, ukoliko se pojavi, sadrži karbonate i hidrokside teških metala.

Postupak 1: Manju količinu krutog uzorka prenesi u kušalicu i otopi u vodi. Neutralnoj otopini uzorka ($\text{pH} \approx 7$) dodaj skupinski taložni reagens, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ili $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Talog sadrži kalcijeve soli I skupine aniona. Talog se odvoji od centrifugata i dalje obrađuje. Talog isperi vodom kojoj je dodano 1-2 kapi zajedničkog reagensa (1), ponovno centrifugiraj i odijeli talog od otopine, te dalje analiziraj.

Postupak 2: Karbonatni ioni dokazuju se iz originalnog uzorka. U kušalicu stavi manju količinu krutog uzorka ili 10 kapi test otopine, dodaj vode i 3-4 kapi vodikova peroksida, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$ ili 0,100 g krutog KClO_3 (2). Dodaj 10 kapi sumporne kiseline, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Otvor kušalice drži okrenut od sebe. Burno razvijanje plina uz šumljenje i pjenjenje ukazuje na prisutnost **KARBONATA** (3,4).

Postupak 3: Preporuča se provesti test na tartaratne ione iz originalnog uzorka. U lončić za žarenje prenesi manju količinu krutog uzorka (može i 5-6 kapi test otopine). Dodaj par kapi koncentrirane sumporne kiseline. Crna, odnosno tamna boja uzorka uz miris na nagorjeli šećer ukazuje na prisutnost **TARTARATA**.

Odjeljivanje aniona prve skupine u podskupine: Talogu I skupine aniona dodaj 15 kapi octene kiseline, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, promiješaj i centrifugiraj. Talog koji se nije otopio u HAc sadrži CaC_2O_4 , CaF_2 i $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, dok se u centrifugatu nalaze ostali anioni I skupine.

Postupak 4: Talog koji se nije otopio u HAc ispitaj na prisutnost oksalatnih, odnosno fluoridnih iona. Talog isperi vodom i razdijeli u dva dijela. Dijelu koji se analizira na oksalate dodaj 10-tak kapi sumporne kiseline $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Centrifugiraj. Otopinu prenesi u kušalicu i zagrij na vodenoj kupelji oko 1 minutu. Dodaj 1-2 kapi razrjeđene otopine kalijeva permanganata, $c(\text{KMnO}_4) = 0,002 \text{ mol L}^{-1}$. Nestanak ljubičaste boje otopine ukazuje na prisutnost **OKSALATA**. (5,6)

Postupak 5: Ostatak taloga ispitaj na prisutnost fluorida. Pomiješaj par kapi otopine alizarina S i $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ pri čemu nastaje crveni lak. Dodaj 1-2 kapi otopine HCl , $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Promjena ružičaste boje otopine reagensa u žutu ukazuje na prisutnost **FLUORIDA**. Pazi: ukoliko su prisutni fosfati i oksalati doći će do interferencije. Također, fluoridi se mogu dokazati i na slijedeći način: Dio taloga koji ispituješ na fluoridne ione stavi na satno stakalce i zagrij na vodenoj kupelji dok se talog ne osuši (7). Na talog dodaj 1-2 kapi koncentrirane sumporne kiseline i nastavi zagrijavati oko 5

minuta. Ostavi stajati 20-tak minuta, a zatim stakalce dobro isperi. Nagriženost stakla, odnosno zamućenje (8), ukazuje na prisutnost **FLUORIDA**.

Postupak 6: Otopina nakon otapanja oksalata i fluorida u octenoj kiselini sadrži ostale anione I skupine. Iz centrifugata, ostali anioni ove skupine dokazuju se pojedinačno. Par kapi centrifugata prenesi u kušalicu i dodaj nekoliko kapi zasićene otopine cinkova sulfata. Dodaj 4-5 kapi otopine $K_4[Fe(CN)_6]$. Nastalom talogu (kaši) dodaj 1-2 kapi $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ i promiješaj. Nastanak crvene boje ukazuje na prisutnost **SULFITA**. Također, sulfiti se mogu dokazati i na slijedeći način: Par kapi centrifugata prenesi u kušalicu i dodaj dvije kapi koncentrirane HCl te 5 kapi $Ba(Ac)_2$ ili $Ba(NO_3)_2$. Centrifugiraj i eventualno nastali talog odbaci. Bistrom centrifugatu dodaj 5-6 kapi vodikova peroksida, $w(H_2O_2) = 3\%$ (9). Bijeli talog ukazuje na prisutnost **SULFITA**.

Postupak 7: 1-2 kapi centrifugata prenesi na kurkuma papir i dodaj kap otopine klorovodične kiseline, $c(HCl) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Kurkuma papir osuši na vodenoj kupelji pri čemu nastane crvenosmeđa boja. Osušenom kurkuma papiru doda se kap razrijeđene otopine $NaOH$, pri čemu se boja mrlje promijeni u tamnozelenu što ukazuje na prisutnost **BORATA**.

Postupak 8: 4-5 kapi centrifugata prenesi u kušalicu. Dodaj 2 kapi klorovodične kiseline, $c(HCl) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, i 2 kapi vode. Otopinu zagrij do vrenja i dodaj 5 kapi H_2S -vode. Trenutni nastanak žutog taloga ukazuje na prisutnost **ARSENITA** (10). Arseniti se mogu dokazati i na slijedeći način: Par kapi centrifugata prenesi u kušalicu i dodaj par kapi otopine amonijaka, $c(NH_3) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, i 10 kapi otopine $Mg(NO_3)_2$, te ostavi stajati 10-tak minuta. Centrifugiraj i eventualno nastali talog odbaci (11). Bistrom centrifugatu dodaj par kapi vodikova peroksida, $w(H_2O_2) = 3\%$ (za oksidaciju AsO_3^{3-} u AsO_4^{3-}) i zagrij na vodenoj kupelji oko 1 minute. Pojava bijelog taloga kroz 10-tak minuta ukazuje na prisutnost **ARSENITA**.

Postupak 9: 4-5 kapi centrifugata prenesi u kušalicu. Dodaj 2 kapi klorovodične kiseline, $c(HCl) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, i zagrij na vodenoj kupelji 2 minute (12). Dodaj krutog KI . Ukoliko otopina postane smeđa, (od izlučenog joda) u uzorku je prisutan arsenat (13). Dodaj 10 kapi otopine CCl_4 i mućkaj minutu. Sloj CCl_4 obojiti će se ružičasto ukoliko je prisutan **ARSENAT**.

Postupak 10: Par kapi centrifugata prenesi u kušalicu. Dodaj 5 kapi koncentrirane dušične kiseline i kristaliće vinske kiseline, $H_2C_4H_4O_6$, (14), promiješaj i dodaj 8-10

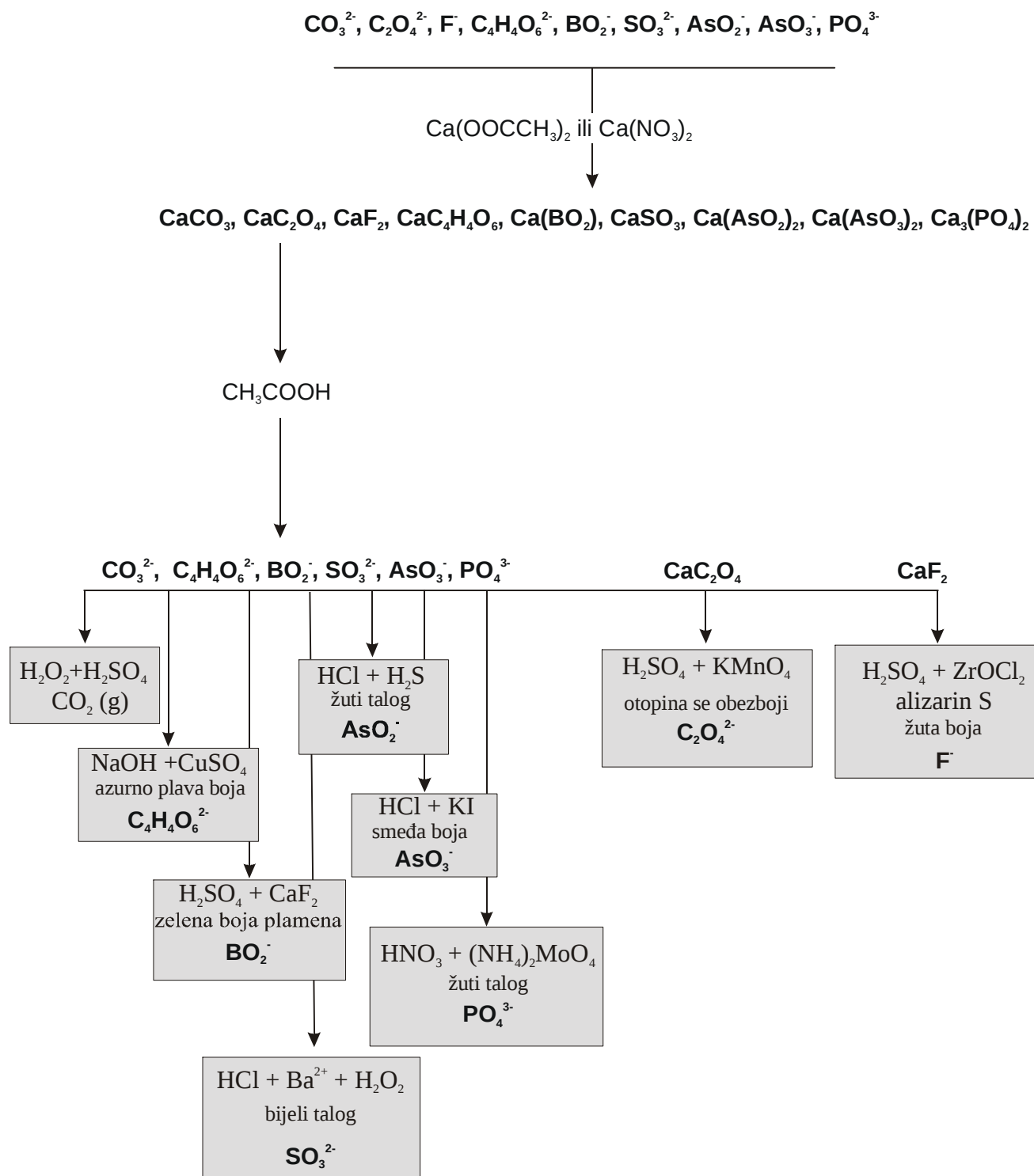
kapi amonijeva molibdata, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Zagrij na vodenoj kupelji 1-2 minutu (15). Ostavi stajati neko vrijeme. Pojava žutog, kristaliničnog taloga ukazuje na prisutnost **FOSFATA** (16).

Dokazivanje fosfatnih iona u prisutnosti oksalatnih iona: 10 kapi test otopine prenesi u kušalicu i dodaj 10 kapi vodikova peroksida, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$, zbog oksidacije oksalata. Poslje uklanjanaj oksalata fosfati se mogu dokazati po navedenom postupku.

Napomene:

1. Zbog djelovanja zajedničkog iona smanjuje se topljivost taloga.
2. Dodavanje Na_2CO_3 , odnosno otapanje u otopini Na_2CO_3 , može se izostaviti ukoliko je uzorak u obliku soli natrija, kalija ili amonijaka. Uzorak se tada otopi u 2,0 mL vode i dalje analizira po navedenom postupku.
3. Dodavanje KClO_3 ili H_2O_2 izaziva oksidaciju sulfita, sulfida i tiosulfata u kiselj otopini do sulfata ili slobodnog S^0 . Ovi ioni u kiselj otopini razvijaju plin, te reagiraju slično kao karbonati.
4. Prisutni kationi osim iona Na^+ , K^+ i NH_4^+ mogu reagirati kod analize aniona. Teški metali ukanjaju se dodatkom natrijeva karbonata, te se test na karbonatne ione mora ispitati iz originalne otopine.
5. Veoma je važno talog dobro isprati od zaostalih tragova reducirajućih iona, primjerice sulfidnih odnosno arsenitnih iona, jer bi kod određivanja oksalatnih iona također dali pozitivni test u reakciji s kalijevim permanganatom.
6. Ljubičasto obojeni ioni MnO_4^- se reducirju oksalnom kiselinom, nastalom djelovanjem kiseline na CaC_2O_4 , te prelaze u Mn^{2+} ione koji su bezbojni.
7. Prisutna voda utječe kod određivanja fluoridnih iona jer nastaje netopljiva silicijeva kiselina i hlapljivi SiF_4 .
8. Koncentrirana H_2SO_4 reagira s CaF_2 stvarajući HF koji nagriza staklo uz stvaranje plinovitog SiF_4 . Ova reakcija sa staklom je specifična za fluoridne ione i može se ponoviti s originalnim krutim uzorkom.
9. H_2O_2 oksidira sulfidne ione u sulfatne. U kiselj otopini sulfatni ioni će se istaložiti kao BaSO_4 .
10. Ako trenutno ne nastane žuti talog znači nema arsenitnih iona. Arsenatni ioni također daju žuti talog As_2S_5 . Ovaj talog istaložiti će se tek zagrijavanjem test otopine nakon minute i više.
11. Nastali bijeli talog može biti od $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ili $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ koji se nalaze u test otopini.
12. Sulfidni ioni se moraju razoriti zagrijavanjem u kiselj otopini jer bi mogli reagirati s elementarnim jodom koji je nastao kod analize arsenatnih iona.
13. Jod se može ekstrahirati iz vodene otopine pomoću CCl_4 jer je topljivost joda mnogo veća u CCl_4 nego u vodi. Otopina joda u CCl_4 je ružičastosmeđe obojena.
14. Višak vinske kiseline u jako kiselj otopini stvara kompleks s arsenom, koji bi mogao smetati i taložiti arsenatne ione s $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, te ometati dokazivanja fosfatnih iona.
15. Ne smije se kuhati jer bi mogao nastati topljiv kompleks između vinske kiseline i arsenatnih iona.
16. Ako fosfatni ioni nisu prisutni, često dolazi do stvaranja taloga koji nastaje kao rezultat dekompozicije amonijeva molibdata. Takav se talog odbaci.

SUSTAVNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE ANIONAI SKUPINE



TALOŽENJE ANIONA II SKUPINE

Anioni II skupine talože se u obliku teško topljivih soli barija. Zajednički reagens za taloženje aniona II skupine je barijev nitrat ili barijev acetat, $c(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 0,250 \text{ mol L}^{-1}$.

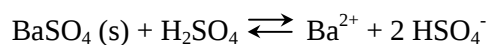
Sulfatni ioni, SO_4^{2-}

Sulfatni ion je anion dvoprotonske sumporne kiseline, H_2SO_4 , koja u vodenim otopinama ionizira u dva stupnja:



Reakcije SO_4^{2-} iona:

Barijev nitrat, ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), skupinski taložni reagens taloži u slabo kiseloj otopini bijeli kristalinični talog barijeva sulfata, BaSO_4 netopljiv u jakim mineralnim kiselinama (razlika od BaSO_3) i lužinama. Talog je topljiv u vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini pri čemu nastaje barijev hidrogensulfat. Dodatkom vode ponovno se izlučuje talog barijeva sulfat.



Sumporna kiselina razrijeđena kao i koncentrirana ne reagira.

Natrijev rodinzonat ($\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$), sa solima barija daje crvenosmeđi talog. Prisutnost sulfatnog iona izaziva trenutni gubitak obojenja usljed nastanka netopljivog barijeva sulfata.

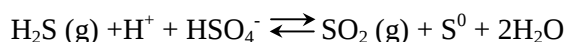
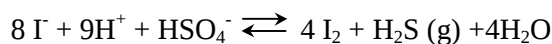
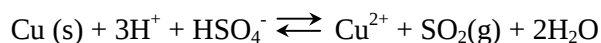
Postupak: Na filtrirni papir stavi kap otopine barijeva klorida a potom dodaj kap svježe pripravljene otopine natrijeva rodinzonata. Nastaje crvenosmeđi talog. Na nastali talog dodaj kap kisele otopine sulfatnog iona. Trenutni nestanak boje ukazuje na prisutnost sulfatnog iona. **Osjetljivost je 4,6 g SO_4^{2-} .PROVJERI**

Kalijev permanganat i barijev klorid (KMnO_4 i BaCl_2) daju sa sulfatnim ionima ljubičasto obojeni talog.

Postupak: Stavi par kapi test otopine u epruvetu. Dodaj dvije kapi otopine kalijevog permanganata i kap otopine barijevog klorida. Nastanak ljubičastog taloga ukazuje na prisutnost sulfatnog iona. Osjetljivost je $2,5 \times 10^{-6}$ g SO_4^{2-} .

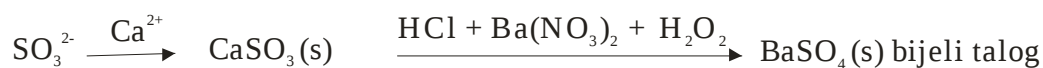
Oksidacijska sredstva (KMnO_4 i I_2) ne reagiraju.

Redukcijska sredstva, (Cu, KI, KBr) reduciraju sulfatni ion samo u kiselim koncentriranim otopinama do SO₂ i H₂S koji se potom karakterističnim reakcijama mogu dokazati



Ponašanje SO₄²⁻ iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

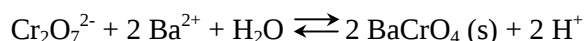
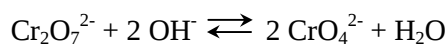
Uzorku koji ispituješ na prisutnost sulfatnih iona dodaj klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, do kisele reakcije (lakmus) i odmah zatim barijev klorid, $c(\text{BaCl}_2) = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$. Bijeli talog koji se trenutno izdvaja ukazuje na prisutnost **SULFATNIH IONA**. Sulfatne ione možeš dokazati tako da se talog nastao dodatkom skupinskog reagensa barijeva nitrata otopi dodatkom vruće koncentrirane sumporne kiseline, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Ukoliko nakon dodatka kiseline zaostane bijeli talog u uzorku su prisutni **SULFATNI IONI**.



Kromatni ioni, CrO₄²⁻

Kromatni kao i dikromatni ioni su spojevi kroma u kojima je krom u anionskom obliku. Otopine kromatnih iona CrO₄²⁻ žute su boje. Dodatkom kiseline žuta boja otopine mijenja se u narančastu zbog nastajanja dikromatnih iona Cr₂O₇²⁻. Nastaju hidrogenkromatni ioni koji su slabe kiseline a bazični kromatni ioni hidroliziraju. Slobodni ioni mogu postojati samo u lužnatoj otopini, u kiseljoj otopini prelaze u dikromatne ione. Položaj ravnoteže ovisi o pH medija i dodatkom lužine ravnoteža se pomiče na lijevo, odnosno ponovno nastaje kromatni ion. Zbog toga, iz neutralne otopine dikromatnih ion dodatkom pogodnog taložnog iona mogu se istaložiti netopljivi kromati.

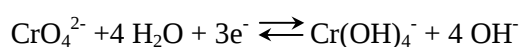




U kiselim otopinama dikromatni ion je vrlo jako oksidacijsko sredstvo



Nasuprot tome kromatni ion u lužnatom mediju je vrlo slabo oksidacijsko sredstvo, što objašnjava dobivanje kromata oksidacijom kromita u lužnatom mediju djelovanjem H_2O_2 .



Reakcije CrO_4^{2-} iona:

Barijev nitrat, $(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$, skupinski taložni reagens taloži u neutralnoj otopini žuti talog barijeva kromata, BaCrO_4 . Talog je netopljiv u octenoj kiselini, ali je topljiv u jakim mineralnim kiselinama, primjerice klorovodičnoj kiselini. Ukoliko su u otopini prisutni dikromatni ioni, otopina je kisela te je potrebno dodati pufer (natrijev acetat/octena kiselina) kako bi se istaložio barijev kromat, a ne barijev dikromat.



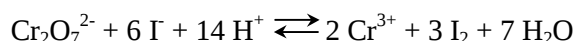
Sumporna kiselina, (H_2SO_4) , razrijeđena ne reagira, dok koncentrirana otopina kiseline izlučuje crveni kristalinični talog kromova(VI) oksida, CrO_3 .



Srebrovi(I) kationi, (AgNO_3) taloži žuti talog, Ag_2CrO_4 , topljiv u razrijeđenoj dušičnoj kiselini i amonijaku. Dodatkom HCl nastaje bijeli talog srebrova klorida. Srebrov(I) dikromat nastaje dodatkom otopine srebrovih(I) kationa koncentriranoj otopini dikromata.

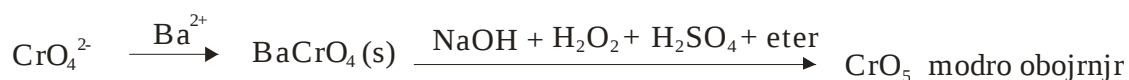


Redukcijska sredstva: $(\text{I}^-, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{Fe}^{2+})$ reduciraju kiselu otopinu kromatnih, odnosno dikromatnih iona do kromovih(III) kationa



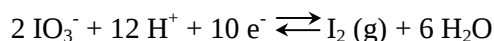
Ponašanje iona CrO_4^{2-} tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Par kapi test otopine koju ispituješ na prisutnost kromatnih iona prenesi u kušalicu i dodaj kap po kap otopine skupinskog reagensa barijeva nitrata. Nastali talog žute boje ukazuje na prisutnost **KROMATNIH IONA**. Talog otopi dodatkom klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3.000 \text{ mol L}^{-1}$. Otopinu zaluži dodatkom natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 3.000 \text{ mol L}^{-1}$, 1-2 kapi vodikova peroksida, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$ i 1,0 mL etera. Dodaj kap po kap sumporne kiseline, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3.000 \text{ mol L}^{-1}$, uz potresivanje kušalice. Čim otopina postane kisela eterski sloj obojiti će se modro što ukazuje na prisutnost **KROMATNIH IONA**.



Jodatni ion IO_3^- :

Jodatni ion je anion jodne kiseline, HIO_3 , koja je vrlo topljiva u vodi i jako ionizirana. U kiselom mediju jodatni ion je slabije oksidacijsko sredstvo jer nastaje jod koji je također oksidacijsko sredstvo.

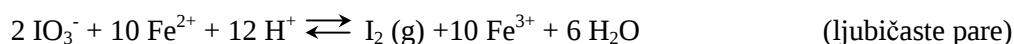


Reakcije IO_3^- iona:

Barijev nitrat, $(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$, skupinski taložni reagens taloži bijeli kristalinični talog $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, topljiv u koncentriranoj dušičnoj i klorovodičnoj kiselini uz nastajanje klora.



Sumporna kiselina, (H_2SO_4) , razrijeđena ne reagira dok koncentrirana izlučuje jod (ljubičaste pare). Reakcija se ubrzava dodatkom FeSO_4 .

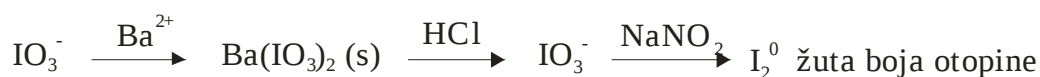


Pirogalol, $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$, u prisutnosti jodatnih iona u kiseloj otopini oksidira se do purpurgalina koji je crnosmeđe boje. Ukoliko su prisutni ioni Fe^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i BrO_3^- oni će ometati reakciju.

Postupak: 0,5 mL test otopine prenesi u kušalicu i dodaj par kapi oksalne kiseline i promiješaj. Dodaj 1-2 kapi otopine pirogalola. Pričekaj najviše pet minuta. Ukoliko je prisutan jodatni ion otopina će se obojiti crnosmeđom bojom.

Ponašanje iona IO_3^- tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Uzorku koji ispituješ na prisutnost jodatnih iona dodaj skupinskog reagensa barijeva nitrata do nastanka bijelog taloga, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$. Talog otopi dodatkom koncentrirane klorovodične kiseline. Otopini jodatnih iona dodaj kristale natrijeva nitrita. Otopina požuti od izlučenog joda što ukazuje na prisutnost jodatnih iona. Ukoliko je boja otopine slabo žuta možeš dodati kap po kap svježe pripravljene otopine škroba, pri čemu se otopina oboji plavo što dokazuje da je u uzorku prisutan **JODATNI ION**.



Razdvajanje i dokazivanje aniona II skupine:

Ova skupina sadrži sulfite, SO_3^{2-} , kromate CrO_4^{2-} , dikromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, i jodate, IO_3^- . Skupinski taložni reagens je barijev acetat ili barijev nitrat, a talože se iz slabo lužnate otopine kao BaCrO_4 , BaSO_4 i $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$. Prisutnost kromatnih iona može se uočiti po žutoj boji otopine. Ako je centrifugat iza taloženja I skupine aniona, ili otopina II skupine bezbojan nema potrebe ispitivanja na kromatne ione (1)

Postupak 1: Kruti uzorak otopi u vodi i istaloži dodatkom skupinskog taložnog reagensa barijeva nitrata, $c(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$. Taložni reagens dodaj kap po kap do potpunog taloženja. Centrifugiraj i odvoji talog od centrifugata. Ukoliko centrifugat sadrži anione ostalih skupina spremi za daljnju obradu. Talog aniona II skupine analiziraj na prisutnost pojedinih aniona ove skupine. Talog isperi s 8-10 kapi vode, centrifugiraj i dalje analiziraj. Ako je talog obojen žuto vjerojatno je prisutan kromatni ion (2). Odvoji talog od centrifugata i u centrifugatu ispitaj je li prisutan kromatni ion. Talogu dodaj 5 kapi otopine klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, i centrifugiraj (3).

Postupak 2: Žuto obojenom centrifugatu (može biti i narančasto obojen, ukoliko je prisutan dikromatni ion), dodaj otopinu natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$

¹, zakuhaj i ohladi. Ohlađenoj otopini dodaj 1-2 kapi vodikova peroksida, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$ i 1,0 mL etera. Zakiseli razrijeđenom sumpornom kiselinom kap po kap uz potresivanje nakon dodatka svake kapi kiseline. Kiselinu dodavaj sve dok otopina ne postane kisela što se vidi po obojenosti eterskog sloja modrom bojom. Modra boja ukazuje da su u otopini prisutni **KROMATI** odnosno **DIKROMATNI IONI**.

Postupak 3: Talog iza postupka 1 moguće sadrži BaSO_4 i $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$. Talogu dodaj 5-6 kapi koncentrirane HCl (4), promiješaj i oprezno zagrij. Centrifugiraj. Zostali bijeli talog koji se nije otopio dokazuje da su prisutni **SULFATI**, a centrifugat odvoji i ispitaj na prisutnost jodatnih iona.

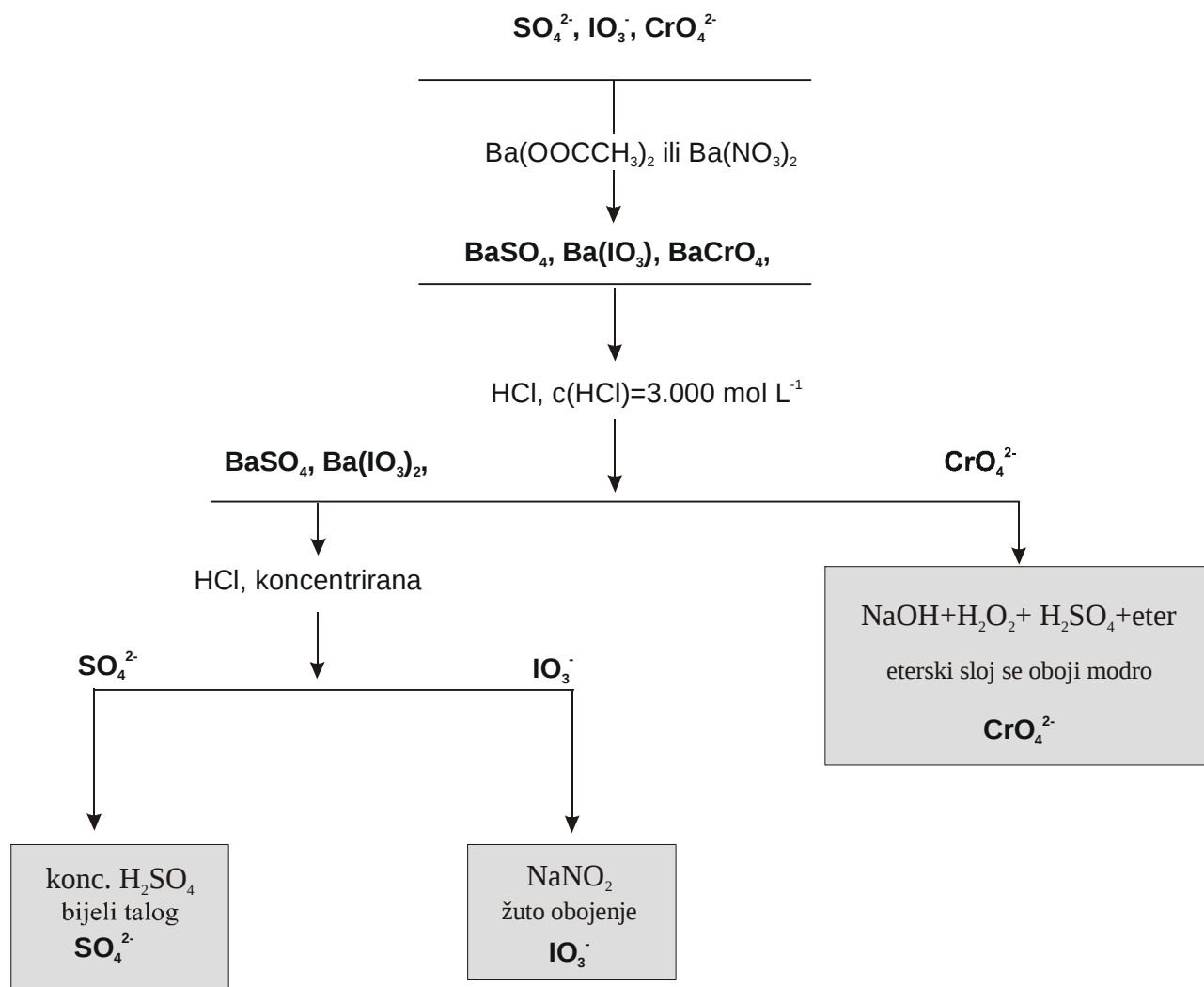
Postupak 4: Centrifugatu iz postupka 3 dodaj kristaliće NaNO_2 . Ukoliko otopina požuti prisutni su **JODATNI IONI**. Ako je boja otopine slaba provjeri prisutnost jodatnih iona dodatkom 1-2 kapi otopine škroba. Plava boja otopine ukazuje na prisutnost **JODATA**.

Određivanje sulfatnih iona u prisutnosti tiosulfatnih iona: U kušalicu prenesi 5-6 kapi otopine za analizu i razrijedi vodom 5 do 10 puta. Od ove otopine uzmi 10 kapi, prenesi u kušalicu, dodaj klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, kap po kap do kisele reakcije (lakmus). Dodaj 5 kapi otopine barijeva(II) klorida $c(\text{BaCl}_2) = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$. Trenutna pojava bijelog taloga ukazuje na prisutnost **SULFATNIH IONA**.

Napomene:

1. Ukoliko se radi o smjesi aniona više skupina, ponekad prisutnost žute boje u centrifugatu može potjecati od $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ili $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ iz III skupine aniona koji također mogu obojati otopinu žutom bojom.
2. Ako je talog bijele boje vjerojatno nema kromatnih iona.
3. Bijeli talog može biti i od BaSO_3 ukoliko se sulfitni ioni nisu potpuno istaložili u I skupini.
4. Dodatak klorovodične kiseline potreban je zbog otapanja moguće zaostalih aniona iz I skupine.

SUSTAVNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE ANIONA II SKUPINE

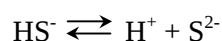
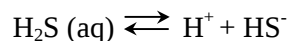


TALOŽENJE ANIONA III SKUPINE

Anioni III skupine talože se u obliku teško topljivih soli kadmija. Zajednički reagens za taloženje aniona III skupine je kadmijev nitrat ili kadmijev acetat, $c(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2) = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$.

Sulfidni ion, S²⁻

Sulfidni ioni mogu se smatrati solima vodene otopine sumporovodične kiseline, H₂S. Zasićena otopina H₂S na sobnoj temperaturi ima približnu koncentraciju 0,100 mol L⁻¹. (Vidi kod taloženja druge skupine kationa). Sumporovodična kiselina, je veoma slaba kiselina i ionizira u dva stupnja dajući hidrogensulfidni ion, HS⁻, i sulfidni ion, S²⁻.



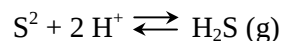
U normalnim uvjetima H₂S je plin neugodnog mirisa koji podsjeća na trula jaja. **Pazi: H₂S je otrovan gotovo isto tako kao i cijanovodična kiselina, a četiri puta otrovniji od ugljikova(II) oksida.**

Reakcije iona S²⁻:

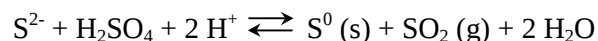
Kadmijev nitrat, (Cd(NO₃)₂), skupinski taložni reagens taloži u slabo kiselj otopini žuti talog kadmijeva sulfida, CdS. Talog je topljiv u razrijeđenoj dušičnoj i sumpornoj kiselini.



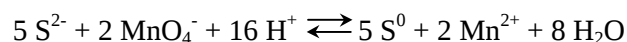
Sumporna kiselina (H₂SO₄), razrijeđena stvara plin H₂S neugodna mirisa na trula jaja. Plin je otrovan (vidi napomenu), ali ga se usljed karakteristična intenzivna mirisa može odmah osjetiti. Ukoliko filtrirni papir navlažen s Pb(CH₃COO)₂ ili Cd(CH₃COO)₂ stavimo na otvor kušalice u kojoj se odvija reakcija, izložena mrlja pocrni, odnosno požuti u doticaju s H₂S od nastalog PbS odnosno CdS.



Sumporna kiselina, (H₂SO₄), koncentrirana otopina djeluje oksidacijski i izlučuje elementarni sumpor i SO₂.

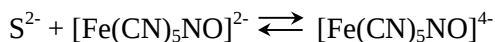


Oksidacijska sredstva (KMnO₄ i J₂), oksidiraju sulfidni ion do elementarnog stanja



Nitrozilpentacijanoferatni(II) anioni, Na₂[Fe(CN)₅NO], u lužnatoj otopini u prisutnosti sulfidnih iona oboji otopinu ljubičasto.

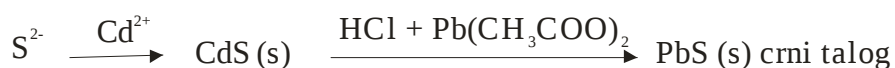
Postupak: Na satno stakalce stavi kap test otopine i kap natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 2,000 \text{ mol L}^{-1}$. Dodaj kristalić reagensa. U prisutnosti iona S^{2-} pojavi se ljubičasta boja.



Ponašanje S^{2-} iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

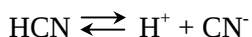
Klorovodično-kiseloj otopini uzorka koji ispituješ na prisutnost sulfidnih iona dodaj skupinski taložni reagens, kadmijev nitrat, pri čemu se izdvaja žuti kristalinični talog kadmijeva sulfida, CdS . Talog je topljiv u dušičnoj i sumpornoj kiselini, što ukazuje na prisutnost **SULFIDNIH IONA**

Uzorku koji ispituješ na prisutnost sulfidnih iona dodaj skupinski taložni reagens kadmijev nitrat pri čemu se izdvaja žuti kristalinični talog. Talog isperi toplom vodom. Ispranom talogu dodaj klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Kušalicu s otopinom prekrij satnim stakalcem koje s vanjske strane ima filtrirni papir navlažen otopinom olovljeva(II) acetata, $c(\text{Pb}(\text{Ac})_2) = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$, i ako je potrebno zagrij. Pojava crne ili smeđe mrlje na filtrirnom papiru ukazuje na prisutnost **SULFIDNIH IONA**.

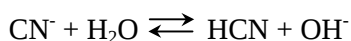


Cijanidni ioni, CN^-

Cijanidni ioni su soli cijanovodične kiseline koja se dobiva otapanjem cijanovodika (HCN) u vodi. Cijanovodična kiselina reagira slabo kiselo dajući soli cijanide.



Konstanta ionizacije toliko je mala da otopine cijanidnih iona reagiraju lužnato



HCN je vrlo otrovan plin mirisa na gorke bademe. Cijanovodična kiselina kao i cijanidni ioni jaki su krvni otrovi, pa se u radu mora paziti da ne dospiju na ranu. Pri radu uzimaj male količine uzorka, podrazumijeva se rad u digestoru.

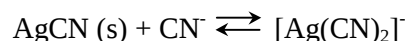
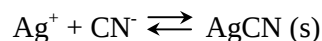
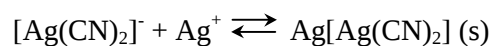
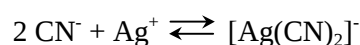
Reakcije iona CN^- :

Kadmijev nitrat, $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2)$, skupinski taložni reagens taloži bijeli talog, $\text{Cd}(\text{CN})_2$.

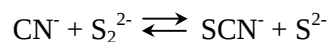
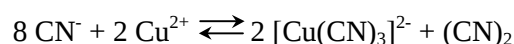
Talog je topljiv u suvišku reagensa pri čemu nastaju kompleksni ioni $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$.



Srebrovi(I) kationi, (AgNO_3) , Dodatkom ove otopine u suvišku, nastaje bijeli talog, topljiv u suvišku cijanidnih iona u amonijačno, te otopini tiosulfatnih iona. Talog je netopljiv u razrijeđenoj dušičnoj kiselini. Obrnuto, ukoliko se kalijev cijanid dodaje otopini srebrova(I) nitrata taloži se srebrov(I) cijanid topljiv u višku cijanidnih iona.



Oksidacijska sredstva (KMnO_4 , S_2^{2-} , Cu^{2+}), oksidiraju cijanidne ione:



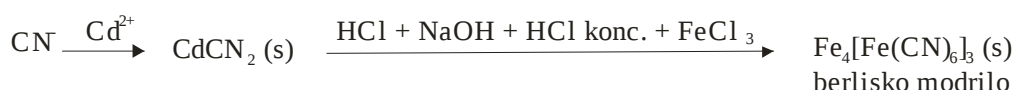
Postupak: Na satno stakalce stavi 1-2 kapi uzorka i isto toliko otopine $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$. Dodaj 1-2 kapi sumporne kiseline. Zagrij na vodenoj kupelji dok se oko ruba tekućine ne izluči elementarni sumpor. Otopinu ohladi i dodaj klorovodičnu kiselinu, $c(\text{HCl}) = 6,00 \text{ mol L}^{-1}$, kiselost provjeri lakmus papirom. Zakuhaj da ispari H_2S . Dodaj 1-2 kapi otopine FeCl_3 . Nastanak crvene boje potječe od kompleksa $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i ukazuje na prisutnost cijanida u uzorku (vidi reakcije Fe^{3+} iona).

Benzidin ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4 \times \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$), otopljen u octenoj kiselini uz otopinu bakrova(II) acetata daje sa cijanidnim ionima modro obojenje. Cijanidni ioni reduciraju bakrove(II) katione do bakrovih(I) kationa uz razvijanje dicijana koji ima oksidacijsko djelovanje.

Postupak: Filtarski papir navlaži zasićenom otopinom benzidina u octenoj kiselini, $w(\text{HAc}) = 20\%$. Dodaj kap dvije otopine bakrova(II) sulfata, $w(\text{CuSO}_4) = 3\%$. Ovako pripravljen filtarski papir drži iznad otvora epruvete gdje se razvija HCN . Filtarski papir oboji se modro što ukazuje na prisutnost cijanidnih iona. Osjetljivost reakcije je $1 \times 10^{-6} \text{ g CN}^-$.

Ponašanje CN^- iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Otopini uzorka koji ispituješ na prisutnost cijanidnih iona dodaj skupinski taložni reagens, kadmijev nitrat, pri čemu se izdvaja bijeli talog topljiv u suvišku reagensa. Također, uzorku cijanidnih iona možeš dodati otopinu bakrova(II) sulfata i par kapi otopine benzidina. Nastanak tamno modre boje ukazuje na prisutnost **CIJANIDNIH IONA**. Ukoliko je u uzorku prisutan i sulfidni ion, dio uzorka stavi u kušalicu i zakiseli klorovodičnom kiselinom, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, a na otvor kušalice stavi filtrirni papir navlažen otopinom natrijeva hidroksida. Zagrij na vodenoj kupelji jednu minutu. Na filtrirni papir, na mrlju NaOH, dodaj par kap otopine željezova(II) sulfata, kap koncentrirane klorovodične kiseline te željezova(III) klorida. Nastanak modrog obojenje, berlinsko modriilo, ukazuje na prisutnost **CIJANIDNIH IONA**.

**Heksacijanoferatni(II) anioni, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$**

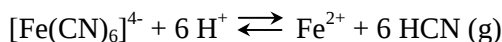
Heksacijanoferatni(II) anioni, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, su anion heksacijanoferatne(II) kiseline. Ova jaka kiselina je bijela kristalinična tvar lako topljiva u vodi i alkoholu. Kruta kiselina kao i vodena otopina nestabilne su na zraku, a zbog oksidacije stvara se berlinsko modriilo. Soli heksacijanoferatne(II) kiseline mnogo su stabilnije od same kiseline, a samo soli alkalijskih i zemno alkalijskih kovina topljive su u vodi. Otopina heksacijanoferatnih(II) aniona žute je boje.

Reakcije $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ aniona:

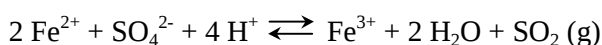
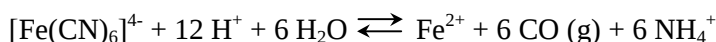
Kadmijev nitrat, $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2)$, skupinski taložni reagens taloži žuti kristalinični talog $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



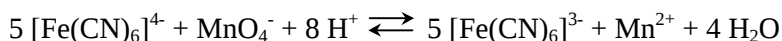
Sumporna kiselina (H_2SO_4), razrijeđena ne reagira, ali dužim zagrijavanjem dolazi do razgradnje uz razvijanje HCN . **Pazi: reakcija se izvoditi u digestoru zbog razvijanja HCN**



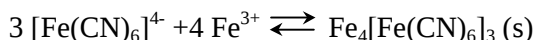
Sumporna kiselina, (H_2SO_4), koncentrirana otopina uz zagrijavanje razara sve heksacijanoferate pri čemu se isti razlažu do ugljikova(II) oksida i amonijaka. Ukupni željezovi(II) kationi se oksidiraju sumpornom kiselinom pri čemu nastaje sumporov(IV) oksid.



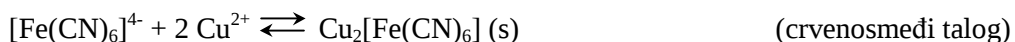
Oksidacijska sredstva, (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cl_2 , Br_2), u kiselom mediju oksidiraju heksacijanoferatne(II) u heksacijanoferatne(III) anione.



Željezovi(III) kationi, (FeCl_3), u neutralnom i slabo kiselom mediju taloži modri talog berlinskog modrila (detaljno objašnjeno kod željezovih(III) kationa). Talog je netopljiv u razrijeđenoj, ali je topljiv u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini. Također, talog je topljiv u alkalijskim hidroksidima pri čemu nastaje smeđi talog $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

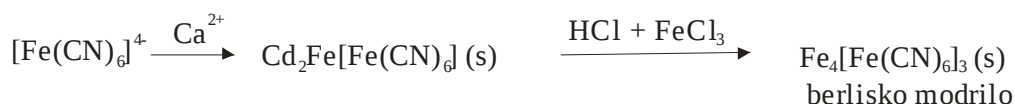


Soli bakra(II), u neutralnoj i octeno-kiseloj otopini talože crvenosmeđi talog, bakrov heksacijanoferat(II), $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



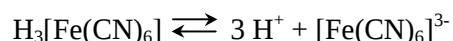
Ponašanje $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ aniona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Otopini uzorka koju ispituješ na prisutnost heksacijanoferatnih(II) aniona dodaj skupinski taložni reagens kadmijev nitrat, pri čemu se izdvaja blijedožuti kristalinični talog. Dodaj klorovodičnu kiselinu, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, te željezov(III) klorid. Nastanak modrog taloga berlinskog modrila, ukazuje na prisutnost **HEKSACIJANOFERATNIH(II) ANIONA**.



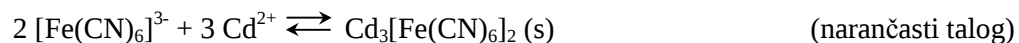
Heksacijanoferatni(III) anioni, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Heksacijanoferatni(III) anioni, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, je anion heksacijanoferatne(III) kiseline $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. U slobodnom stanju ova kiselina je smeđa, kristalinična tvar, dobro topljiva u vodi pri čemu nastaje narančasta otopina. Ukoliko se čuva u tamnom posuđu stabilna je, ali kod izlaganja svjetlu nestabilna je i razlaže se dajući cijanovodičnu kiselinu. Vodena otopina heksacijanoferatnih(III) aniona zbog manje stabilne elektronske konfiguracije djeluje kao slabo oksidacijsko sredstvo. Otopina heksacijanoferatnih(III) aniona narančaste je boje.



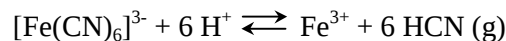
Reakcije $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ aniona:

Kadmijev nitrat, $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2)$, skupinski taložni reagens taloži narančasti kristalinični talog $\text{Cd}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

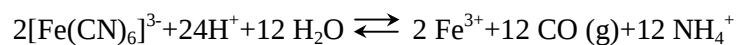


Sumporna kiselina (H_2SO_4), razrijeđena ne reagira, ali dužim zagrijavanjem dolazi do razgradnje uz razvijanje HCN (g).

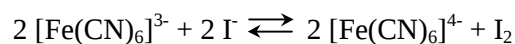
Pazi: reakciju treba raditi u digestoru zbog razvijanja HCN



Sumporna kiselina (H_2SO_4), koncentrirana otopina uz zagrijavanje razara heksacijanoferatne(III) anione, pri čemu se isti razlažu do ugljikova(II) oksida i amonijeva iona.



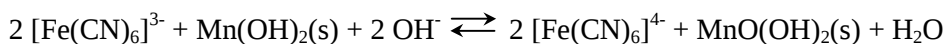
Redukcijska sredstva, (Mn^{2+} , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-}), lako reduciraju heksacijanoferatne(III) anione u heksacijanoferatne(II) anione.



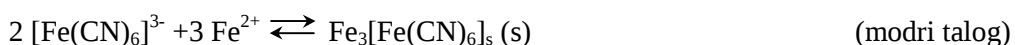
Postupak: Sulfatno-kiseloj otopini KI dodaj par kapi benzena ili kloroforma. Dodaj kap dvije test otopine heksacijanoferatnih(III) aniona. Promiješaj i ostavi stajati. Organski sloj oboji se ljubičasto od izlučenog joda.

Manganov(II) sulfat (MnSO_4), uz natrijev hidroksid trenutno taloži tamnosmeđi talog.

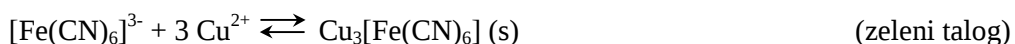
Postupak: Reagens se pripravlja miješanjem MnSO_4 i NaOH , $c(\text{NaOH}) = 2,000 \text{ mol L}^{-1}$. Dodatkom heksacijanoferatnih(III) aniona trenutno nastaje tamnosmeđi talog $\text{MnO}(\text{OH})_2$. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ oksidira se kisikom iz zraka tako da se tamnosmeđa boja može uočiti i ukoliko nisu prisutni heksacijanoferatni(III) anini. Zbog toga, da se izbjegne pogreška potrebno je napraviti usporedbu sa slijepom probom. Reakcija je bitna jer omogućava razlikovanje heksacijanoferatnih(III) od heksacijanoferatnih(II) aniona koji ne daju pozitivan test na ovu probu.



Željezov(II) kationi, u neutralnom i slabo-kiselom mediju talože modri talog Turnbullova modrila (vidi kod određivanja željeza). Kako se željezov(II) kationi lako oksidiraju na zraku do željezova(III) kationa, tako da u stvari uvijek imamo smjesu željeza oba stupnja oksidacije, test se radi koristeći pročišćeni FeSO_4 .

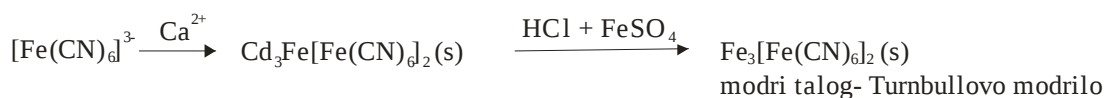


Soli Cu(II), reagiraju s heksacijanoferatnim(III) anionima dajući zeleni talog, bakrova heksacijanoferata(III), $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



Ponašanje $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ aniona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Otopini uzorka koju ispituješ na prisutnost heksacijanoferatnih(III) aniona dodaj skupinski taložni reagens kadmijev nitrat, pri čemu se izdvaja narančasti kristalinični talog. Talog otopi dodatkom klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Dodaj par kapi svježe pripravljene otopine ili kristalića željezova(II) sulfata. Nastanak tamnoplavog taloga Turnbulova modrila ukazuje na prisutnost **HEKSACIJANOFERATNIH(III) ANIONA**.



Razdvajanje i dokazivanje aniona III skupine:

Ova skupina sadrži anione čije su kalcijeve i barijeve soli topljive, ali kadmijeve soli nisu i to u neutralnoj i slabo lužnatoj otopini. Od ostalih aniona odvajaju se kao kadmijeve soli taloženjem sa skupinskim taložnim reagensom $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ ili $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. U ovu skupinu spadaju sulfidi S^{2-} , cijanidi CN^- , heksacijanoferatni(II) anioni $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i heksacijanoferatni(III) anioni $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Talog može sadržavati i zaostale tragove $\text{Cd}(\text{BO}_2)_2$ i $\text{Cd}(\text{OH})_2$, koji ne smetaju kod sustavne analize III skupine aniona. Anioni III skupine ne moraju se pojedinačno odjeljivati već se sustavna analiza može raditi iz originalnog uzorka, odnosno test otopine (1). **Pazi, zbog otrovnosti iona CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ kod sustavne analize ove skupine pažljivo siljedi upute.**

Postupak 1: Neutralnom centrifugatu nakon taloženja II skupine aniona dodaj kap po kap $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ ili $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ do potpunog taloženja (2). pH medija provjeri lakmus papirom, te ako je potrebno dodaj NaOH, $c(\text{NaOH}) = 3.000 \text{ mol L}^{-1}$, centrifugiraj i odviji talog od centrifugata. Centrifugat sadrži anione IV i V skupine, a talog se dalje sustavno analizira (3). Talog aniona III skupine dva puta isperi toplom vodom, promiješaj, centrifugiraj i centrifugat odbaci (4). Talog razdijeli u četiri dijela i dalje analiziraj.

Postupak 2: Dio taloga prenesi na satno stakalce i dodaj 3 kapi klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Na unutarnju stranu drugog satnog stakalca stavi filtrirni papir navlažen otopinom olovnog(II) acetata, $c(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$, i sumpornom kiselinom, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Pričekaj minutu. Pojava smeđe do crne mrlje na filtrirnom papiru ukazuje na prisutnost **SULFIDA**.

Postupak 3: Drugi dio taloga prenesi na satno stakalce, dodaj 3 kapi klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$ (5), 1-2 kapi FeCl_3 . Pojava modrog taloga (6) ukazuje na prisutnost **HEKSACIJANOFERATANI(II) ANIONA**.

Postupak 4: Dio taloga prenesi na satno stakalce i otopi u klorovodičnoj kiselini, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Dodaj par kapi vode i kristalića FeSO_4 . Nastanak tamnomodrog taloga (7) ukazuje na prisutnost **HEKSACIJANOFERATNI(III) ANIONA**.

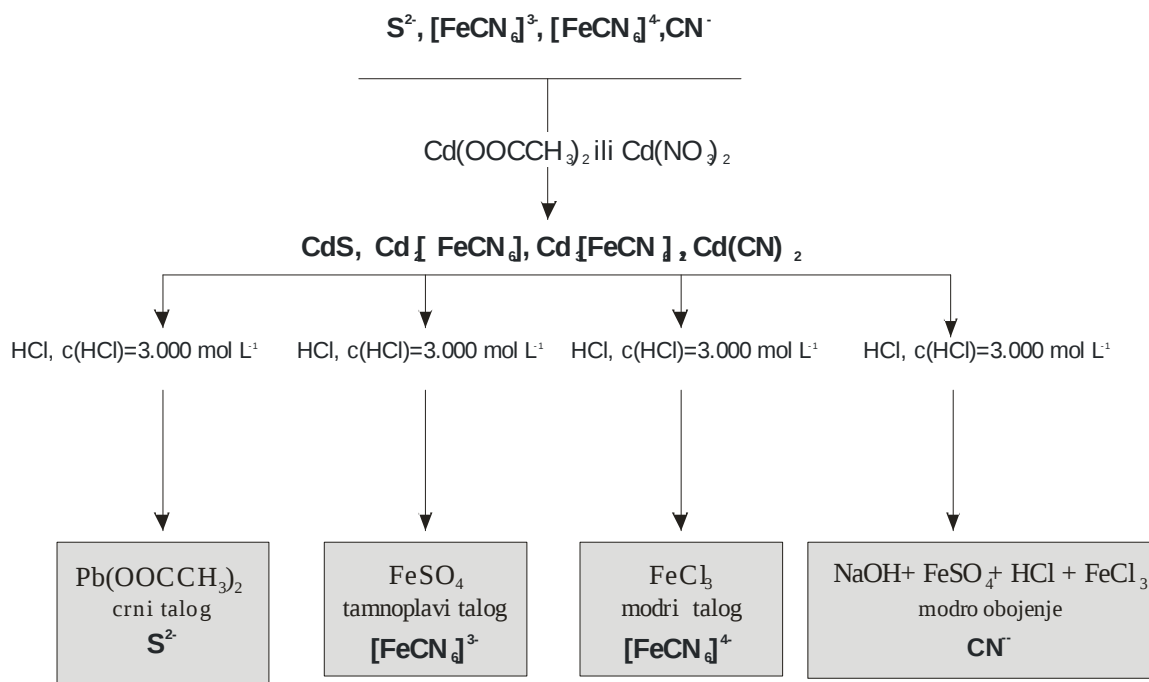
Postupak 5: Ako sulfidni ioni nisu prisutni dio taloga prenesi na satno stakalce i dodaj 1-2 kap CuSO_4 i kap benzidina. Tamnomodra boja ukazuje na prisutnost **CIJANIDA**. Ako je sulfidni ion prisutan, dio taloga prenesi u kušalicu i zakiseli otopinom klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$ te na otvor kušalice stavi

filtrirni papir navlažen otopinom natrijeva hidroksida. Zagrij na vodenoj kupelji minutu. Filtrirni papir stavi na satno stakalce i dodaj kap svježe pripravljene otopine FeSO_4 , kap koncentrirane HCl i kap otopine FeCl_3 . Nastanak modre boje od berlinskog modrila ukazuje na prisutnost **CIJANIDA**.

Napomene:

1. Iako se sulfidni ioni i heksacijanoferatni(III) anioni talože u ovoj skupini oni istovremeno ne mogu postojati u istoj otopini jer $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anioni oksidiraju ione S^{2-} u elementarni S^0 a sami se reducira do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ aniona. Sulfidni ion prelazi u H_2S koji se dokazuje s $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -papirom stvarajući PbS .
2. Ako je otopina lužnata često se taloži želatinozni talog $\text{Cd}(\text{OH})_2$.
3. Boja taloga može navesti na zaključak koji su anioni prisutni. CdS je žute boje, $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ je blijedožute skoro bijele boje, $\text{Cd}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ je narančast, a $\text{Cd}(\text{CN})_2$ bijele boje.
4. Talog se mora dobro isprati vodom zbog uklanjanja eventualno prisutnih tragova tiocijanatnih iona iz IV skupine koji mogu ometati analizu.
5. Razrijeđena klorovodična kiselina dodaje se sve dok se talog ne otopi, odnosno dok otopina ne postane slabo kisela. U izrazito kiseloj otopine ne dolazi do stvaranja željezova(II) cijanida.
6. Tamnomodri talog nastaje od $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ i naziva se berlinsko modrilo. Ako se dodavanjem FeCl_3 dobije zelena otopina prisutan je ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.
7. Tamnoplavi talog potječe od $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ i naziva se Turnbullovo modrilo.

SUSTAVNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE ANIONA III. SKUPINE

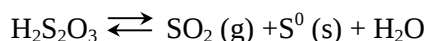


TALOŽENJE ANIONA IV SKUPINE

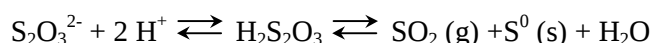
Anioni IV skupine talože se u obliku teško topljivih soli srebra. Zajednički reagens za taloženje aniona IV skupine je srebrov(I) nitrat ili srebrov(I) acetat, $c(\text{AgNO}_3) = 0,250 \text{ mol L}^{-1}$.

Tiosulfatni ioni, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Tiosulfatni ioni su anion tiosulfatne kiseline $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Slobodna kiselina kao i njezine kisele soli nisu poznati, razlažu se istodobno s nastajanjem. Tiosulfatni ion ima **tetraedarsku prostornu strukturu i stupanj oksidacije centralnog atoma sumpora +6, a -2 drugog liganda**.

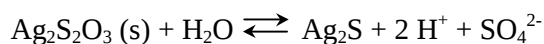
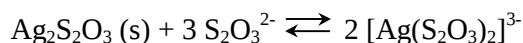


Tiosulfatni ioni su relativno stabilni u alkalnoj i neutralnoj otopini dok u kiseloj dolazi do disproporcioniranja.

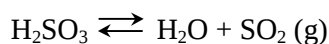
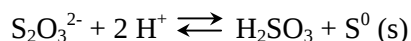


Reakcije $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ iona:

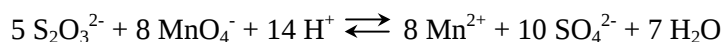
Srebrovi(I) kationi (AgNO_3), skupinski taložni reagens taloži bijeli talog srebrova(I) tiosulfata, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, koji se lako otapa u višku tiosulfatnih iona. Talog je nestabilan i stajanjem se raspada do Ag_2S što se uočava u prelasku boje od bijele preko žute, narančaste i smeđe do crne (dolazi do hidrolize).



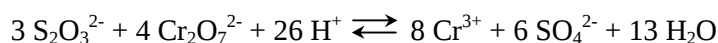
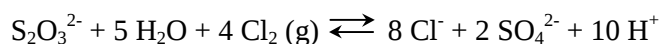
Sumporna kiselina (H_2SO_4) razrijeđena kao i koncentrirana razlaže tiosulfatne ione do elementarnog sumpor i SO_2 koji se može prepoznati po neugodnom, oštrom, bodljikavom mirisu (nakon dodatka kiseline sačekaj par minuta).



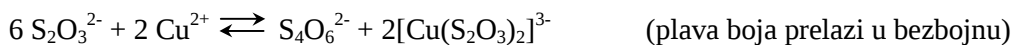
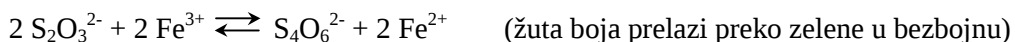
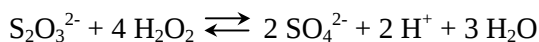
Oksidacijska sredstva, jaka kao i umjerena, primjerice KMnO_4 , I_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} oksidiraju ione $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ u sulfatne, odnosno tetrationske ione, SO_4^{2-} .



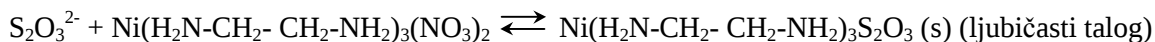
(ljubičasta boja prelazi u blijedo ružičastu)



(narančasta boja prelazi u zelenu)

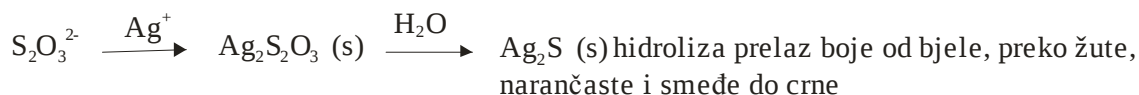


Trietilendiamin niklov(II) nitrat $\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3(\text{NO}_3)_2$ u slabo lužnatoj i neutralnoj otopini tiosulfatnih iona taloži ljubičasti kristalini talog. Kod ove reakcije sulfitni, sulfatni, tetrationsatni i tiocijanatni ioni ne smetaju.



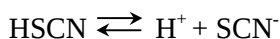
Ponašanje iona $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Otopini uzorku koji ispituješ na prisutnost tiosulfatnih iona dodaj skupinski taložni reagens, AgNO_3 , pri čemu se izdvaja talog koji mijenja boju od bijele, žute, narančaste do crne boje prisutan je **TIOSULFATNI ION**.



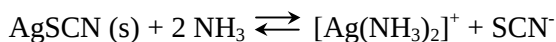
Tiocijanatni ion, SCN^-

Tiocijanatni ioni su anion tiocijanatne kiseline, HSCN , koji se dobiva zagrijavanjem cijanida sa sumporom, polisulfidom i tiosulfatom. Tiocijanatna kiselina je jaka kiselina koja je na sobnoj temperaturi plin lako topljiv u vodi. Za tiocijanatne ione u upotrebi je i trivijalno ime rodanidi.

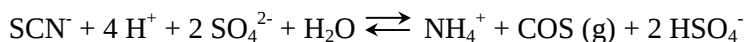


Reakcije SCN^- iona:

Srebrovi(I) kationi (AgNO_3), skupinski taložni reagens taloži bijeli talog srebrova(I) tiocijanata, AgSCN . Talog je netopljiv u razrijeđenoj dušičnoj kiselini, a slabo je topljiv u amonijačnoj otopini.



Sumporna kiselina (H_2SO_4), razrijeđena razlaže tiocijanatne ione na amonijev ion i ugljikov(IV) oksid sulfid (pazi otrovan), koji gori plavim plamenom, a uz to ima jak neugodan miris.

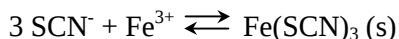


Koncentrirana otopina razlaže tiocijanatne ione na COS, mravlju kiselinu HCOOH , ugljikov(IV) sulfid CS_2 , ugljikov(IV) oksid CO_2 , sumporov(IV) oksid te elementarni sumpor.

Oksidacijska sredstva (KMnO_4), jaka oksidacijska sredstva primjerice KMnO_4 u kiselom, alkalnom i neutralnom mediju oksidiraju tiocijanatni ion. Potrebno je uzeti 1-2 kap test otopine i dodati kalijev permanganat. U sulfatno-kiselom mediju dolazi do obezbojenja otopine kalijeva permanganata. Pazi, reakcija se mora izvoditi u digestoru zbog razvijanja HCN .



Željezovi(III) kationi, (FeCl_3), već kod male koncentracije tiocijanatnih iona daje crveni ili ružičasti produkt. Reakcija se mora izvoditi u kiselom mediju zbog hidrolize Fe(SCN)_3 , što se uočava promjenom crvene boje u smeđecrvenu ili čak žutu kod veoma razrijeđenih otopina. Kod ovog testa potrebno je ukloniti ili maskirati čitav niz interferirajućih vrsta: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, F^- , $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, IO_3^- , $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$



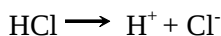
Ponašanje SCN^- iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Otopini uzorka koji ispituješ na prisutnost tiocijanatnih iona dodaj skupinski taložni reagens AgNO_3 , pri čemu se izdvaja bijeli talog AgSCN . Talog prenesi na satno stakalce i dodaj klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, 1-2 kapi otopine željezova(III) klorida. Nastanak tamnocrvenog obojenja ukazuje na prisutnost **TIOCIJANATNIH IONA**.



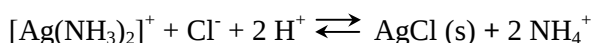
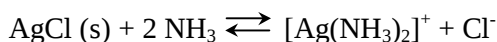
Kloridni ioni, Cl⁻

Kloridni ioni su anioni klorovodične kiseline HCl koja se dobiva otapanjem plinovitog HCl u vodi. Klorovodična kiselina je jedna od najjačih mineralnih kiselina i u vodenim otopinama potpuno je ionizirana.

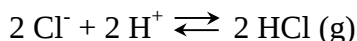


Reakcije iona Cl⁻:

Srebrovi(I) kationi (AgNO₃), skupinski taložni reagens taloži u dušično-kiseloj otopini bijeli sirasti talog srebrova(I) klorida, AgCl. Talog je topljiv u amonijaku. Ponovnim zakiseljavanjem taloži se bijeli talog srebrova(I) klorida.

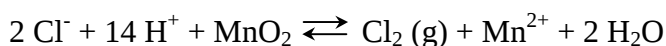
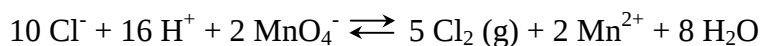


Sumporna kiselina (H₂SO₄), razrijeđena ne reagira dok koncentrirana razvija plinoviti HCl koji zamuti otopinu.



Postupak: Na otvor kušalice stavi stakleni štapić umočen u otopinu AgNO₃. U prisutnosti kloridnih iona otopina srebrova(I) nitrata će se zamutiti.

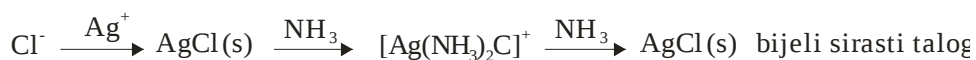
Oksidacijska sredstva, jaka oksidacijska sredstva (KMnO₄, MnO₂) u jako kiselom mediju oksidiraju kloride do elementarnog klora koji je zagušljiv žutozeleni plin. Reakcija se odvija iz koncentriranih otopina u sulfatno-kiselom mediju uz zagrijavanje na vodenoj kupelji



Ponašanje Cl⁻ iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

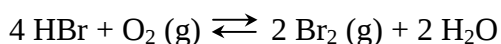
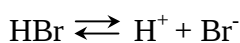
Otopini uzorku koji ispituješ na prisutnost kloridnih iona zakiseli otopinom dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Kiselost otopine provjeri lakmusovim papirom. Dodaj skupinski taložni reagens AgNO₃, pri čemu se izdvaja bijeli sirasti talog AgCl, topljiv u amonijačnoj otopini. Dodatkom dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$,

ponovno se taloži bijeli sirasti talog srebrova(I) klorida, koji ukazuje na prisutnost **KLORIDNIH IONA**.



Bromidni ioni, Br⁻

Bromidni ioni su anioni bromovodične kiseline HBr koja se dobiva otapanjem plinovitog HBr u vodi. Bromovodična kiselina može se lako oksidirati kisikom iz zraka, posebno pod utjecajem svjetla, te se vodena otopina čuva u tamnim bocama.

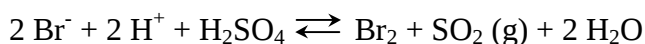
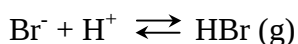


Reakcije Br⁻ iona:

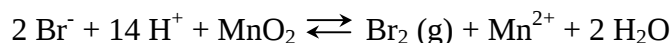
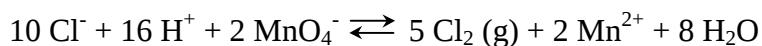
Srebrovi(I) kationi (AgNO₃), skupinski taložni reagens taloži svijetložuti talog srebrova(I) bromida AgBr, koji je za razliku od AgCl netopljiv u amonijaku.



Sumporna kiselina (H₂SO₄), razrijeđena ne reagira dok vruća kiselina razvija plinoviti HBr. Koncentrirana kiselina oksidira bromidni ion u elementarni brom. Kod sobne temperature brom je tekućina, tamnosmeđe boje i neugodna mirisa. **Pazi u dodiru s kožom uzrokuje teško zacjeljive rane.**

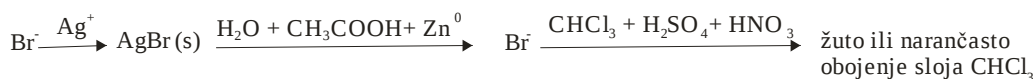


Oksidacijska sredstva, jaka oksidacijska sredstva (KMnO₄, MnO₂), u kiselom mediju oksidiraju bromidni ion u elementarni brom.



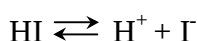
Ponašanje Br⁻ iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Manju količinu otopine uzorka koju ispituješ na prisutnost bromidnih iona prenesi u kušalicu, dodaj dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, 10-15 kapi kloroforma, CHCl₃. Kušalicu dobro promućkaj. Žuta ili narančasta boja sloja CHCl₃ ukazuje na prisutnost **BROMIDNIH IONA**. Po potrebi otopina se može zagrijati na vodenoj kupelji najviše 20-tak sekundi.



Jodidni ioni, I⁻

Jodidni ioni su anioni jodovodične kiseline HI koja se dobiva otapanjem plina jodovodika, HI, u vodi. Vodena otopina jodovodika je jodovodična kiselina. To je jaka kiselina, najjača od svih halogenidnih kiselina. Lako se oksidira kisikom iz zraka posebno pod utjecajem svjetla te se vodena otopina čuva u tamnim bocama.

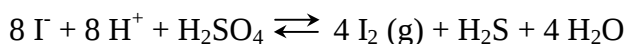
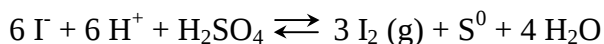
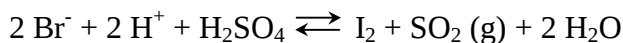


Reakcije I⁻ iona:

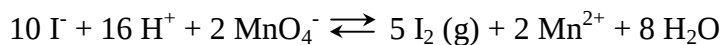
Srebrovi(I) kationi (AgNO₃), skupinski taložni reagens taloži u dušično-kiseloj otopini žuti talog srebrova(I) jodid, AgI, netopljiv u amonijaku ali topljiv u HCN.



Sumporna kiselina (H₂SO₄), razrijeđena ne reagira, dok koncentrirana kiselina oksidira ion I⁻ u jod a ovisno o količini prisutnog joda sumporna kiselina se reducira u SO₂, S⁰ i H₂S.

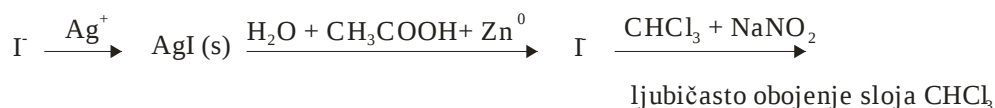


Oksidacijska sredstva, jaka oksidacijska sredstva (KMnO₄, NaOCl, Cl₂-voda) u kiselom mediju oksidiraju jodidne ione u elementarni jod, odnosno IO₃⁻.



Ponašanje iona I⁻ tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Manju količinu otopine uzorka koju ispituješ na prisutnost jodidnih iona prenesi u kušalicu i zaluži otopinom amonijaka. Dodaj 10-15 kapi kloroforma, CHCl₃, a zatim 5-6 kapi NaOCl. Zakiseli otopinu dodavajući kap po kap octenu kiselinu, potresajući kušalicu nakon dodatka svake kapi kiseline. Ako se sloj CHCl₃ oboji ljubičasto, prisutni sue **JODIDNI IONI**.



Razdvajanje i dokazivanje aniona IV skupine:

Ova skupina sadrži tiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, kloride Cl^- , jodide I^- , bromide Br^- i tiocijanate SCN^- . Dodatkom skupinskog taložnog reagensa AgAc ili AgNO_3 , iz slabo kisele otopine taloži se: $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, AgCl , AgI , AgBr i AgSCN . Ukoliko se taloženje vrši s AgAc , zbog njegove slabe topljivosti potrebno je uzeti veći volumen uzorka za taloženje (1).

Postupak 1: Lužnatom centrifugatu nakon taloženja III skupine aniona dodaj kap po kap AgAc ili AgNO_3 do potpunog taloženja. Ako dodatkom taložnog reagensa nastaje talog koji mijenja boju od bijele, preko žute i narančaste do crne (2) prisutni su **TIOSULFATNI IONI**. Nakon potpunog taloženja otopina se zakiseli (3) dušičnom kiselinom, $c(\text{HNO}_3) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, pri čemu se otapa nastali Ag_2O , a zaostaju svijetlo obojeni halogenidi. Centrifugat sadrži anione V skupine, a talog se dalje sustavno analizira na prisutnost ostalih aniona IV skupine. Talog sadrži Ag_2S , AgCl , AgI , AgBr i AgSCN (4).

Postupak 2: Talog dobro isperi vodom koja sadrži par kapi dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, do negativne reakcije na kloridni ion (5). Centrifugiraj i odijeli talog. Talog ponovno isperi vodom da se ukloni dušična kiselina i ponovno odijeli talog od centrifugata. Ispranom talogu dodaj 10-tak kapi amonijačne otopine srebrova(I) nitrata (Millerov reagens) (6), dobro promiješaj i centrifugiraj. Centrifugatu dodaj par kapi dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, dok otopina ne bude kisela. Nastanak bijelog sirastog taloga ukazuje na prisutnost **KLORIDNIH IONA**.

Postupak 3: Talog koji sadrži ostale anione IV skupine podijeli u tri dijela. Dio taloga prenesi na satno stakalce, dodaj kristaliće NaBr ili KBr (7), par kapi vode i FeCl_3 . Nastanak tamnocrvenog obojenja (kao krv) ukazuje na prisutnost **TIOCIJANATNIH IONA**.

Postupak 4: Dio taloga koji se analizira na jodidne i bromidne ione, prenesi u kivetu, dodaj desetak kapi vode, zakiseli u višku octenom kiselinom, $c(\text{HAc}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, i dodaj oko 1 g cinkova praha. Dobro promiješaj oko 5 minuta i centrifugiraj.

Talog koji sadrži Ag^0 i višak Zn^0 odbaci, a u centrifugatu (8) dalje dokaži jodidne i bromidne ione. Centrifugatu dodaj 10-tak kapi CHCl_3 i kristaliće NaNO_2 (9). Razrijedi vodom do 2,0 mL i dobrom promiješaj. Ukoliko se sloj CHCl_3 oboji ljubičasto prisutni su **JODIDNI IONI**.

Postupak 5: Obojeni sloj (10) kloroforma odbaci i ponovno izvrši ekstrakciju s CHCl_3 , dobro promiješaj i odbaci obojeni sloj. Ovu operaciju ponavljaj sve dok sloj CHCl_3 ne bude bezbojan. Vodeni sloj prebaci u lončić, dodaj par kapi sumporne kiseline, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Ukupni volumen upari na polovinu, ohladi i analiziraj na prisutnost bromidnih iona. 10-tak kapi vodene otopine prenesi u kušalicu, dodaj 10-tak kapi koncentrirane dušične kiseline i 10-tak kapi CHCl_3 . Zagrij na vodenoj kupelji 20-tak sekundi i otopinu dobro promiješaj. Ukoliko se sloj CHCl_3 oboji žuto, odnosno smeđe, prisutni su **BROMIDNI IONI**.

Dokazivanje tiosulfatnih iona u prisutnosti sulfidnih iona: Manju količinu kisele test otopine prenesi u kušalicu, dodaj 15-tak kapi otopine kadmijeva nitrata, $c\{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\} = 0,5000 \text{ mol L}^{-1}$. Provjeri potpunost taloženja. Centrifugiraj. Talog isperi vodom, centrifugiraj, odvoji talog od centrifugata i dodaj klorovodičnu kiselinu, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$. Otopinu ispitaaj na prisutnost sulfidnih iona. Na otvor kušalice stavi filtrirni papir natopljen otopinom olovnog(II) acetata. Otopina se može i lagano zagrijati. Pojava crne mrlje na filtrinom papiru ukazuje na prisutnot sulfidnih iona. Otopini dodati 10-tak kapi klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$ i pričekaj par minuta. U prisutnosti **TIOSULFATNIH IONA** dolazi do zamućenja otopine, odnosno izdvaja se elementarni sumpor (žuti talog na površini) i $\text{SO}_2(\text{g})$ koji se prepoznaje po oštrom, zagušljivom mirisu.

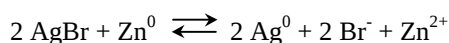
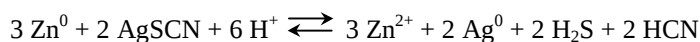
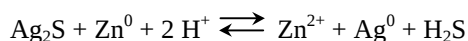
Dokazivanje bromidnih i jodidnih iona u prisutnosti sulfidnih i tiosulfatnih iona: Manju količinu test otopine prenesi u kušalicu, dodaj 10-15 kapi klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, (do kisele reakcije, provjeri lakmusom). Otopinu zagrij do vrenja oko 5 minuta, dok se ne prestane razvijati H_2S , odnosno SO_2 koji se prepoznaje po mirisu. Ohladi i centrifugiraj. U centrifugatu dodaj 10-15 kapi CHCl_3 i jodidne, odnosno bromidne ione dalje dokaži po prethodno opisanom postupku.

Dokazivanje kloridnih iona u prisutnosti sulfidnih i tiosulfatnih iona: Manju količinu test otopine prenesi u kušalicu, dodaj 10-15 kapi dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$ (kiselost provjeri lakmusovim papirom). Otopinu zagrij do vrenja oko 5 minuta, dok se ne prestane razvijati H_2S , odnosno SO_2 (miris). Ohladi i

centrifugiraj. U centrifugat dodaj kap po kap otopine AgNO_3 , $c(\text{AgNO}_3) = 0,250 \text{ mol L}^{-1}$, do nastanka bijelog sirastog taloga, koji ukazuje na prisutnost **kloridnih iona**.

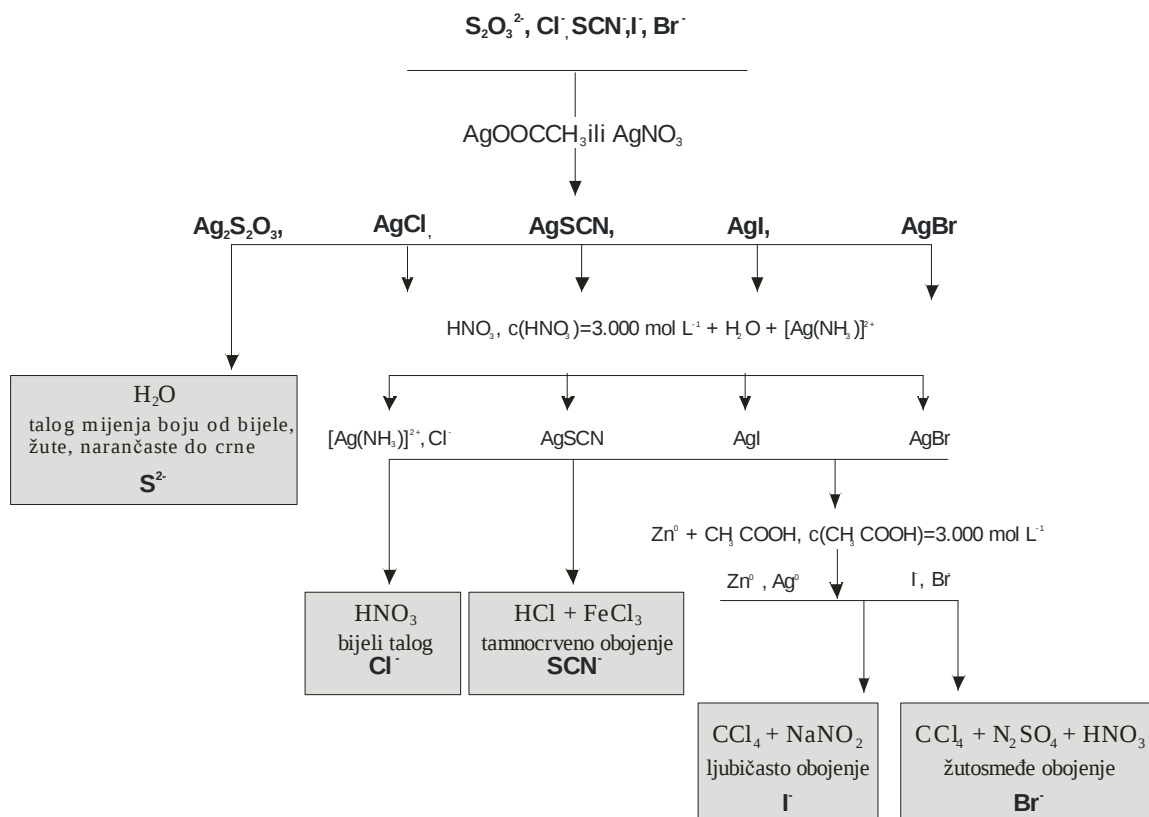
Napomene:

1. AgAc je slabo topljiv te se kompletno taloženje IV skupine aniona postiže dodatkom desetak puta veće količine reagensa u odnosu na upotrebljenu količinu reagensa kod taloženja ostalih skupina.
2. Talog $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u početku je bijele boje, međutim uslijed hidrolize mijenja boju, od bijele preko žute i narančaste do crne, od nastalog Ag_2S .
3. Zakiseljavanjem se uklanjaju Ag_2CO_3 i Ag_2O koji nastaju u lužnatoj otopini.
4. Obojenost taloga može ukazati na prisutnost pojedinih aniona: Crni talog Ag_2S_2 nastao je uslijed hidrolize $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, AgCl i AgSCN su bijele boje, AgI je žute boje, dok je talog AgBr svijetložute boje.
5. Višak iona Ag^+ kod taloženja smanjuje topljivost AgCl u amonijačnoj otopini srebrova(I) nitrata.
6. Ako u Millerovom reagensu nema dovoljno amonijaka, odnosno ukoliko nije svjež, AgCl će se teško otopiti zbog djelovanja zajedničkog iona, te se manje količine kloridnih iona ne bi mogle dokazati. Topljivost se može poboljšati dodatkom 1-2 kapi koncentrirane otopine amonijaka. U prisutnosti viška $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ iona, AgI i AgBr su netopljivi, dok je AgSCN slabo topljiv. Talog AgCl lako se otapa. Test daje dobre rezultate ako su kloridni ioni prisutni. Ukoliko ih nema pojava замуćenja kod ove analize zanemaruje se jer svi reagensi sadrže tragove kloridnih iona koji uzrokuju otapanje manjih količina AgSCN .
7. Topljivost AgBr je manja od AgSCN pa je zato moguća izmjene iona SCN^- u otopini.
8. Elementarni cink reducira ion Ag^+ iz AgBr i AgI pri čemu prelazi u elementarno srebro, a Br^- i I^- ioni prelaze u otopinu. Tiocijanatni ioni se razaraju.



9. NO_2^- ioni u kiseljoj otopini oksidiraju I^- ione u elementarni jod.
10. Ukoliko je test na jodidne ione negativan, prelazi se izravno na ispitivanje bromidnih iona.

SUSTAVNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE ANIONA IV. SKUPINE

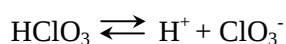


TALOŽENJE ANIONA V SKUPINE

Anioni V analitičke skupine su: kloratni ioni ClO_3^- , nitritni ioni NO_2^- , nitratni ioni NO_3^- , acetatni ioni CH_3COO^- i bromatni ioni BrO_3^- . Ova analitička skupina aniona nema zajedničkog taložnog reagensa.

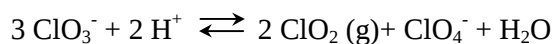
Kloratni ioni, ClO_3^-

Kloratni ioni su anioni kloratne kiseline HClO_3 . Kloratna kiselina poznata je samo u vodenim otopinama do masenog udjela $w(\text{HClO}_3) = 30\%$. Vrlo je nestabilan i naglo se razgrađuje u perkloratnu kiselinu HClO_4 , klor Cl_2 , i kisik O_2 . Razrijeđena otopina jako ionizirana i jako je oksidacijsko sredstvo. Kada se krutoj soli doda koncentrirana sumporna ili klorovodična kiselina dolazi do razgradnje kloratnih iona. **Reakcija je izuzetno burna a uz jače zagrijavanje i eksplozivna.**

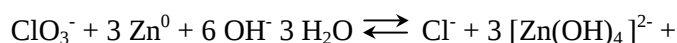
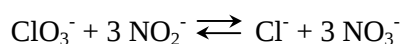
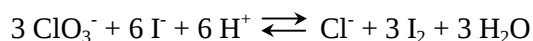


Reakcije ClO_3^- iona :

Sumporna kiselina (H_2SO_4), razrijeđena ne reagira, dok koncentrirana razvija žutozeleni plin ClO_2 , čija je otopina žuto obojena, **a kod zagrijavanja dolazi do eksplozije.**



Redukcijska sredstva, jaka redukcijska sredstva (KI , NaNO_2 , Zn^0) reduciraju kloratne ione do kloridnih iona.



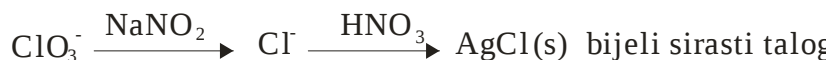
Anilinov hidroklorid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}$), njegovim dodatkom otopini kloratnih iona uz zagrijavanje nastaje tamnomodro obojenje. Reakcija je specifična unutar V skupine aniona.

Ponašanje ClO_3^- iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Par kapi otopine uzorka koji ispituješ na prisutnost kloratnih iona prenesi na satno stakalce i dodaj dvostruki volumen otopine anilinova hidroklorida $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClN}$, pri čemu se izdvaja modri talog koji ukazuje na prisutnost **KLORATNIH IONA**.

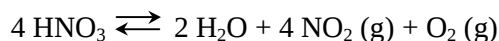
Kloratni ioni mogu se dokazati i tako da se otopina uzorka zakiseli sumpornom kiselinom i doda natrijev nitrit, pri čemu se kloratni ioni reduciraju do kloridnih iona.

Otopinu lagano zakuhaj i dodaj AgNO_3 , pri čemu se izdvaja bijeli sirasti talog srebrova(I) klorida kao dokaz prisutnost **KLORATNIH IONA**.



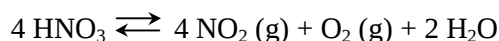
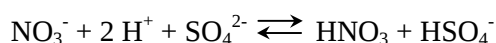
Nitratni ioni, NO_3^-

Nitratni ion je anion dušične kiseline HNO_3 . Dušična kiselina je bezbojna tekućina. Nije osobito stabilna i već na sobnoj temperaturi, zbog djelovanja svjetla, posmeđi od izlučenog NO_2 . Vodena otopina je potpuno disocirana, pripada najjačim anorganskim kiselinama, ima jako oksidacijsko djelovanje.

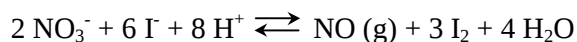


Reakcije NO_3^- iona:

Sumporna kiselina (H_2SO_4), Razrijeđena ne reagira, dok koncentrirana tek kuhanjem razgrađuje nitratne ione u NO_2 , što se uočava pojavom smeđih para. Reakcija se može ubrzati dodatkom redukcijskog sredstva primjerice strugotine bakra.

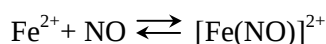
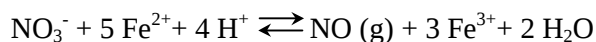


Redukcijska sredstva, jaka redukcijska sredstva reduciraju nitratni ion do NO_2^- , NH_3 ili NO što ovisni o jačini redukcijskog sredstva kao i pH medija. (pazi, nitritni ioni reagiraju slično)



Željezov(II) sulfat (FeSO_4), Zasićena otopina ovog reagensa uz dodatak koncentrirane H_2SO_4 reducira nitratni ion do dušikova(II) oksida.

Postupak: Zasićenoj otopini FeSO_4 dodaj 1,0 mL otopine uzorka i oprezno, držeći kušalicu okrenutu od sebe, dodaj manju količinu koncentrirane H_2SO_4 . Kušalicu ne potresati. Na dodirnoj fazi otopine i kiseline stvara se smeđi prsten.

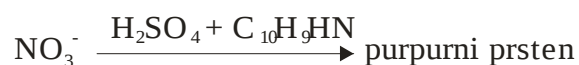


Difenilamin ((C₆H₅)₂HN), u reakciji s nitratnim ionima u sulfatno-kiselom mediju daje intenzivno plavo obojenje (pazi: nitritni ioni reagiraju slično, prethodno se razara dodatkom NaN₃). Osjetljivost reakcije je 5×10⁻⁵ g NO₃⁻.

Postupak: Stavi 4-5 kapi otopine difenilamina u koncentriranoj sulfatnoj kiselini na čisto i suho satno stakalce. Stavi kap test otopine na stakleni štapić, te s tim krajem štapića promiješaj otopinu difenilamina na satnom stakalcu. U prisutnosti nitratnih iona pojavi se intenzivno plavo obojenje.

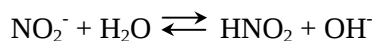
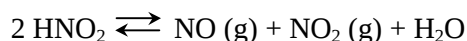
Ponašanje NO₃⁻ iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

Par kapi otopine uzorka koji ispituješ na prisutnost nitratnih iona prenesi na satno stakalce i dodaj par kristalića FeSO₄, te 1-2 kapi koncentrirane sumporne kiseline. Kiselinu dodaj oprezno tako da se tekućine ne pomiješaju. Pojava smeđeg obojenje na dodirnoj granici ukazuje na prisutnost **NITRATNIH IONA**.



Nitritni ioni, NO₂⁻

Nitritni ioni su anioni dušikaste kiseline HNO₂. Dušikasta kiselina je vrlo nepostojana i razlaže se. To je slaba kiselina i može postojati samo u otopinama. Njezine soli, u vodi, zbog hidrolize djeluju lužnato. Zbog takve protolitičke reakcije i nestabilnosti dušikaste kiseline otopine nitrita također su nestabilne



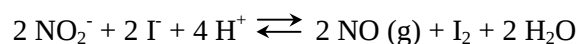
Reakcije NO_2^- iona:

Sumporna kiselina (H_2SO_4), razrijeđena i koncentrirana kiselina razgrađuje nitritni ion do NO koji se na zraku oksidira u smeđi NO_2 što se uočava pojavom smeđih para.



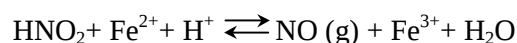
Redukcijska sredstva, (KI , FeSO_4 , NH_4^+ , Al^0 , Zn^0) reduciraju nitritne ione u NO odnosno N_2 .

a) Kalijev jodid (KI), u octeno-kiseljoj otopini reducira nitritne ione uz izlučivanje elementarnog joda



b) Željezov(II) sulfat (FeSO_4), zasićena otopina uz dodatak koncentrirane H_2SO_4 reducira nitratni ion do NO.

Postupak: Zasićenoj otopini FeSO_4 dodaj 2-3 kapi otopine uzorka ili kristalić soli, te zakiseli s par kapi octene kiseline. Nastanak smeđeg prstena ukazuje na prisutnost nitritnih iona. (za razliku od nitratnih iona koji reagiraju tek uz dodatak koncentrirane H_2SO_4)



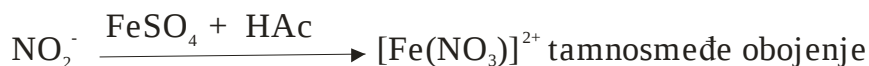
α -naftilamin ($(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{NH}_2$), i sulfonilna kiselina ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) je vrlo osjetljiv test kod dokazivanja nitritnih iona. Jaka oksidacijska sredstva smetaju jer razaraju reagens. Također i prisutnost Fe^{3+} iona smeta (ukoliko je prisutan maskira se dodatkom vinske kiseline).

Postupak: Na satno stakalce stavi kap neutralne ili octeno-kisele test otopine. Dodaj kap reagensa α -naftilamina i sulfonilne kiseline. Pojava crvenog obojenje ukazuje na prisutnost NO_2^- iona.

Ponašanje NO_2^- iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

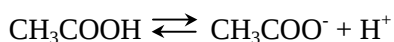
Par kapi otopine uzorka koji ispituješ na prisutnost nitratnih iona prenesi na satno stakalce koje stoji na bijeloj podlozi (papiru), dodaj par kristalića FeSO_4 , te 2 kapi

octene kiseline. Pojava tamnosmeđeg obojenje ukazuje na prisutnost **NITRITNIH IONA**.



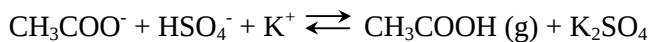
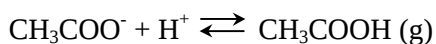
Acetatni ion, CH_3COO^-

Acetatni ion je anion octene kiseline, CH_3COOH . Čista octena kiselina kristalizira do temperature 16°C , a iznad te temperature je bezbojna tekućina oštra, prodorna mirisa. Octena kiselina je slaba kiselina, a vodena otopina slabo je ionizirana.



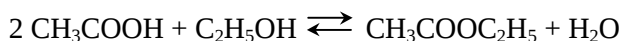
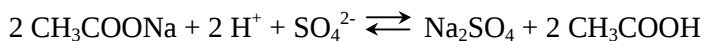
Reakcije iona CH_3COO^- :

Sumporna kiselina (H_2SO_4), razrijeđena kao i koncentrirana razgrađuje acetatne ione oslobađajući hlapljivu octenu kiselinu razvijajući oštar bodljivak miris. Kisele soli primjerice kruti KHSO_4 , zagrijavanjem reagiraju na isti način.



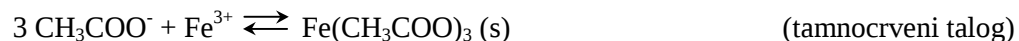
Sumporna kiselina (H_2SO_4) uz dodatak etilnog alkohola, ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), reagira s acetatnim ionima dajući etilni ester octene kiseline koji se prepoznaje po ugodnom mirisu na zrele kruške. Ukoliko se koristi amilni alkohol, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, razvija se miris na zrele banane.

Postupak: Kristaliće acatata prenesi u kušalici i dodaj 3-4 kapi koncentrirane sumporne kiseline i 5-6 kapi alkohola. Kušalicu začepi vatom i zagrij 1-2 minute na vodenoj kupelji. Ohladi stavljajući kušalicu u čašu s vodom. Produkt reakcije je etilni ester octene kiseline koji se prepoznaje po ugodnom mirisu na zrele kruške.



Željezovi(III) kationi (FeCl_3), koncentrirana, neutralna otopina acetatnih iona daje s FeCl_3 tamnocrveno obojenje. Razrijeđivanjem otopine vodom i kuhanjem izdvaja se crvenosmeđi talog baznog acetata. Reakciju omataju sljedeći anioni: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, SCN^- i I^- . Dodatkom AgNO_3 ili Ag_2SO_4 neutralnoj test otopini

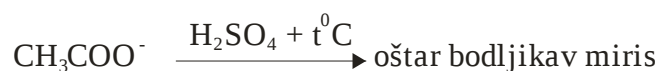
utjecaj ovih vrsta može se ukloniti, kod toga, ne smije se dodati veća količina otopine srebrovih(I) kationa.



Ponašanje CH_3COO^- iona tijekom odjeljivanja i dokazivanja:

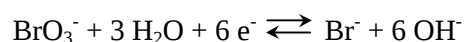
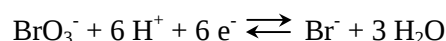
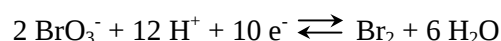
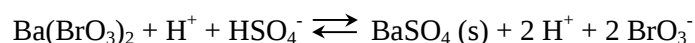
Par kapi otopine, ili kristaliće uzorka koji ispituješ na prisutnost acetatnih iona prenesi u kušalicu, dodaj etilnog alkohola i jednaki volumen koncentrirane sumporne kiseline (koliko je otopine u kušalici). Kušalica se može zatvoriti komadićem vate. Veome oprezno držeći otvor kušalice od sebe zagrijavaj 1-2 minute. Skini čep od vate. Miris na zrele kruške ukazuje na prisutnost **ACETATNIH IONA**.

Pomješaj kruti KHSO_4 s krutim uzorkom i zagrij držeći otvor kušalice od sebe. Oštar bodljikav miris po octenoj kiselini ukazuje na prisutnost **ACETATNIH IONA**.



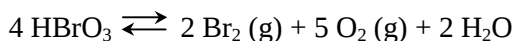
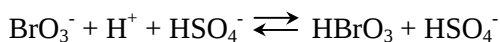
Bromatni ioni, BrO_3^-

Bromatni ioni su anioni bromne kiseline HBrO_3 . Ova kiselina ne može se dobiti u čistom stanju. Vodena otopina dobije se djelovanjem razrijeđene sumporne kiseline na neki bromat, primjerice barijev bromat. Bromna kiselina, odnosno njene soli, u kiselom mediju su vrlo jaka oksidacijska sredstva, dok su u lužnatom nešto slabija oksidacijska sredstva

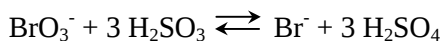
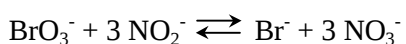
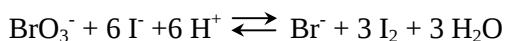


Reakcije BrO_3^- iona:

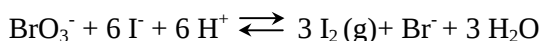
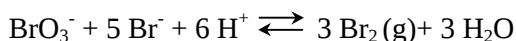
Sumporna kiselina (H_2SO_4), razrijeđena ne reagira dok koncentrirana razgrađuje bromatni ion pri čemu nastaje elementarni brom i kisik.



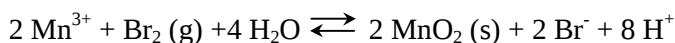
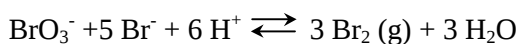
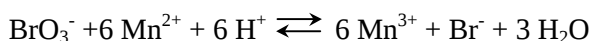
Redukcijska sredstva, jaka redukcijska sredstva (KI , NaNO_2 , H_2SO_3) reduciraju bromatni ion do bromidnih iona.



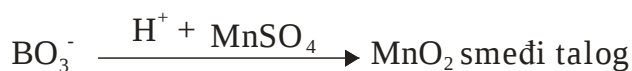
Bromidni ion (kao i jodidni), u kiseloj otopini okidiraju bromatne ione dajući elementarni brom i jod, koji se mogu potom lako identificirati.



Manganovi(II) kationi (MnSO_4), u sulfatno-kiseljoj otopini daje MnO_2 . Intenzitet boje ovisi o količini prisutnog iona BrO_3^- i koncentraciji sumporne kiseline. Kod reakcije smeta prisutnost elementarnog Br_2 i iona IO_4^- koji daju slične reakcije.

**Ponašanje iona BrO_3^- tijekom odjeljivanja i dokazivanja:**

U kušalicu dodaj 1-2 kapi test otopine bromatnih iona i 1-2 kapi sulfatno-kisele otopine MnSO_4 . Zagrij na vodenoj kupelji 1-2 minute. Pojava crvenog odnosno smeđeg taloga ukazuje na prisutnost **BROMATNIH IONA**. Osjetljivost reakcije može se povećati dodatkom kristalića natrijeva acetata i i 3-5 kapi otopine benzidinova acetata. U prisutnosti bromatnih iona nastaje plavo obojenje.



Razdvajanje i dokazivanje aniona V skupine:

Anioni V analitičke skupine su: klorati ClO_3^- , nitriti NO_2^- , nitrati NO_3^- , acetati CH_3COO^- i bromati BrO_3^- . Ova skupina sadrži u vodi topljivu skupinu i nema zajedničkog skupinskog taložnog reagensa. Mogu se dokazati u originalnom uzorku prethodnim i specifičnim reakcijama. Sustavnu analizu ove skupine moguće je raditi i iz centrifugata nakon analize IV skupine (1).

Postupak 1: Uzorak koji sadrži anione V skupine otopi u vodi i razdijeli u pet dijelova, (ili centrifugat nakon analize IV skupine), koji se potom analiziraju na prisutnost pojedinačnih aniona ove skupine. 1-2 kapi otopine stavi na satno stakalce i dodaj dvostruki volumen otopine anilina i hidroklorida. U prisutnosti **KLORATNIH IONA** nastaje modro obojenje. Također, kloratni ioni mogu se dokazati i na slijedeći način: manju količinu otopine prenesi u kušalicu, dodaj 5 kapi koncentrirane dušične kiseline i 2-3 kapi otopine AgNO_3 , $c(\text{AgNO}_3) = 0,500 \text{ mol L}^{-1}$, te ostavi stajati 2 minute. Centrifugiraj. Ukoliko nastane talog, odbaci ga. Bistrom centrifugatu dodaj par kristalića NaNO_2 i promiješaj. Nastanak bijelog taloga ukazuje na prisutnost **KLORATNIH IONA**.

Postupak 2: Drugi dio otopine prenesi u kušalicu i dodaj jednak volumen otopine uree otopljene u klorovodičnoj kiselini. Burno razvijanje plina ukazuje na prisutnost **NITRITNIH IONA**. Također nitritni ioni mogu se dokazati i na slijedeći način: Stavi par kapi otopine (ili kristalić uzorka) na satno stakalce, dodaj kristalić FeSO_4 i 2 kapi razrijeđene octene kiseline. Smeđa boja otopine ukazuje na prisutnost **NITRITNIH IONA**. Radi lakšeg uočavanja boje ispod satnog stakalca stavi bijeli papir.

Postupak 3: 2-3 kapi otopine koju analiziraš na prisutnost aniona V skupine prenesi na satno stakalce, dodaj 2 kapi koncentrirane sumporne kiseline i 1-2 kapi alfa-naftilamina. Ostavi stajati tri minute. Pojava purpurnog obojenja oko kapi reagensa ukazuje na prisutnost **NITRATA** (2). Također nitratni ioni mogu se dokazati i na slijedeći način: Par kristalića FeSO_4 stavi u kušalicu. Dodaj par kapi uzorka, a zatim uz stijenke kušalice dodaj kap po kap koncentrirane sumporne kiseline (3). Nastanak smeđeg prstena na dodirnoj površini kristala i otopine ukazuje na prisutnost **NITRATNIH IONA** (4).

Postupak 4: Manju količinu otopine za analizu prenesi u kušalicu i dodaj 3-4 kapi etilnog alkohola. Dodaj koncentrirane sumporne kiseline tako da ukupni volumen u kušalici odgovara dodanom volumenu kiseline. Oprezno zagrij na plameniku držeći otvor kušalice od sebe. Također, možeš otvor kušalice zatvoriti vatom. Nakon 1-2 minute kušalicu odmakni od plamena. Miris na zrele kruške ukazuje na prisutnost **ACETATNIH IONA**. Acetatne ione možeš dokazati i na slijedeći način: kruti KHSO_4 pomiješaj s krutim uzorkom u kojem ispituješ prisutnost acetatnih iona i zagrij na plameniku držeći otvor kušalice od sebe. Razvijanje oštarog bodljikavog mirisa na octenu kiselinu ukazuje na prisutnost **ACETATNIH IONA**.

Postupak 5: U kušalicu dodaj 1-2 kapi test otopine bromatnih iona i 1-2 kapi sulfatno-kisele otopine MnSO_4 . Zagrij na vodenoj kupelji 1-2 minute. Pojava crvenog odnosno smeđeg taloga ukazuje na prisutnost **BROMATNIH IONA**.

Dokazivanje nitratnih iona u prisutnosti nitritnih iona: Prenesi par kapi otopine u kušalicu, dodaj krutog karbamida ili NH_4Cl tako da otopina bude zasićena. Polako uz stijenke kušalice dodaj kap po kap sumporne kiseline, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$, tako dugo dok se ne prestane razvijati plin dušik. Ovim postupkom nitritni ioni se razaraju. Otopina se može ispitati na prisutnost nitritnih iona pomoću kalijeva jodida ili škrobnog papira. Izostanak plavog obojenja pokazuje da su nitritni ioni razoreni, a moguće prisutni nitratni ioni dokazuju se jednom od dokaznih reakcija primjerice, prije opisanim postupkom nastanka smeđeg prstena. Manju količinu uzorka prenesi u porcelanski lončić dodaj 3 kapi sumporne kiseline, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,000 \text{ mol L}^{-1}$, 3 kapi amonijeva sulfata $c\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\} = 1,000 \text{ mol L}^{-1}$. Otopinu polako upari ali ne do suha jer bi ion NO_3^- ispario kao hlapljiva HNO_3 . Ohladi, dodaj 10 kapi vode i nekoliko kristalića FeSO_4 . Nastanak smeđeg prstena na dodirnoj površini kristala i otopine ukazuje na prisutnost **NITRATNIH IONA**.

Dokazivanje nitratnih iona u prisutnosti kloratnih iona: Prenesi par kapi otopine u kušalicu i zaluži dodatkom natrijeva hidroksida. Lužnatoj otopini dodaj Al ili Zn u prahu i zakuhaj uz miješanje, pri čemu se razvija amonijak (crveni lakmus poplavi). Za vrijeme kuhanja otopinu možeš nadopuniti vrelom vodom do polovine početnog volumena. Otopinu zakiseli dodatkom dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 2,000 \text{ mol L}^{-1}$, te dodaj AgNO_3 . Nastanak bijelog taloga ukazuje na prisutnost kloratnih iona.

Dokazivanje nitratnih iona u prisutnosti jodidnih iona: Prenesi 5-6 kapi otopine u kušalicu i zakiseli dodatkom octene kiseline. Dodaj nekoliko kapi $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, čime se eventualno prisutni jodidni ioni talože kao PbI_2 . Centrifugiraj i odbaci talog.

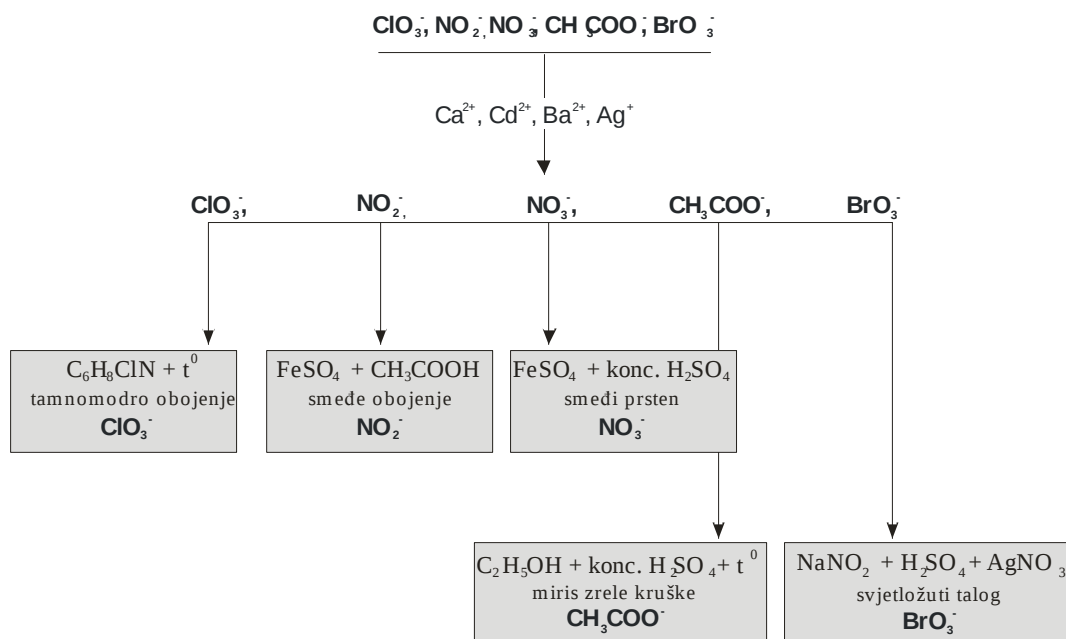
U centrifugatu dokaži nitratne ione nekom od već opisanih reakcija (vidi prethodni tekst).

Dokazivanje nitratnih iona u prisutnosti bromidnih i jodidnih iona: Reakciju dokazivanja nitratnih iona po opisanom postupku mogu ometati ioni Br^- i I^- jer se dodatkom koncentrirane sumporne kiseline razvija elementarni brom, odnosno jod, koji dodatkom kristala FeSO_4 također daju obojeni prsten. Dakle, ukoliko su u uzorku prisutni nitratni ioni uz bromidne i jodidne ione, iste treba ukloniti odnosno maskirati dodatkom 10-15 kapi otopine Ag_2SO_4 . Centrifugiraj, odvoji talog od centrifugata u kojem dalje možeš dokazati nitratne ione po prethodno opisanim postupcima.

Napomene:

1. Prije početka sustavne analize aniona V skupine iz centrifugata se moraju ukloniti kationi zajedničkih taložnih reagenasa i to Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ kationi dodatkom NaCO_3 . Nastali talog se ukloni, filtrat upari na manji volumen iz kojeg se potom dokazuju pojedinačni anioni V skupine
2. Alfa-naftilaminom se oksidiraju nitratni ioni u sumporno-kiseloj otopini.
3. NO_2^- i NO_3^- anioni reagiraju slično kod ove analize, te je NO_2^- ione potrebno ukloniti prije dokazivanja NO_3^- iona (vidi dokazivanje u smjesi).
4. Prisutnost CrO_4^{2-} , I^- , Br^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, SCN^- , ClO_3^- i NO_2^- iona, utječe na određivanje NO_3^- iona, opisanom metodom smeđeg prstena. Kako su kod sustavne analize aniona svi ovi anioni, osim ClO_3^- i NO_2^- aniona istaloženi u prethodnim skupinama, potrebno je maskirati samo anione iz zajedničke V skupine.

SUSTAVNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE ANIONA V. SKUPINE



Literatura:

1. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga Zagreb, Zagreb, 1995.
2. Vogel's: textbook of Macro and Semimicro Qualitative inorganic Analysis, Fifth Edition, Longman Group Limited, London, 1979.
3. V. N. Alexeyev, Qualitative Chemical Semimicroanalysis, English translation, Mir Publisher, Moscow, 1980.
4. I. Eškinja, Z. Šoljić, Kvalitativna anorganska analiza, Tehnološki fakultet Zagreb, 1992.
5. Z. Šoljić, Osnove kvalitativne kemijske analize - vježbe, Sveučilište u Zagrebu, 1991.
6. M. Sikirica, Stehiometrija, Školska knjiga Zagreb, Zagreb 1994.
7. T. Cvitaš, N. Kallay, Fizičke veličine i jedinice međunarodnog sustava, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
8. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holer, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
9. V. Rapić, Nomenklatura organskih spojeva, Školska knjiga Zagreb, Zagreb 1995.
10. IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990, Blackwell Scientific Publications, Oxford 1992, hrvatski prijevod: V. Simeon (ur), Hrvatska nomenklatura anorganske kemije, Školska knjiga Zagreb, Zagreb 1996.