

VJEŽBE IZ ANORGANSKE KEMIJE

Interna skripta za studente stručnih studija KTF-a

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Zavod za opću i anorgansku kemiju

Split, 2007. (izmijenjeno 2014.).

SADRŽAJ

1	VJEŽBA 1 - vodik	3
1.1	VODIK	3
1.1.1	Eksperiment 1. Dobivanje vodika	3
1.1.2	Eksperiment 2. Dobivanje vodika	4
1.2	ZADAĆA	5
2	VJEŽBA 2 - 17. SKUPINA (HALOGENI ELEMENTI).....	6
2.1	KLOR	6
2.1.1	Eksperiment 1. Dobivanje klora elektrolizom.....	7
2.1.2	Eksperiment 2. Dobivanje klorovodika i klorovodične kiseline	8
2.1.3	Eksperiment 3. Spojevi klora - klorati i perklorati	9
2.1.4	Eksperiment 4. Dokazivanje joda.....	9
2.2	ZADAĆA:	9
3	VJEŽBA 3 - 16. SKUPINA (HALKOGENI ELEMENTI).....	10
3.1	KISIK	10
3.1.1	Eksperiment 1. Dobivanje i svojstva kisika, oksidi kiseli, bazični i amfoterni. 10	
3.1.2	Eksperiment 2. Voda.	13
	Vodikov peroksid (H_2O_2).....	14
3.1.3	Eksperiment 3. Dobivanje i svojstva vodikovog peroksida.	15
3.1.4	Eksperiment 4. Vodikov peroksid kao oksidacijsko sredstvo.....	15
3.2	SUMPOR	16
3.2.1	Eksperiment 2. Redukcijsko djelovanje hidrogensulfida	17
	Sumporov(IV) oksid (SO_2)	18
3.2.2	Eksperiment 3. Redukcijska svojstva sumpora(IV).	19
3.3	ZADAĆA:	19
4	VJEŽBA 4 - 15. SKUPINA	20
4.1	DUŠIK.....	20
	Amonijak - NH_3	20
4.1.1	Eksperiment 1. Dobivanje amonijaka.	21
	Hidrazin N_2H_4	22
4.1.2	Eksperiment 2. Srebreno ogledalo.....	23
	Dušikov(I), dušikov(II) i dušikov(IV) oksid	23
4.1.3	Eksperiment 3. Otapanje bakra u razrijeđenoj dušičnoj kiselini.	24
	Dušična kiselina HNO_3 :	24
4.2	FOSFOR.....	25
4.3	ARSEN.....	27
4.4	ANTIMON	28
4.5	ZADAĆA:	29
5	VJEŽBA 5 - 14., 13. 2., 1. skupina	30
5.1	14. SKUPINA - UGLJIK.....	30
5.1.1	Eksperiment 1. Dobivanje ugljikova(II) oksida, CO. (OPREZ!)	32
5.1.2	Eksperiment 2. Ugljikov(IV) oksid, CO_2	33
5.2	14. SKUPINA - SILICIJ.....	33
5.3	14. SKUPINA - KOSITAR	34

	2
5.4 14. SKUPINA - OLOVO	36
5.4.1 Eksperiment 1. Olovni(II) spojevi.....	37
5.5 ZADAĆA:	37
5.6 13. SKUPINA - BOR	39
5.6.1 Eksperiment 1. Borne kiseline i njihove soli.....	40
5.7 13. SKUPINA - ALUMINIJ.....	41
5.7.1 Eksperiment 1. (OPREZ!) Aluminotermički postupak dobivanja željeza	43
5.7.2 Eksperiment 2. Otapanje aluminija	43
5.7.3 Eksperiment 3. Aluminijev(III) hidroksid.....	44
5.8 ZADAĆA:	44
5.9 2. SKUPINA.....	45
5.9.1 Eksperiment 1. Boje plamena kationa elemenata 2. skupine	47
5.9.2 Eksperiment 2. Hidroksidi elemenata 2. skupine	47
5.9.3 Eksperiment 3. Karbonati elemenata 2. skupine	47
5.10 ZADAĆA:	48
5.11 1. SKUPINA.....	49
5.11.1 Eksperiment 1. Boje plamena kationa elemenata 1. skupine	50
5.12 ZADAĆA:	50
5.13 PRIJELAZNI ELEMENTI (Mn, Fe, Cu)	51
5.13.1 Eksperiment 1. Željezo u kiselinama.	55
5.13.2 Eksperiment 2. Redukcijsko djelovanje Fe^{2+} iona	55
5.13.3 Eksperiment 3. Oksidacijsko djelovanje Fe^{3+} iona	55
5.13.5 Eksperiment 1. Bakar i cink	58
5.13.6 Eksperiment 2. Bakrov(II) hidroksid.....	58

1 VJEŽBA 1 - VODIK

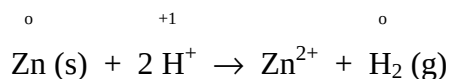
1.1 VODIK

Vodik je najlakši plin koji se slabo otapa u vodi i koji je u kemijskom pogledu na običnoj temperaturi relativno malo aktivan. Vodik ne podržava gorenje dok sam na zraku gori. U smjesi s kisikom (zrakom) vrlo je eksplozivan (praskavac) te je prilikom rada potreban izvanredan oprez. Vodik ima redukcijska i oksidacijska svojstva. Osobito jaka redukcijska svojstva ima u trenutku kad nastaje (*in statu nascendi*). To se objašnjava time da se vodik u momentu nastajanja nalazi u atomskom stanju. Vodik gradi spojeve s negativnim (–1) i pozitivnim stupnjem oksidacije (+1). Pozitivni stupanj ima u spojevima s elementima veće elektronegativnosti (kisik, fosfor, halogenidi itd.) od vodika. U spojevima s elementima koji imaju manju elektronegativnost od vodika (to su svi metali), vodik pripisujemo negativan stupanj oksidacije. Ove spojeve vodika nazivamo hidridima.

Dobivanje vodika:

Vodik možemo dobiti iz njegovih spojeva. U praksi su značajnije i brojnije one metode koje se zasnivaju na redukciji spojeva vodika s pozitivnim stupnjem oksidacije.

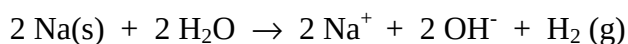
U laboratoriju vodik se dobiva najčešće u Kipp-ovom aparatu reakcijom između cinka i razrijeđene klorovodične ili sumporne kiseline.



1.1.1 Eksperiment 1. Dobivanje vodika

Uspi u porculansku zdjelicu do polovine volumena destilirane vode, ispitaj reakciju i stavi na površinu vode komadić papira da pliva. Na papir stavi komadić natrija veličine zrna graška, stani po strani i promatraj. Kad voda i natrij dođu u kontakt odvija se reakcija:

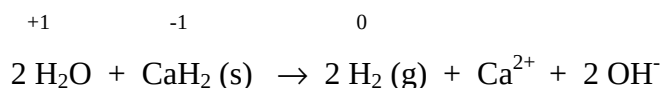
(OPREZ)



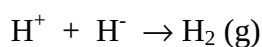
Uslijed oslobođene topline nastali vodik pali se uz pucketanje. Ispitaj reakciju otopine na lakmus!

Natrij se čuva u boci s petrolejem da ne dođe u dodiru s vlagom. Hvata ga se pincetom i rukuje njime pomoću komada papira. Ne treba dozvoliti da dođe u dodir s kožom, osobito ako je koža vlažna

Za laboratorijsko dobivanje vodika može nam poslužiti i metoda kojom se dobiva vodik, djelovanjem vode na čvrste hidride, najčešće na kalcijev hidrid:



I to je zapravo redoks proces, kod kojeg atom vodika iz molekule vode oksidira negativan hidrid ion iz kalcijeva hidrida:



1.1.2 Eksperiment 2. Dobivanje vodika

Pripremite epruvetu koja mora biti dobro začepljena gumenim čepom kroz koji prolazi koljenasto savijena staklena cijev s kapilarom na kraju. U ovako pripremljenu epruvetu koju ste učvrstili za željezni stativ, dodajte 5 % - tnu otopinu klorovodične kiseline (cca 1/4 epruvete), komadić cinka i kristalić bakrova(II) sulfata pentahidrata (katalizator). Vodik koji se počne razvijati uvodite u porculansku zdjelicu u kojoj se nalazi razrijeđena otopina detergenta. Kada se porculanska zdjelica ispuni mjehurićima razvijenog plina u nju ubacite upaljenu šibicu. Ubacivanjem upaljene šibice dolazi do praska koji prati spajanje vodika i kisika u vodu.



1.2 ZADAĆA

1. Napišite jednadžbe svih kemijskih reakcija izvedenih na vježbi!
2. Nacrtajte aparature eksperimenata izvedenih na vježbi!
3. Koji je stupanj oksidacije vodika u njegovim spojevima? Navedite primjere!
4. Zašto otopina nakon eksperimenta 1 reagira lužnato?
5. Kako se čuva natrij?
6. Kako reagiraju metalni hidridi s vodom?

2 VJEŽBA 2 - 17. SKUPINA (HALOGENI ELEMENTI)

U 17. skupinu spadaju elementi: fluor (F), klor (Cl), brom (Br), jod (I) i astat (At), koji imaju zajedničko ime halogeni elementi. U elementarnom stanju su halogeni elementi dvoatomne molekule, a veza između atoma je kovalentna. Na običnoj temperaturi su fluor i klor plinovi žućkaste odnosno klor žuto-zelene boje. Brom je tekućina tamno-smeđe boje. Jod je krutina sivo-crne boje metalnog sjaja, dok je astat također krutina, metalnih svojstava, radioaktivan. Halogeni su vrlo reaktivni elementi. Fluor je najelektronegativniji od svih elemenata, klor ide u red najreaktivnijih elemenata, brom i jod su po kemijskim svojstvima analogni kloru, samo što brom reagira manje energično od klora, jod ne tako snažno kao brom.

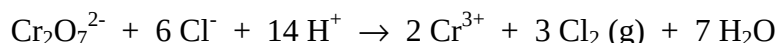
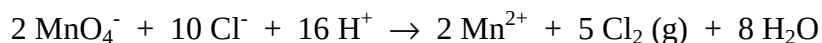
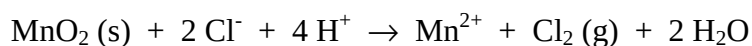
Oksidacijska svojstva halogenih elemenata opadaju redom: fluor, klor, brom, jod, te se klorom mogu izlučiti brom i jod iz otopina jodida i bromida.

Na osnovu elektrokemijske konfiguracije, odnosno položaja u periodnom sustavu, halogeni elementi prave spojeve od minimalnog stupnja oksidacije -1 do maksimalnog stupnja oksidacije $+7$.

Zbog izvanredne kemijske aktivnosti halogeni elementi ne nalaze se u prirodi slobodni. Uglavnom se dobivaju oksidacijom halogenida, odnosno spojeva u kojima im je stupanj oksidacije -1 .

2.1 KLOR

Klor možemo dobiti na različite načine. U laboratoriju klor dobivamo obično oksidacijom klorid iona nekim oksidacijskim sredstvom koje ima veći redoks-potencijal od klora. Takva su sredstva MnO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



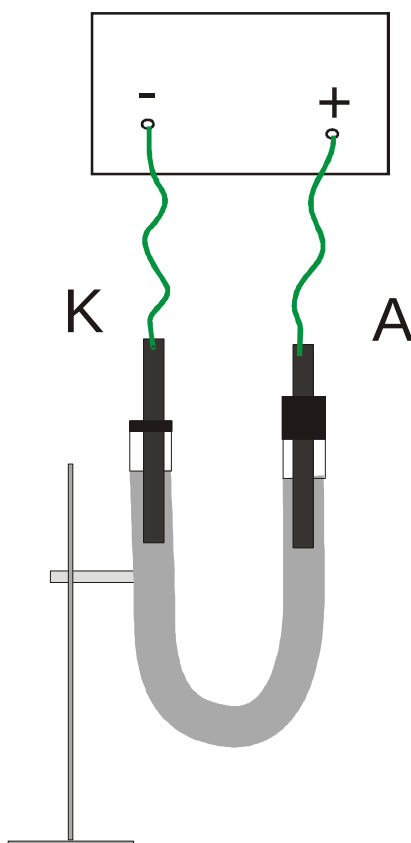
Kod dobivanja klora s manganovim(IV) oksidom i kalijevim dikromatom potrebno je oprezno zagrijavati, dok kod ostalih zagrijavanje nije potrebno. Dobivanje klora u laboratoriju se neće raditi kroz ovaj kurs zbog sigurnosnih razloga, već će se samo objasniti elektrokemijski postupak dobivanja klora!

2.1.1 Eksperiment 1. Dobivanje klora elektrolizom

Otopite u 50 cm³ destilirane vode 2 do 3 žlice natrijeva klorida, kapnite u otopinu 2 do 3 kapi otopine fenolftaleina i promiješajte.

Pričvrtajte "U" cijev za stalak i nalijte u cijev pripremljenu otopinu.

Jedan kraj "U" cijevi začepite gumenim čepom kroz koji prolazi ugljeni štapić a drugi kraj "U" cijevi komadom kartona kroz koji je provučen drugi ugljeni štapić. Stavite pod vrh kraka začepljenog gumenim čepom komadić vodom navlaženog plavog lakmusova papira. Pazite da ugljeni štapići budu uronjeni u tekućinu. Elektrode spojite s izvorom istosmjerne struje tako da ugljeni štapić provučen kroz gumeni čep bude spojen s pozitivnim polom, a ugljeni štapić u drugom kraku s negativnim polom.



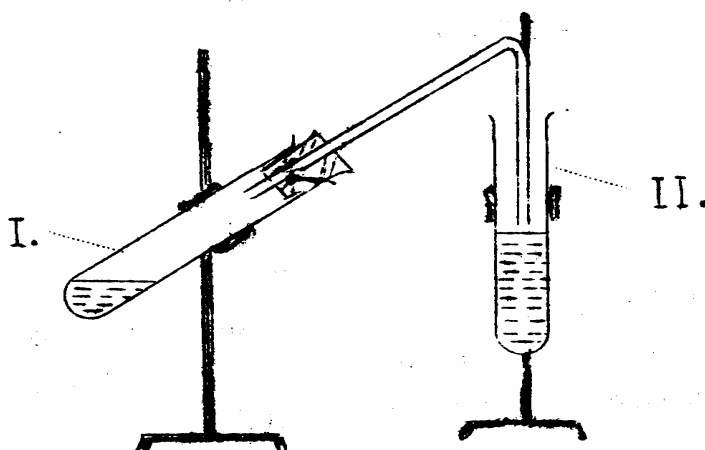
Nakon nekog vremena tekućina u katodnom prostoru oboji se ljubičasto, što znači da je nastala lužina. Istovremeno u anodnom prostoru izbljedi plavi lakmusov papir, čemu je uzrok izlučeni klor.

U anodni prostor dodajte otopinu kalijevog jodida i par kapi otopine škroba. Boja anodnog prostora je postala plava, jer nastali elementarni jod sa škrobom daje tamno plavo obojenje.

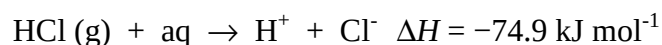
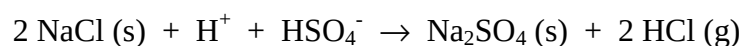
Nakon pokusa izvadite anodu iz "U" cijevi i u "U" cijev ulijte natrijevu lužinu ($w = 10\%$), zatvorite "U" cijev čepom i okrenite nekoliko puta tako da se veže sav klor s natrijevom lužinom u natrijev hipoklorit, NaOCl.

2.1.2 Eksperiment 2. Dobivanje klorovodika i klorovodične kiseline

Sastavite aparaturu kako je to prikazano na slici 4. Morate obratiti pažnju da je kraj cijevi oko 5 mm iznad površine vode u epruveti II. U epruvetu I stavite oko 3 g natrijeva klorida i 5 cm³ H₂SO₄ razrijeđenja 1:1. Zagrijavajte sadržaj epruvete lagano 2 minute. Nastali klorovodik apsorbira se u vodi uz oslobađanje velike količine topline.



Vodena otopina klorovodika naziva se klorovodična kiselina.



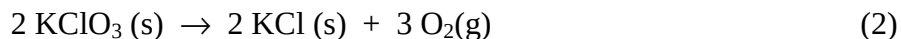
a) Ispitajte otopinu lakmusom!

b) Dijelu otopine dodajte par kapi otopine AgNO₃. Nastaje bijeli talog AgCl.

Kao jaka kiselina HCl pravi soli - kloride koji u vodi ne hidroliziraju. Kloridi se dobivaju ili direktnom sintezom iz elemenata ili općenitim postupcima koji služe za dobivanje svih drugih soli: otapanje metala, metalnog oksida ili hidroksida u kiselini, neutralizacijom lužine ili djelovanjem kiseline na soli. Skoro svi metalni kloridi su topljivi u vodi. Slabo je topljiv olovni klorid i talijev(I) klorid a netopljivi su kloridi: AgCl, Hg₂Cl₂, CuCl.

2.1.3 Eksperiment 3. Spojevi klora - klorati i perklorati

Zagrijavanjem klorati se mogu disproporcionirati prema slijedećim reakcijama:

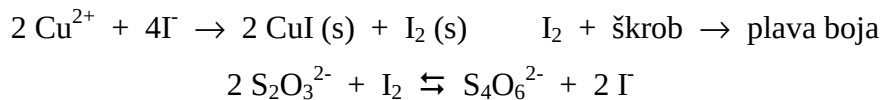


Opreznim postepenim zagrijavanjem reakcija se kod nižih temperatura odvija najprije prema jednadžbi (1). Međutim, ako se zagrijavanje klorata vrši u prisustvu katalizatora kao što je tucano staklo ili MnO_2 , favorizira se reakcija (2) uz razvijanje kisika.

NAPOMENA: Vidi 3.1.1. Eksperiment 1. Dobivanje i svojstva kisika

2.1.4 Eksperiment 4. Dokazivanje joda

Otopini CuSO_4 dodajte otopinu KI. Pustite da se slegne talog bakrova(I) jodida. Odlijte jedan dio otopine u drugu epruvetu. Toj otopini dodajte vode i malo škroba, otopina poplavi. U epruvetu s preostalom otopinom i talogom dodajte otopine natrijeva tiosulfata sve dok se ne izgubi smeđa boja otopine i taloga. Sada dodajte škroba - plava boja izostaje:



2.2 ZADAĆA:

1. Napišite sve jednadžbe kemijskih reakcija izvedenih na vježbi!
2. Kojim redom rastu oksidacijska svojstva halogenih elemenata?
3. U kojem mediju reagiraju Cl^- i ClO^- dajući klor?
4. Može li pH reakcijskog medija utjecati na tijek kemijske reakcije?
5. Koji reagens znate za dokazivanje halogenida?
6. Koji su netopljivi halogenidi?
7. Kako se zagrijavanjem disproporcioniraju klorati?
8. Napišite Lewisov strukturne formule: Cl_2 , HCl , Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- !

3 VJEŽBA 3 - 16. SKUPINA (HALKOGENI ELEMENTI)

U 16. skupinu periodnog sustava spadaju elementi: kisik (O), plin bez boje, sumpor (S), krutina žute boje, pojavljuje se u više alotropskih modifikacija, selen (Se), krutina, pojavljuje se u stabilnoj metalnoj-sivoj modifikaciji i dvije nestabilne nemetalne-crvene modifikacije, telur (Te), krutina, sivo-bijeli metal, polonij (Po), krutina, radioaktivan metal. Ovi elementi nazivaju se i halkogeni elementi (oni koji tvore rude), jer su najviše zastupljeni u rudama. Međusobno pokazuju manju sličnost u kemijskom ponašanju nego halkogeni elementi.

Također i elektronegativnost opada u skupini prema dolje. Interesantno je obratiti pažnju na nagli skok u opadanju elektronegativnosti između kisika i sumpora (kisik je odmah iza fluora najelektronegativniji element). Ova činjenica nam daje pravo očekivati razlike u kemijskom ponašanju između kisika i ostalih halkogenih elemenata kod kojih se elektronegativnost smanjuje postepeno.

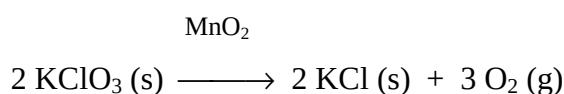
Na osnovu elektronske konfiguracije sa šest elektrona u zadnjem energetsom nivou halkogeni elementi, osim kisika prave spojeve s maksimalnim stupnjem oksidacije +6. Minimalni stupanj oksidacije halkogenih elemenata je prema tome -2. Stabilni spojevi halkogenih elemenata imat će stupnjeve oksidacije -2, +2, +4, +6.

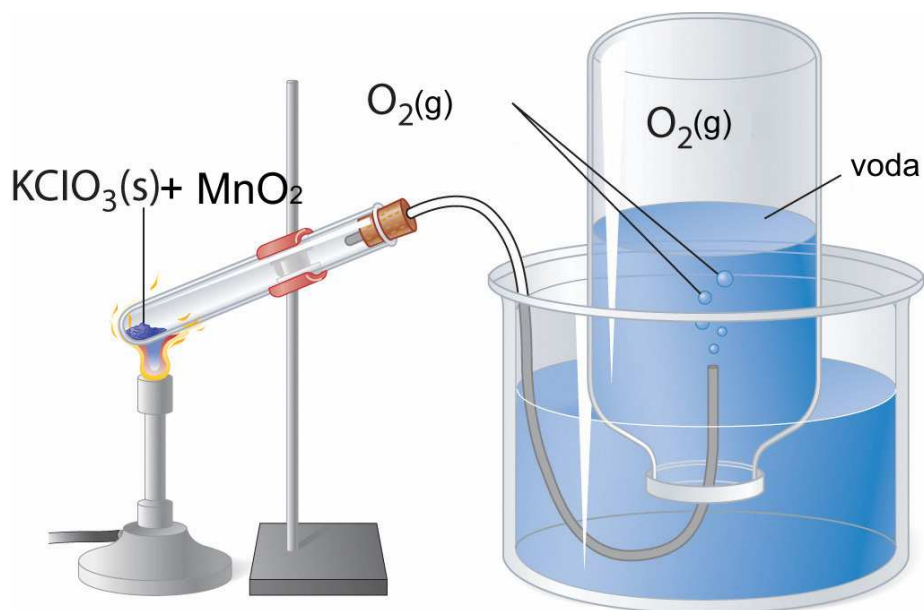
3.1 KISIK

3.1.1 Eksperiment 1. Dobivanje i svojstva kisika, oksidi kiseli, bazični i amfoterni.

Izračunajte koliko g KClO_3 je potrebno uzeti za dobivanje 3.5 dm^3 kisika kod sobne temperature i atmosferskog tlaka.

Izvažite izračunatu masu KClO_3 na laboratorijskoj vagi i stavite u epruvetu. U istu epruvetu dodajte oko 1 g MnO_2 i laganim kuckanjem o dlan izmiješajte sadržaj epruvete. Montirajte aparaturu kako je prikazano na slici 5.





Napunite boce od 500 cm³ vodom do vrha, pokrijte satnim staklom, okrenite otvor prema dolje i uronite u kadu s vodom. Pod vodom uklonite satno staklo. Lagano grijte sadržaj epruvete, počevši od gornjeg sloja. Nakon nekoliko minuta istjeran je sav zrak iz sustava i može se početi s hvatanjem kisika u boci. Ako je potrebno odlijte čašom nešto vode iz kade, da se kada ne prepuni vodom koja sada izlazi iz boce. Napunite bocu kisikom toliko da u boci ostane sloj vode od 1-2 cm. Napunite tri boce kisikom. Boce s kisikom pokrijte satnim staklom i tako čuvajte (kisik je teži od zraka).

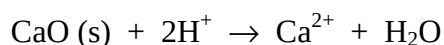
Zapalite svijeću, pričvrstite je za žicu za izgaranje i unesite u bocu s kisikom. Svijeća gori mnogo intenzivnije nego na zraku.

Svi elementi osim plemenitih plinova, prave okside. Neki od tih oksida su ionski, neki kovalentni. Općenito, oksidi ionskog tipa nastaju s elementima na lijevo u periodnom sustavu, dakle s elementima male elektronegativnosti i najmanjeg ionizacijskog potencijala. Tako npr. CaO sadrži Ca²⁺ i O²⁻ ione i kao svi ostali ionski spojevi kod sobne temperature je kruta tvar. Kada se stavi u vodu, ion O²⁻ daje lužnatu reakciju:



Zbog toga se ionski oksidi zovu još i baznim oksidima ili baznim anhidridima. Oni mogu direktno neutralizirati kiseline, odnosno otapaju se u kiselinama.

Ako uzmemo CaO i stavimo u vodenu otopinu kiseline, dolazi do neutralizacije kiseline prema slijedećoj jednadžbi

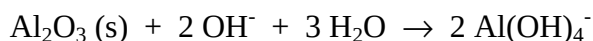
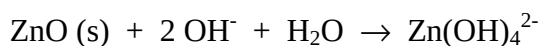
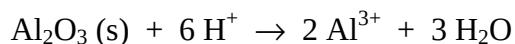
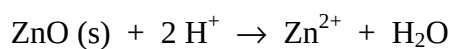


Elementi koji se nalaze na desno u periodnom sustavu prave okside kovalentnog karaktera, jer je razlika elektronegativnosti između tih elemenata i kisika mala. Zbog kovalentne veze, mnogi od tih oksida su kod sobne temperature plinovi (SO_2 , CO_2 , NO_2 , itd.). Oni se otapaju u vodi dajući kisele otopine kao što smo vidjeli kod SO_2 . Zbog toga se ovi oksidi nazivaju kiselim oksidima ili kiselim anhidridima.

Oni mogu izravno neutralizirati lužine, odnosno otapaju se u lužinama. tako npr. ako se CO_2 provodi kroz lužnatu otopinu, neutralizacija se odvija po slijedećoj jednadžbi:



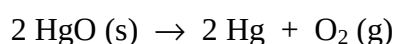
Nije moguće sve okside klasificirati kao bazne ili kao kisele okside. Neki oksidi, naročito onih elemenata koji se nalaze po sredini periodnog sustava, imaju sposobnost da neutraliziraju i lužine i kiseline, odnosno otapaju se i u lužinama i u kiselinama. Takve okside nazivamo amfoternim, a takvi oksidi su ZnO , Al_2O_3 , V_2O_5 , Sb_4O_6 itd.



Neutralni oksidi definiraju se kao oksidi koji ne reagiraju s vodom, ne otapaju se ni u kiselinama ni u lužinama, ne mogu neutralizirati ni kiseline ni lužine. Takvi oksidi su CO , N_2O i NO .

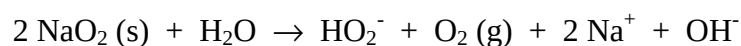
Od laboratorijskih metoda za dobivanje, kisik se, kako smo vidjeli, može dobiti zagrijavanjem klorata.

Umjesto klorata mogu se zagrijavati živin(II) oksid ili barijev peroksid:



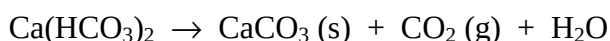
Posebno je zanimljiva reakcija s BaO_2 jer se iznad 973 K taj spoj razlaže na BaO i kisik, a pri nešto nižoj temperaturi 773 K barijev oksid primanjem kisika ponovo prelazi u peroksid.

Laboratorijski možemo dobiti kisik, ako na kruti NaO_2 (natrijev superoksid) djelujemo s vodom:

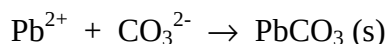
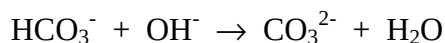
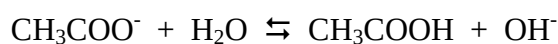


3.1.2 Eksperiment 2. Voda.

Uzmite dvije epruvete i stavite u jednu destiliranu, a u drugu vodovodnu vodu. U obje epruvete dodajte olovljev(II) acetat. Promatrajte nastajanje taloga, uzimajući u obzir da se u vodovodnoj vodi nalaze topljivi hidrogensulfati i hidrogenkarbonati, koji kod kuhanja vode prelaze u netopljive karbonate:



Reakcije koje se zbivaju dodatkom olovljevog(II) acetata vodovodnoj vodi su slijedeće:



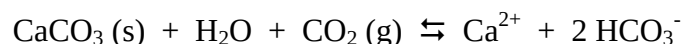
Pošto voda ima veliku moć otapanja, prirodna voda nikada nije potpuno čista. Obično sadrži nešto otopljenih soli raznih minerala kroz čije slojeve je prošla. Naročito je značajno onečišćenje vode Ca^{2+} , Mg^{2+} i Fe^{2+} ionima jer se prilikom vrenja takve vode stvaraju netopljivi produkti i takvu vodu nazivamo "tvrdom vodom". Tvrdoću vode mjerimo tzv. stupnjevima tvrdoće. Njemački stupanj tvrdoće odgovara količini gornjih iona ekvivalentnoj masenoj koncentraciji CaO od 10 mg/dm³, a jedan francuski stupanj tvrdoće vode odgovara količini gornjih iona ekvivalentnoj masenoj koncentraciji CaCO₃ 10 mg/dm³.

Razlikujemo prolaznu i stalnu tvrdoću vode:

a) Prolazna ili karbonatna tvrdoća vode je ona kod koje je u vodi pored spomenutih metalnih prisutan i ion HCO_3^- . Ovu tvrdoću možemo ukloniti kuhanjem.

b) Stalna ili nekarbonatna tvrdoća je ona kod koje u vodi pored odgovarajućih metalnih iona može biti prisutan neki drugi anion a ne HCO_3^- .

Kod uklanjanja prolazne tvrdoće vode kuhanjem se odvija slijedeća reakcija. Naime, hidrogen karbonat nastaje kada voda koja djeluje na CaCO₃ sadrži CO₂:

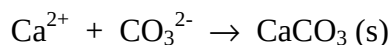


Reakcija je povratna i kuhanjem se iz otopine uklanja CO₂. Ravnoteža se pomiče nalijevo, tj. dolazi do taloženja kalcijeva karbonata. To je ujedno i najjednostavniji način da se smanji tvrdoća vode, odnosno da se voda omekša. Općenito se prirodna voda za tehničke potrebe mora prethodno omekšati. Osobito je to važno kod vode koja se upotrebljava za parne

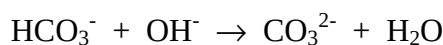
kotlove. Ako parne kotlove napajamo vodom koja sadrži Ca^{2+} i HCO_3^- ione kuhanjem se istaloži CaCO_3 .

Kako je CaCO_3 vrlo slab vodič topline, to je ekonomičnost zagrijavanja takvih kotlova u mnogome smanjena, a zbog lokalnog zagrijavanja može se kotao i potpuno onesposobiti.

Voda se može omekšati i uklanjanjem Ca^{2+} iona iz otopine. To se postiže dodatkom sode, Na_2CO_3 . Dodatni karbonat ion taloži netopljivi karbonat:



Ako je u vodi osim kalcijeva iona prisutan i hidrogenkarbonat ion, voda se može omekšati dodatkom lužine. Lužina neutralizira HCO_3^- ion dajući CO_3^{2-} ion koji onda taloži Ca^{2+} :



Za uklanjanje prolazne tvrdoće najčešće se vodi dodaje kalcijev hidroksid

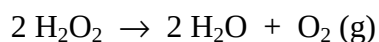


Za mekšanje manjih količina vode upotrebljavaju se razni metafosfati, koji s Ca^{2+} ionima daju topljive kompleksne spojeve. Tako Ca^{2+} ion postaje neškodljiv.

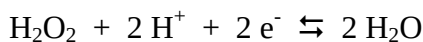
Danas u tehnici dominantan položaj mekšanja vode zauzimaju postupci s tzv. ionskim i smolnim izmjenjivačima.

Vodikov peroksid (H_2O_2)

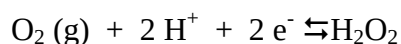
Čist H_2O_2 je bezbojna tekućina koje se vrlo lako razlaže prema reakciji:



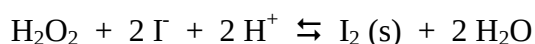
U trgovini dolazi kao 3 % ili 30 % vodena otopina. Zbog stupnja oksidacije -1 , peroksidi mogu primati elektrone i reducirati se do stupnja oksidacije -2 , pa prema tome djeluju kao oksidacijska sredstva.



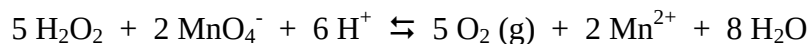
Obrnuto, peroksidi mogu otpustiti elektrone i prijeći u stupanj oksidacije kisika-nula (elementarni kisik).



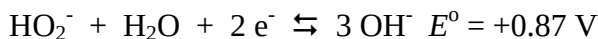
što znači da peroksidi mogu djelovati i kao redukcijska sredstva. Tako npr. vodikov peroksid može iz otopine jodida izlučiti elementaran jod:



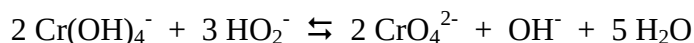
ili može reducirati kisele otopine permanganata:



Ipak su oksidacijske osobine peroksida jače izražene što se vidi i iz vrijednosti redoks-potencijala gore navedenih parcijalnih redoks-jednadžbi. I u alkalnom mediju hidrogenperoksid ion može djelovati kao oksidacijsko sredstvo, ali slabije nego u kiselom mediju:

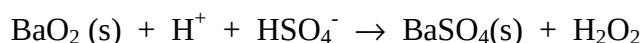


Tako hidrogenperoksid ion može u alkalnom mediju oksidirati kromit ion u kromat.

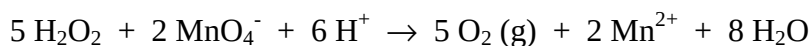


3.1.3 Eksperiment 3. Dobivanje i svojstva vodikovog peroksida.

U čašu stavite nekoliko grama BaO_2 i dodajte razrijeđenu sumpornu kiselinu a zatim čašu pažljivo promućkajte. Sada filtriranjem odvojite talog BaSO_4 a u filtratu dokažite prisustvo vodikog peroksida.



U epruvetu stavite otopinu kalijeva permanganata, zakiselite s par kapi razrijeđene sumporne kiseline, te dodajte vodikov peroksid i promatrajte promjenu boje i nastajanje mjehurića kisika.

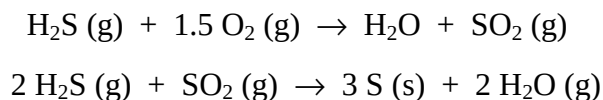


3.1.4 Eksperiment 4. Vodikov peroksid kao oksidacijsko sredstvo.

Stavite u epruvetu 5 kapi razrijeđene vodene otopine kalijevog jodida, dodajte 2 kapi 15 % - tne otopine sumporne kiseline i 2 kapi otopine škroba. Toj smjesi dodajte kap po kap 3 % - tnu vodenu otopinu vodikova peroksida neprekidno protresući epruvetu. Otopina se oboji modro. Obrazložite opažanja.

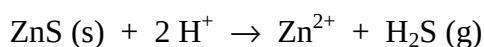
3.2 SUMPOR

Sumpor se može dobiti oksidacijom H_2S :

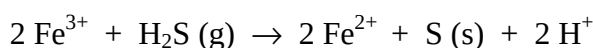


Sumporovodik (vodikov sulfid)

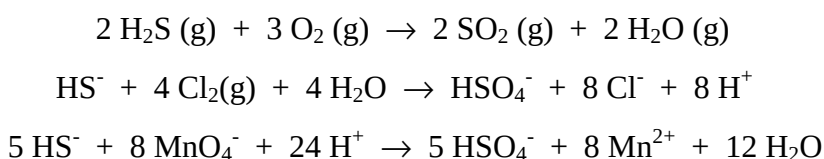
Dobiva se djelovanjem kiseline na sulfide:



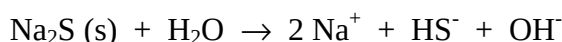
Pored kiselih svojstava, H_2S pokazuje i znatna redukcijska svojstva. Sa slabijim oksidacijskim sredstvima H_2S se oksidira do elementarnog sumpora:



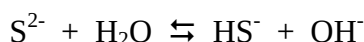
dok se s jačim oksidacijskim sredstvima sumpor oksidira do stupnja oksidacije +4 ili +6:



Sulfidi su soli vodene otopine sumporovoika. Ako se neki topljivi sulfid otopi u vodi, otopina reagira lužnato zbog hidrolize sulfid iona:

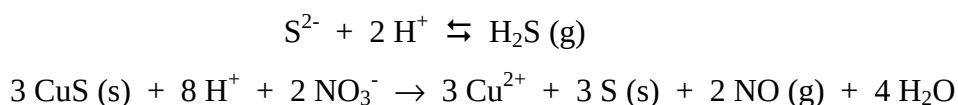


odnosno

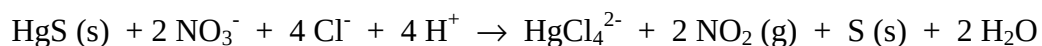


Sulfide prema topljivosti dijelimo u tri skupine:

1. Sulfide topljive u vodi (alkalijski i zemnoalkalijski sulfidi)
 2. Sulfidi topljivi u kiselinama bez oksidacijskog djelovanja (ZnS i FeS)
 3. Sulfidi topljivi u kiselinama s oksidacijskim djelovanjem (CuS , PbS , Bi_2S_3 , Ag_2S i SnS).
- Ovi sulfidi imaju tako malu vrijednost produkta topljivosti, odnosno koncentracija sulfid iona je tako mala da ne može zadovoljiti ravnotežu:

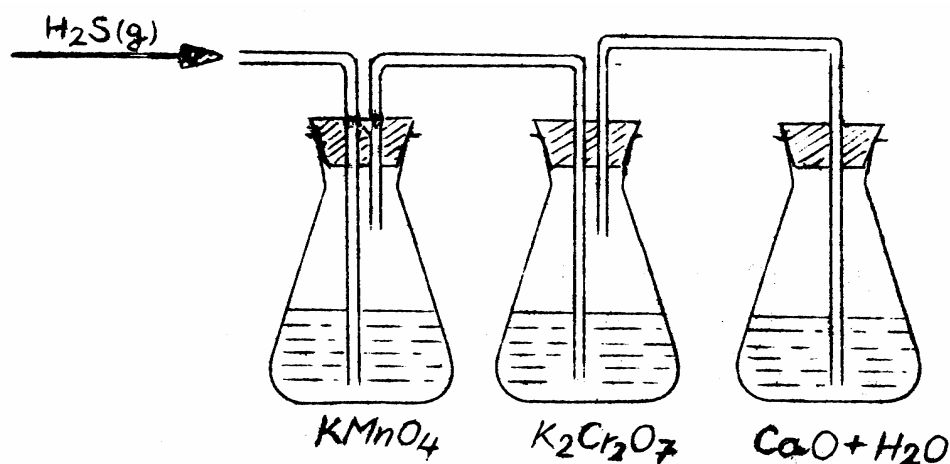


HgS otapa se samo u zlatotopci (smjesa konc. HCl i HNO_3)

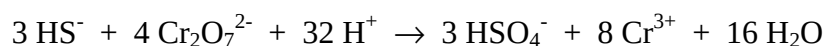
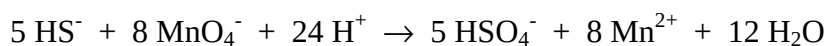


3.2.1 Eksperiment 2. Redukcijsko djelovanje hidrogensulfida

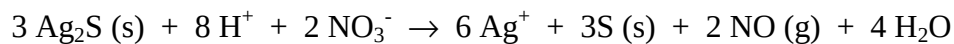
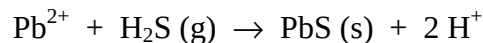
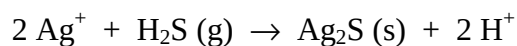
Dodavati otopinu Na_2S u erlenmayerice u kojima imate kisele otopine: u prvoj otopinu kalijeva permanganata, a u drugoj otopinu kalijeva dikromata.



Promatrajte promjenu boje u prve dvije Erlenmayerice.

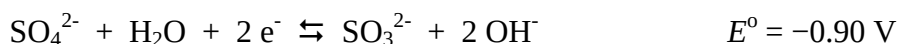


Dodavati otopinu Na_2S u erlenmayerice koje sadrže otopinu AgNO_3 i PbCl_2 . Promatrajte taloženje sulfida, koje onda otopite u razrijeđenoj HNO_3 (1:1). Koja je razlika između jednog i drugog sulfida u topljivosti.

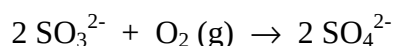


Sumporov(IV) oksid (SO_2)

Sumporov(IV) oksid je plin i njegovom reakcijom s vodom nastaje sumporasta (sulfitna) kiselina. SO_2 kao i sulfiti mogu djelovati i kao redukcijska i kao oksidacijska sredstva. Ipak im je redukcijsko djelovanje daleko izraženije, naročito u lužnatom mediju:



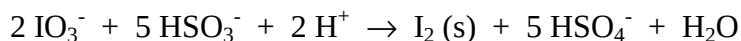
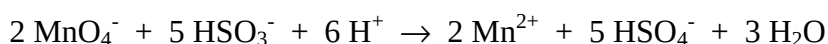
Otopine sumporaste kiseline kao i otopine sulfita nisu postojane jer se kisikom iz zraka oksidiraju na sumpornu kiselinu, odnosno sulfate:



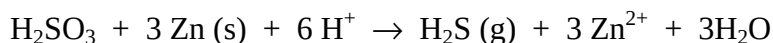
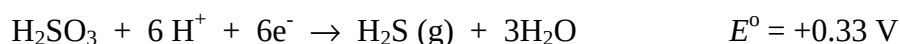
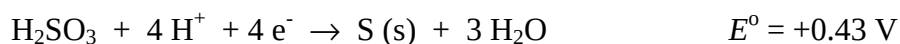
U slabo kiselom mediju redukcijsko djelovanje hidrogensulfita, odnosno sumporaste kiseline slabi što se vidi i iz potencijala parcijalne redoks-jednadžbe:



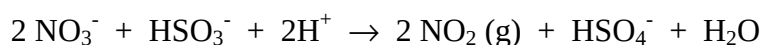
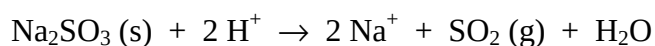
ali ipak mogu reducirati razrijeđenu kiselu otopinu permanganata, ili iz otopine jodata izlučiti elementaran jod:



Oksidacijsko djelovanje sumporaste kiseline je vrlo slabo, ali se znatno povećava u prisustvu viška H^+ iona pri čemu redukcija ide do elementarnog sumpora ili sumporovodika:

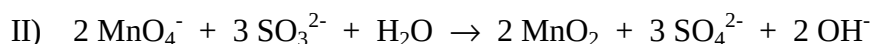
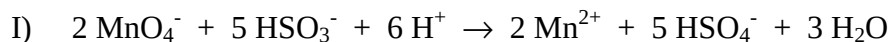


Slika 8.



3.2.2 Eksperiment 3. Redukcijska svojstva sumpora(IV).

U tri epruvete stavite otopinu KMnO_4 . U prvu epruvetu dodajte razrijeđene H_2SO_4 , u drugu vode, a u treću koncentrirane lužine. Zatim stavite u sve tri epruvete, uz stalno mućkanje, Na_2SO_3 . U prvoj epruveti otopina se obezboji, u drugoj se izlučuje crno smeđi MnO_2 , a u trećoj epruveti dobije se najprije zelena otopina K_2MnO_4 , a kasnije se izlučuje crno smeđi MnO_2 :



3.3 ZADAĆA:

1. Napišite sve jednadžbe kemijskih reakcija izvedenih eksperimenata!
2. Nacrtajte sve aparature kojima ste se služili pri izvođenju vježbi!
3. Navedite koje laboratorijske metode znate za dobivanje kisika!
4. Što su to kiseli, bazni i amfoterni oksidi. Navedite primjere.
5. Koju nazivamo stalnom, a koju prolaznom tvrdoćom vode?
6. Da li je vodikov peroksid u kiselom mediju jače oksidacijsko ili redukcijsko sredstvo? Navedite primjer.
7. Koja svojstva pokazuje sumporovodik? Što nazivamo sulfidima?
8. Kako dijelimo sulfide po njihovoj topljivosti?
9. Navedite primjere iz kojih možemo vidjeti da je sumporasta kiselina i oksidacijsko i redukcijsko sredstvo!
10. Napišite Lewisove strukturne formule: O, O_2 , O_3 , H_2O , H_2O_2 , S, SO_2 , SO_3 , SO_3^{2-} , H_2S , S^{2-} , S_2^{2-} , S_3^{2-} , S_4^{2-} , S_5^{2-} , SO_4^{2-} , H_2SO_3 i H_2SO_4 .
11. Koji stupanj oksidacije imaju kisik i sumpor u svojim spojevima?

4 VJEŽBA 4 - 15. SKUPINA

U 15. skupinu periodnog sustava spadaju slijedeći elementi: dušik (N), plin bez boje; fosfor (P), krutina dolazi u tri alotropske modifikacije (crni, bijeli i stabilna modifikacija crvenog fosfora); arsen (As), krutina dolazi u dvije alotropske modifikacije (sivi-metalni i žuti-nemetalni); antimon ili stibij (Sb), krutina dolazi u dvije alotropske modifikacije (sivi-metalni i žuti-nemetalni antimon); bizmut (Bi), krutina crveno-sivo-bijeli krti metal.

U ovoj skupini imamo potpunu promjenu osobina od izrazito nemetalnih do metalnih, kako idemo u skupinu prema dolje. Lakši članovi skupine, dušik i fosfor, tipični su nemetali i grade samo kisele okside. Srednji članovi skupine, arsen i antimon su nemetali i grade amfoterne okside. Najteži element skupine bizmut je metal i gradi samo bazične okside.

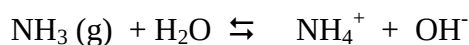
Elektronegativnost opada od dušika prema bizmutu, što znači da raste metalni, a opada nemetalni karakter ovih elemenata. Također u ovoj skupini postoji nagli skok u vrijednosti koeficijenta elektronegativnosti između dušika i ostalih elemenata ove skupine. Iz ovih razloga možemo očekivati i različito kemijsko ponašanje dušika u odnosu na ostale elemente ove skupine. Dušik i pored velike elektronegativnosti, s kisikom pravi spojeve u kojima ima pozitivan stupanj oksidacije. Maksimalan stupanj oksidacije ovih elemenata je +5 do -3, a najstabilniji su spojevi s neparnim stupnjem oksidacije.

Vrijednosti redoks-potencijala ukazuju da ni jedan od elemenata 15. skupine nije naročito reaktivan.

4.1 DUŠIK

Amonijak - NH₃

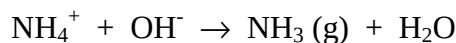
Amonijak je kod sobne temperature bezbojan plin, bockava i neugodna mirisa. Zbog velike razlike u elektronegativnosti između dušika i vodika, molekula amonijaka je vrlo stabilna. Veza N-H je kovalentna s jako izraženim ionskim karakterom. Otuda polarnost molekule NH₃. Lako se otapa u vodi:



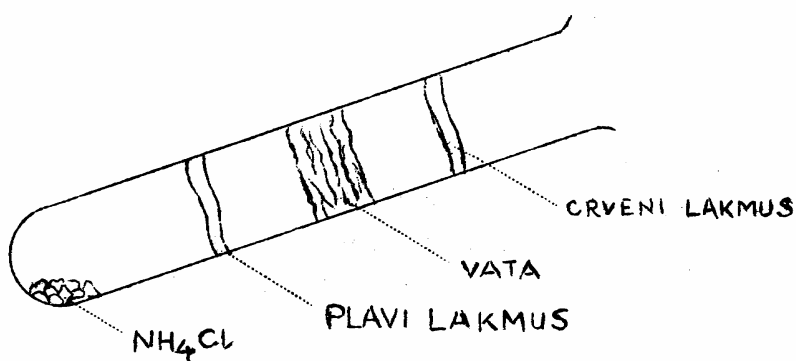
Amonijak možemo dobiti iz njegovih soli, kako ćemo vidjeti iz slijedeća dva eksperimenta.

4.1.1 Eksperiment 1. Dobivanje amonijaka.

a) Stavite u epruvetu par kristala NH_4Cl i dodajte par kapi konc. otopine NaOH (može se u epruvetu dodati granula krutog NaOH i malo vode). Pojavi se miris na amonijak, kojeg možete dokazati navlaženim crvenim lakmus papirom:



b) Kod zagrijavanja krutog amonijeva klorida, on se raspada na plin HCl i NH_3 . Stavite u epruvetu kruti NH_4Cl , te plavi i crveni lakmus papir (navlažen) i vatu (prema slici 10.).

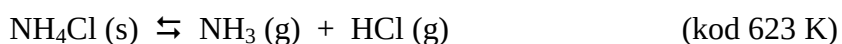
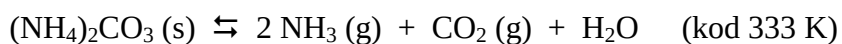


Slika 10.

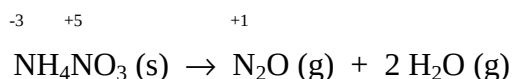
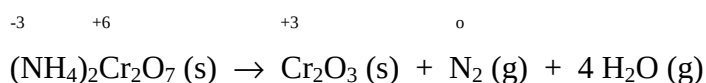
Amonijak i klorovodik imaju različite molarne mase pa prema tome i različite brzine difuzije. Pošto je brzina difuzije obrnuto proporcionalna kvadratnom korijenu molarne mase plina, to će amonijak brže difundirati. (Molarna masa $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g mol}^{-1}$, a molarna masa $M(\text{HCl}) = 36.5 \text{ g mol}^{-1}$).

Raspad amonijevih soli zagrijavanjem, može ići na dva načina:

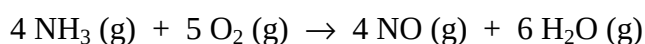
1. Amonijeve soli kiseline koje ne djeluju oksidacijski, raspadaju se na amonijak i odgovarajuću kiselinu. Što je kiselina slabija to je temperatura odgovarajuće amonijeve soli niža:



2. Amonijeve soli kiselina koje djeluju oksidacijski, raspadaju se tako da anion oksidira dušik iz stupnja oksidacije -3 na elementarno stanje ili neki drugi viši stupanj oksidacije:

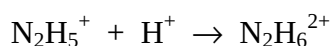


Amonijak djeluje kao redukcijsko sredstvo:



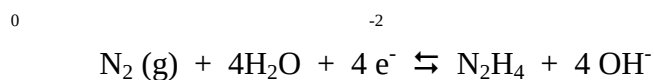
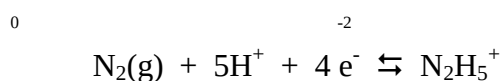
Hidrazin N_2H_4

Čisti hidrazin je kod sobne temperature bezbojna tekućina. U vodenim otopinama djeluje kao baza, ali slabije od amonijaka. Pravi dva niza soli:

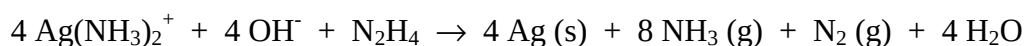


Hidrazin može djelovati i kao oksidacijsko i kao redukcijsko sredstvo.

Reakcije u kojima dolazi do izražaja redukcijsko djelovanje hidrazina vrlo su brze, pa se zato ovaj spoj češće spominje kao redukcijsko sredstvo. Odgovarajući potencijali parcijalnih redoks jednadžbi u kiselom i alkalnom mediju jesu ovi:



Iz tih se potencijala vidi da je hidrazin znatno jače redukcijsko sredstvo u alkalnom nego u kiselom mediju. Tako hidrazin lako reducira amonijačnu otopinu Ag^+ iona uz izlučivanje srebrnog ogledala:

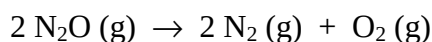


4.1.2 Eksperiment 2. Srebrno ogledalo

Stavite u epruvetu otopinu AgNO_3 i dodajte toliko amonijaka da se nastali talog otopi. Kada se sve otopilo dodajte otopinu hidrazin sulfata. Izlučit će se srebrno ogledalo. Da bi se srebrno ogledalo ljepše izlučilo epruveta mora biti potpuno čista (ne masna). Ako izlučivanje ide sporo, malo zagrijte na vodenoj kupelji.

Dušikov(I), dušikov(II) i dušikov(IV) oksid

Dušikov(I) oksid, N_2O , je kod sobne temperature vrlo stabilan i nereaktivan plin. N_2O zagrijavanjem se razlaže na dušik i kisik:

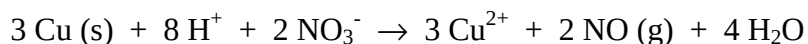


Dobiva se blagim zagrijavanjem NH_4NO_3 :

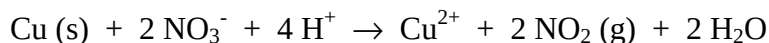


Dušikov(II) oksid, NO , je bezbojan i vrlo otrovan plin. Termički je vrlo stabilan. Kemijski, dušikov(II) oksid znatno je aktivan. Pri tome dolaze do izražaja njegova oksidacijska i redukcijska svojstva. Redukcijska svojstva su mu jače izražena. S kisikom iz zraka lako se oksidira na NO_2 .

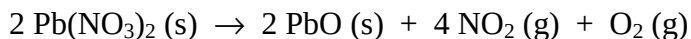
Laboratorijski način dobivanja NO , zasniva se na redukciji razrijeđene dušične kiseline bakrom ili živom, tj. s metalima koji imaju pozitivniji redukcijski potencijal od vodika:



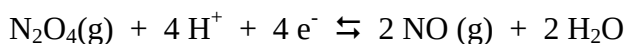
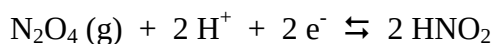
Dušikov(IV) oksid, NO_2 , laboratorijski se može dobiti redukcijom konc. HNO_3 bakrom ili nekim drugim metalom koji ima pozitivniji redukcijski potencijal od vodika:



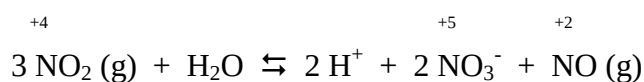
ili zagrijavanjem olovljevog(II) nitrata, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:



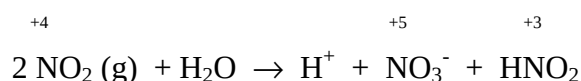
NO_2 hlađenjem dimerizira u N_2O_4 . Dušikov(IV) oksid je jako oksidacijsko sredstvo:



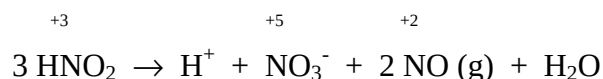
Otapanjem u vodi NO_2 (N_2O_4) se disproportionira na dušičnu kiselinu i dušikov(II) oksid:



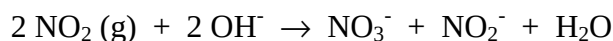
Zapravo, najprije nastaje smjesa dušične i dušikaste kiseline:



ali se dušikasta kiselina opet dalje disproporcionira na dušičnu kiselinu i dušikov(II) oksid:



Otapanjem dušikova(IV) oksida u lužinama nastaje smjesa nitrata i nitrita:



4.1.3 Eksperiment 3. Otapanje bakra u razrijeđenoj dušičnoj kiselini.

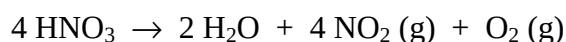
Stavite u dvije epruvete nekoliko komadića bakra, u jednu dodajte oko 5 mL razrijeđene, a u drugu oko 2 mL koncentrirane HNO_3 ,

Epruvetu s razrijeđenom dušičnom kiselinom lagano zagrijte.

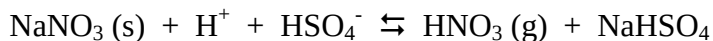
Usporedite boje otopina nakon otapanja bakra, što mislite zašto su takve? Koji plinovi se razvijaju u epruvetama i koje su boje? Napišite odgovarajuće kemijske reakcije!

Dušična kiselina HNO_3 :

Čista dušična kiselina je bezbojna tekućina ali izložena svjetlosti postaje smeđa, zbog otpuštanja NO_2 :

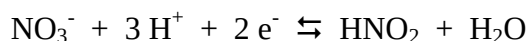
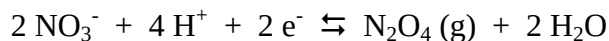


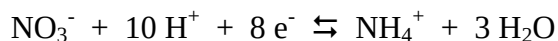
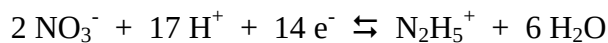
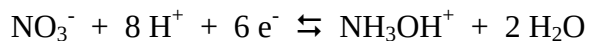
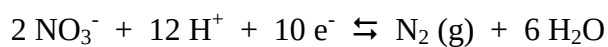
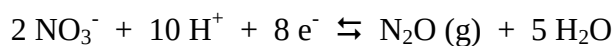
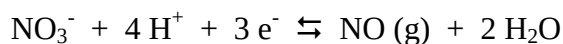
Dobiva se kako smo vidjeli iz NO_2 , a može se dobiti ako na kruti natrijev nitrat djelujemo s umjereno koncentriranom sumpornom kiselinom:



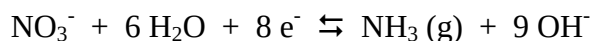
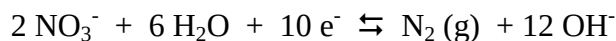
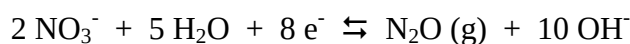
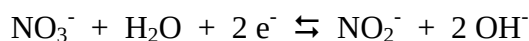
Ova reakcija je kod obične temperature reverzibilna, ali ako se grijanjem uklanja HNO_3 ravnoteža se pomiče nadesno.

Nitrat ion se može reducirati na bilo koji stupanj oksidacije dušika. Moguće parcijalne redoks-jednadžbe nitrat iona u kiselom mediju su slijedeće:



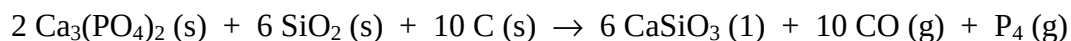


I u lužnatom mediju nitrat ion je oksidacijsko sredstvo samo znatno slabije nego u kiselom mediju:



4.2 FOSFOR

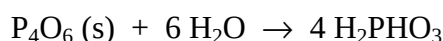
Elementarni fosfor dobiva se isključivo žarenjem kalcijeva fosfata s silicijevim(IV) oksidom i ugljikom u električnim pećima pri temperaturi 1573 K:



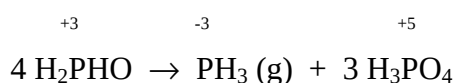
Spojevi fosfora stupnja oksidacije +5 najvažniji su, a većina od njih i najstabilniji, pa ćemo zato ovdje spomenuti samo:

fosforov(V) oksid, P_4O_{10} ; fosforu kiselinu, H_3PO_4 ; soli fosforne kiseline (fosfate); fosforastu kiselinu, H_2PHO_3 i njene soli fosfite u kojima fosfor ima stupanj oksidacije +3.

FOSFORASTA KISELINA, H_2PHO_3 , nastaje ako na fosforov(III) oksid djelujemo hladnom vodom:



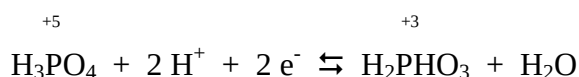
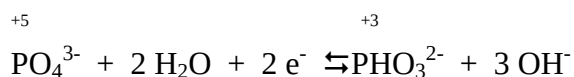
Čista kiselina kao i njena vodena otopina, zagrijavanjem se razlažu na fosfin i fosforu kiselinu:



H_2PHO_3 diprotonska je kiselina koja ionizira u dva stupnja i daje dva niza soli hidrogenfosfite i fosfite:

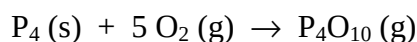


Fosforasta kiselina i fosfiti mogu se reducirati na hipofosforastu kiselinu (HPH_2O_2) odnosno hipofosfite i tada imaju oksidacijska svojstva, ali redukcijska svojstva su im mnogo jače izražena u kiselim, a pogotovo u lužnatim otopinama:



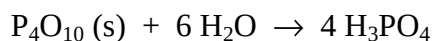
Svi alkalijski fosfiti lako su topljivi u vodi, a zemnoalkalijski nešto manje. Najvažnije su natrijeve soli: NaHPHO_3 i Na_2PHO_3 .

FOSFOROV(V) OKSID, P_4O_{10} , nastaje izgaranjem fosfora s dovoljnom količinom zraka:

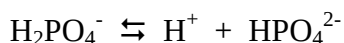


Određivanjem molekulske mase ustanovljeno je da ima ovu formulu P_4O_{10} .

FOSFORNA KISELINA, H_3PO_4 , može se dobiti reakcijom između fosforova(V) oksida i dovoljno vode:



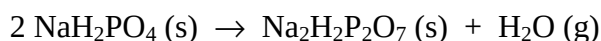
S manjom količinom vode fosforov(V) oksid daje metafosforu (HPO_3), odnosno difosforu (pirofosforu) kiselinu ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Fosforna kiselina može se dobiti i reakcijom između kalcijeva fosfata i sumporne kiseline ($w = 30\%$). Vodena otopina fosforne kiseline djeluje kao triprotonska kiselina i daje tri niza soli (dihidrogenfosfate, H_2PHO_4^- ; hidrogenfosfate, HPO_4^{2-} ; fosfate, PO_4^{3-}):



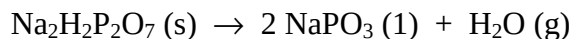
Sve tri vrste fosfata, ponašaju se različito prema zagrijavanju. Fosfati su kod visoke temperature stabilni. Dihidrogenfosfati zagrijavanjem daju difosfate (pirofosfate):



a dihidrogenfosfati slabijim zagrijavanjem (433 K) daju dihidrogenpirofosfate:

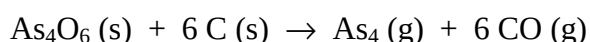
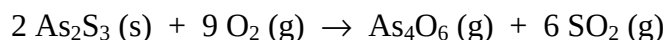


dok jačim zagrijavanjem (513 K) nastaju metafosfati:



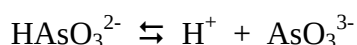
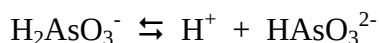
4.3 ARSEN

Arsen se javlja u prirodi obično u obliku sulfida. Dobiva se prženjem sulfida, pri čemu ovi prelaze u oksid, a zatim se oksid reducira ugljikom:



Za dokazivanje minimalnih količina arsena (prilikom raznih trovanja) služimo se Marschovom probom.

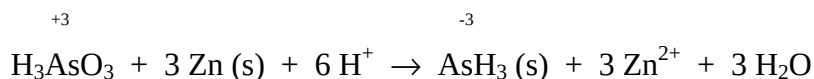
ARSENOV(III) OKSID, As_4O_6 , djelomično se otapa u vodi i nastaje arsenasta kiselina, H_3AsO_3 , koja nije poznata u čistom stanju, nego u vodenim otopinama. To je triprotonska kiselina i daje tri niza soli:



Danas se arsenit ion obično piše, $\text{As}(\text{OH})_4^-$, što se obrazlaže neutralizacijom baznog oblika arsenaste kiseline:



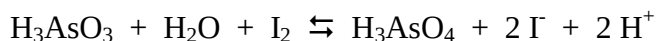
Arsenasta kiselina i arseniti mogu djelovati i kao oksidacijska i kao redukcijska sredstva. Kod oksidacijskog djelovanja reducira se arsenasta kiselina do elementarnog arsena, a s jačim redukcijskim sredstvom čak i do arsina tj. stupnja oksidacije arsena -3:



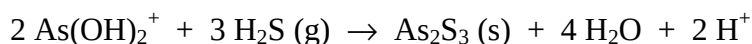
Prilikom redukcijskog djelovanja arsenasta kiselina se oksidira u arsensku kiselinu.



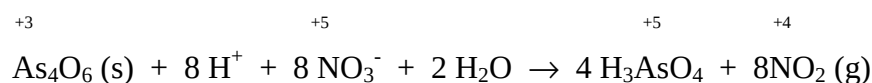
Tako jod oksidira arsenastu kiselinu (arseniti u kiselom mediju) u arsensku:



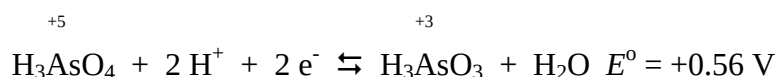
Arsenov(III) sulfid dobivamo kao žuti talog prema reakciji:



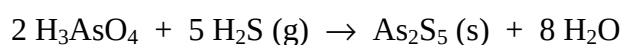
ARSENSKA KISELINA, H_3AsO_4 , dobiva se oksidacijom arsenovih(III) spojeva, najčešće oksidacijom As_4O_6 s konc. HNO_3 :



H_3AsO_4 slaba je triprotonska kiselina i daje tri niza soli. Umjereno je oksidacijsko sredstvo i pri tome se reducira na arsenastu:

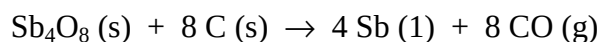
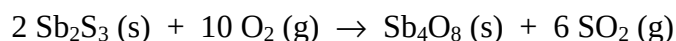


Ako H_2S uvodimo u jako kisele otopine arsenske kiseline, taloži se žuti As_2S_5 :

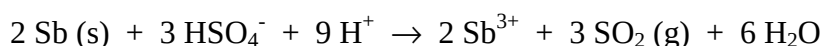


4.4 ANTIMON

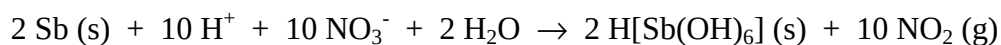
Dobiva se iz sulfida na isti način kao i arsen, pri čemu nastaje antimonov(VI) oksid:



Zbog pozitivnijeg redoks-potencijala od vodika, antimon se ne otapa u neoksidirajućim kiselinama. Lako se otapa u sumpornoj i dušičnoj kiselini. Otapanjem u H_2SO_4 dobiva se Sb^{3+} ion:



a otapanjem u dušičnoj kiselini nastaju spojevi u kojima antimon ima stupanj oksidacije +5:



Antimon pravi trihalogenide od kojih ćemo spomenuti antimonov triklorid, SbCl_3 . Ovaj klorid najlakše se dobiva otapanjem antimonova(III) oksida u klorovodičnoj kiselini. Antimonov(III) klorid s vodom hidrolizira dajući bijeli netopljivi antimonov oksid klorid:



Dodatkom većih količina vode hidroliza se nastavlja:

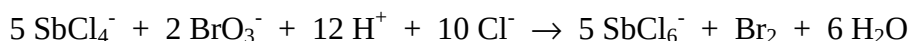


a s vrućom vodom hidroliza ide do oksida:

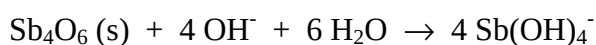
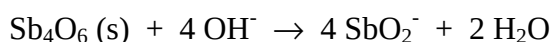


Kod svih ovih hidroliza uspostavlja se ravnoteža. Dodatkom klorovodične kiseline ova ravnoteža potiskuje se na lijevu stranu i otopina se izbistri. U stvari, klorovodična kiselina koju smo dodali pravi sa SbCl_3 kompleksne spojeve kloroantimonata(III): SbCl_4^- , SbCl_5^{2-} i SbCl_6^{3-} . Ovi spojevi znatno su manje podložni hidrolizi od SbCl_3 .

Kloroantimonat(III) ioni mogu se oksidirati jakim oksidacijskim sredstvima (BrO_3^- , MnO_4^- , IO_3^-) u heksakloroantimonat(V) ion:



Otapanjem u lužinama antimonov(III) oksid daje antimonat(III) ione:

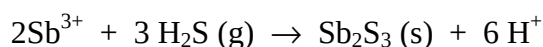


Antimonov pentaklorid s vodom daje heksahidroksantimonatnu kiselinu:

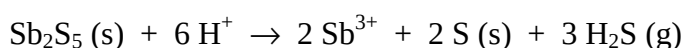


a u otopinama alkalijskih klorida nastaje heksakloroantimonat(V) ion, SbCl_6^- .

ANTIMONOV(III) SULFID, Sb_2S_3 , nastaje kao narančasti talog ako H_2S uvodimo u slabu kiselu otopinu antimonovih soli. Sb_2S_3 se otapa u klorovodičnoj kiselini za razliku od As_2S_3 :



ANTIMONOV(V) SULFID, Sb_2S_5 , može se dobiti zakiseljavanjem otopina tioantimonat(V) iona. Netopljiv je u vodi, boja mu je narančastožuta. Otapa se u klorovodičnoj kiselini, ali je otapanje praćeno redukcijom antimona na stupanj oksidacije +3. Istodobno se sulfid oksidira na elementarno stanje:



4.5 ZADAĆA:

1. Napišite sve jednadžbe kemijskih reakcija izvedenih u eksperimentima!
2. Nacrtajte sve aparature kojima ste se služili kod izvođenja eksperimenata!
3. Kako se mijenja elektronegativnost i redoks-potencijal u 15. skupini?
4. Kako laboratorijski možemo dobiti dušik?
5. Je li dušik gori i da li podržava gorenje?
6. Na osnovu rezultata eksperimenata, što ste mogli zaključiti o reaktivnosti dušika?
7. Koje stupnjeve oksidacije ima dušik u svojim spojevima?
8. Koje okside dušika znate i kako se dobivaju?
9. Napišite strukturne elektronske formule: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , HNO_2 , HNO_3 , H_2PHO_3 , H_3PO_4 , As_4 , AsH_3 , H_3AsO_3 , H_3AsO_4 .

5 VJEŽBA 5 - 14., 13. 2., 1. SKUPINA

Ovoj skupini pripadaju slijedeći elementi: ugljik (C), krutina, pojavljuje se u dvije alotropske modifikacije (dijamant-metastabilan i grafit-stabilan); silicij (Si), krutina tamno sive boje, kristalizira u oktaedrima; germanij (Ge), sivo-bijeli jako kruti metal; kositar (Sn), sivo-bijeli sjajni metal; olovo (Pb), modrikasto-sivi meki metal.

Elektronegativnost ovih elemenata opada od C prema Pb, metalni karakter raste a stabilnost hidrida opada. Kiseli (odnosno bazni) karakter oksida i hidroksida opada (odnosno raste) od C prema Pb.

Niske vrijednosti koeficijenta elektronegativnosti ukazuju da primanje elektrona neće biti karakteristika ovih elemenata i da neće lako praviti ione s negativnim stupnjem oksidacije i da njih možemo očekivati samo kod ugljika i silicija.

Ionizacijski potencijal opada u skupini prema dolje osim kod olova (uslijed kontrakcije lantanida).

Na osnovu elektronske konfiguracije ovih elemenata ns^2np^2 , mogli bi očekivati pojavu stabilnih kationa s dva naboja. Međutim, ove monoatomske katione rade samo Sn^{2+} i Pb^{2+} .

Niske vrijednosti redoks-potencijala ukazuju na slabu kemijsku aktivnost elemenata 14. skupine.

Maksimalan stupanj oksidacije ovih elemenata u njihovim spojevima je +4, a minimalan -4. Stabilne spojeve možemo očekivati kod stupnja oksidacije -2, -4, +2, +4.

5.1 14. SKUPINA - UGLJIK

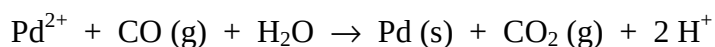
Dvije modifikacije ugljika, dijamant i grafit razlikuju se u strukturi. Grafit je stabilniji i u odnosu na njega dijamant predstavlja metastabilnu alotropsku modifikaciju ugljika.

UGLJIKOV(II) OKSID, CO, laboratorijski se dobiva oduzimanjem vode mravljoj kiselini, odnosno formijatima uz zagrijavanje:



Velike količine CO imamo kod proizvodnje generatorskog plina (smjesa CO i N_2 iz zraka) i vodenog plina (smjesa CO i H_2). CO je izrazito redukcijsko sredstvo. Upotrebljava se za

redukciju željeznog oksida kod dobivanja željeza. Također može reducirati i ione nekih plemenitih metala, kao npr. paladijev kation:



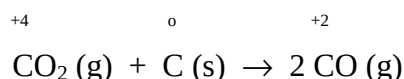
Ovo je osjetljiva reakcija za dokazivanje CO.

UGLJIK(IV) OKSID, CO_2 , je plin bez boje i mirisa i za razliku od CO nije otrovan. Za laboratorijsko dobivanje CO_2 najpogodniji način predstavlja djelovanje klorovodične kiseline na kalcijev karbonat:

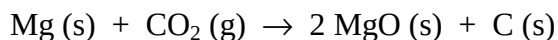


Industrijski se dobiva u velikim količinama prilikom vrenja šećera i termičkim razlaganjem CaCO_3 .

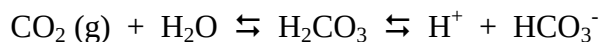
Kao što smo mogli i očekivati CO_2 nema redukcijsko djelovanje, dok mu je oksidacijsko djelovanje vrlo slabo. Dolazi do izražaja samo s jakim redukcijskim sredstvom:



Pod određenim uvjetima CO_2 može oksidirati alkalijske i zamnoalkalijske elemente. Npr. ako se Mg žica upali na zraku, izgaranje se nastavlja i u atmosferi CO_2 :

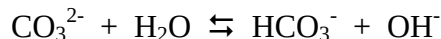
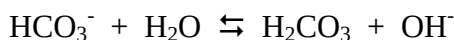


Vodena otopina CO_2 reagira kiselo zbog stvaranja diprotonske kiseline H_2CO_3 :

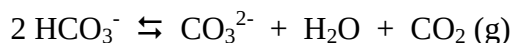


ali su ove ravnoteže jako pomaknute ulijevo.

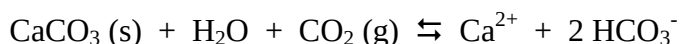
Ugljična kiselina daje dva niza soli: hidrogenkarbonate i karbonate. Kako je H_2CO_3 slaba kiselina, hidrogenkarbonati imaju bazna svojstva:



a vodena otopina karbonata reagira izrazito lužno. Dodavanjem kiseline otopinama karbonata, neutraliziraju se OH^- ioni, čime se obje navedene ravnoteže pomiču na desno. Zagrijavanjem, hidrogenkarbonati uz razvijanje CO_2 prelaze u karbonate:

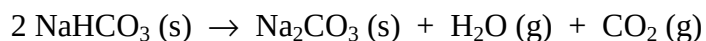


Obrnuto, uvođenjem CO_2 u otopinu karbonata dobivamo hidrogenkarbonate:

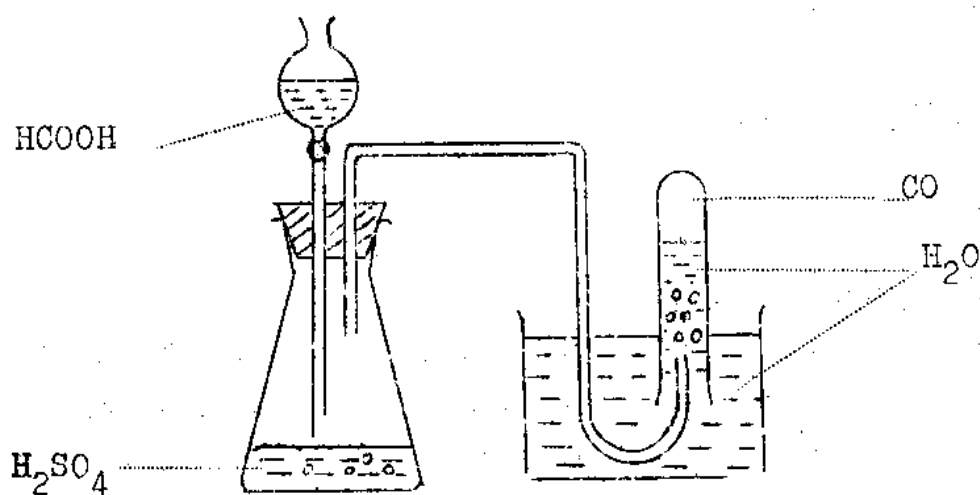


Svi hidrogenkarbonati topljivi su u vodi, osim NaHCO_3 koji ima ograničenu topljivost. Svi karbonati teško su topljivi osim karbonata alkalijskih metala i NH_4^+ .

Kruti hidrogenkarbonati zagrijavanjem prelaze u odgovarajuće karbonate:



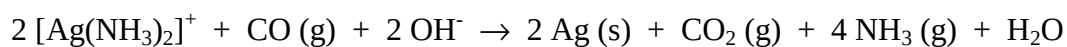
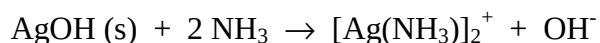
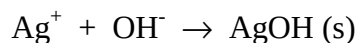
5.1.1 Eksperiment 1. Dobivanje ugljikova(II) oksida, CO. (OPREZ!)



U erlrmayericu stavite koncentriranu H_2SO_4 a iz lijevka dokapajte mravlju kiselinu. Zbog dehidracije mravlje kiseline stvara se CO, kojega hvatajte u epruvetu pod vodom. CO u epruveti zapalite! (CO se veže na hemoglobin u krvi - OPREZ!)

a) Redukcijsko djelovanje CO

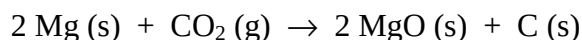
U epruvetu stavite par cm^3 otopine AgNO_3 i dodajte kap po kap NH_3 dok se ne otopi nastali talog. Otopinu zagrijte i kroz nju uvodite struju CO. Promatrajte stvaranje metalnog srebra u obliku crnog praha:



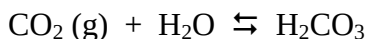
5.1.2 Eksperiment 2. Ugljikov(IV) oksid, CO₂.

U srednji dio Kipp-ovog aparata stavite komadić mramora (CaCO₃), a kroz gornji dio ulijte razrijeđenu klorovodičnu kiselinu HCl (slika 14).

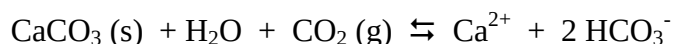
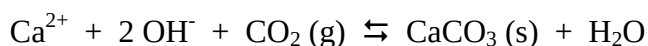
a) Čašu napunite s CO₂ i unesite u nju traku Mg zapaljenu na zraku. Mg gori u prisustvu CO₂, pri čemu se stvara bijeli MgO i crne čestice ugljika:



b) Nalijte 1/4 epruvete s vodom i u vodu uvodite CO₂. Ispitajte otopinu na lakmus. Sada ovu otopinu zagrijte i pustite da provri. Poslije ovoga ispitajte opet otopinu na lakmus.



c) U epruvetu stavite otopinu Ca(OH)₂ i uvodite struju CO₂. Stvara se bijeli talog. Nastavite dalje s uvođenjem CO₂, dok se stvoreni talog ne otopi:

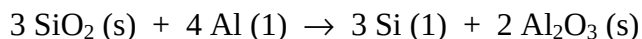
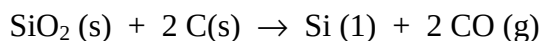


d) Dobivenu otopinu razdijelite u dvije epruvete. Jednu epruvetu s otopinom zagrijavajte a u drugu dodajte Ca(OH)₂. U oba slučaja se stvara talog. Napišite jednadžbe kemijskih reakcija.

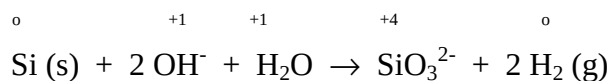
e) U jednu epruvetu stavite malo Na₂CO₃, a u drugu K₂CO₃ a u treću epruvetu (NH₄)₂CO₃. U sve tri epruvete dodajte razrijeđenu HCl. Obrazložite vaša zapažanja.

5.2 14. SKUPINA - SILICIJ

Dobivanje elementarnog silicija dosta je teško. Može se dobiti redukcijom SiO₂ koksom u električnim pećima ili redukcijom istog viškom Al:



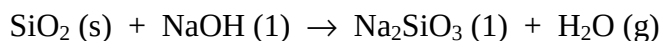
Silicij je kemijski dosta inertan. Ne otapa se u kiselinama, dok s lužinama reagira pri čemu se oslobađa vodik:



Spojevi u kojima atomi silicija imaju negativan stupanj oksidacije su silicidi i silani. Mada silicidi imaju ionski karakter vrlo su slični legurama. Silicide pravi silicij s metalima najmanje

elektronegativnosti (Ca i Mg). Silani su spojevi silicija s vodikom, a dobivaju se ako na magnezijev silicid djelujemo klorovodičnom kiselinom.

SILICIJEV(IV) OKSID, SiO_2 , kemijski je dosta inertan, ne otapa se u kiselinama a otporan je i prema lužinama. Otopine alkalijskih hidroksida otapaju ga vrlo slabo i polako. Tek taljenjem s alkalijskim hidroksidima prelazi u odgovarajuće u vodi topljive silikate:



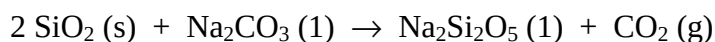
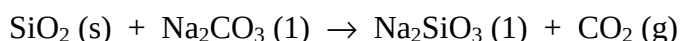
ORTOSILICIJSKU KISELINU dobivamo hidrolizom SiCl_4 :



Ona je vrlo slaba kiselina i u monomolekulskom obliku vrlo nepostojana. Polimerizira i daje ortodisilicijsku kiselinu ili beskonačni lanac metasilicijske kiseline $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$.

Samo su alkalijski silikati topljivi u vodi. Silikati svih ostalih metala su netopljivi u vodi.

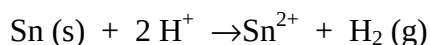
Ako talimo smjesu SiO_2 i Na_2CO_3 dobivamo različite silikate:



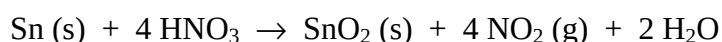
Otapanjem ohlađene taline u vrućoj vodi pod tlakom dobivamo viskoznu otopinu koja sadrži uglavnom Na_2SiO_3 i $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, a naziva se vodeno staklo. Ako se vodenom staklu doda klorovodična kiselina, oslobađaju se silicijske kiseline s neodređenim sadržajem vode i stupnjem polimerizacije, a čitava se otopina skrutne u želatinoznu masu koja se naziva gel silicijskih kiselina. Ako se ovaj gel osuši na prikladan način, dobiva se silikagel.

5.3 14. SKUPINA - KOSITAR

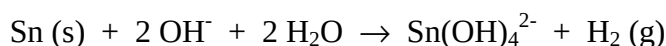
Stabilan je na zraku i u vodi kod obične temperature. U razrijeđenim kiselinama otapa se vrlo sporo dajući odgovarajuće kositrove(II) soli:



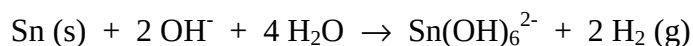
U koncentriranim kiselinama otapa se brže, a otapanjem u konc. HNO_3 nastaje SnO_2 :



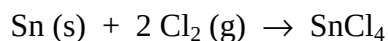
Kositar se otapa i u vrućim lužinama pri čemu nastaju odgovarajući STANATI(II):



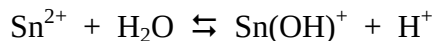
U vrijućim lužinama oksidacija ide do STANATA(IV):



Vrlo lako reagira s halogenima:



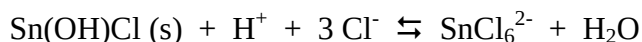
Otapanjem kositra u razrijeđenim kiselinama dobivamo ion Sn^{2+} , koji s dosta vode hidrolizira:



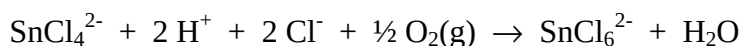
KOSITROV(II) KLORID, SnCl_2 , otapa se u vodi ali razrijeđenjem se izdvaja talog kositrova hidroksid klorida, uslijed hidrolize:



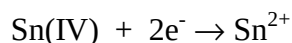
Dodatkom klorovodične kiseline ovaj se talog otapa jer nastaje tetraklorostanat(II) ion,



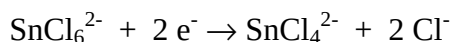
Ova otopina nije stabilna i polako se oksidira kisikom iz zraka:



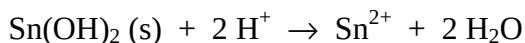
Otopina kositrova(II) klorida, upotrebljava se kao blago redukcijsko sredstvo:



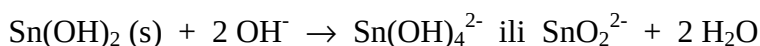
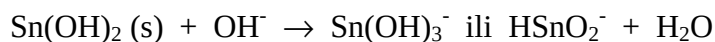
odnosno



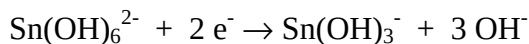
Dodatkom lužine otopinama kositrovih(II) soli nastaje koloidni bijeli talog KOSITROVA(II) HIDROKSIDA, Sn(OH)_2 , koji se otapa u kiselinama i daje odgovarajuće soli:



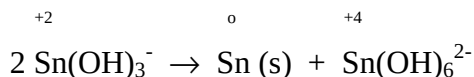
Sn(OH)_2 otapa se u lužinama dajući stanat(II) ion:



Stanat(II) ion je jako redukcijsko sredstvo u lužnatom mediju



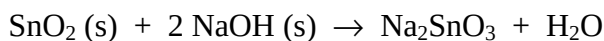
te se otopina stanat(II) iona samim stajanjem a pogotovo zagrijavanjem disproportionira:



Ako u otopine kositar(II) kationa uvodimo H_2S izdvaja se smeđi talog SnS koji se otapa u konc. kiselinama, ali ne i u otopinama sulfida, zbog baznih osobina kositrova(II) hidroksida.

KOSITROV(IV) OKSID, SnO_2 , bijeli je prah netopljiv u vodi, kiselinama i lužinama.

Taljenjem s alkalijskim hidroksidima nastaju odgovarajući stanati(IV):



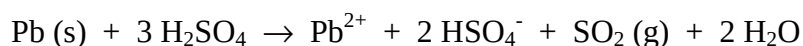
Otapanjem ove taljevine u vodi kristalizacijom se dobiva odgovarajući alkalijski heksahidroksostanat(IV), $M_2Sn(OH)_6$.

Ako se otopinama kositrovih(IV) spojeva doda lužine, nastaje bijeli koloidni talog, $Sn(OH)_4$, koji ima amfoterni karakter. Otapanjem $Sn(OH)_4$ u kiselinama nastaju opet kositrovi(IV) spojevi, a otapanjem u lužinama nastaje heksahidroksostanat(IV):

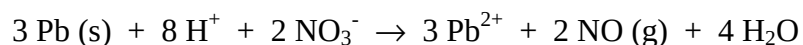


5.4 14. SKUPINA - OLOVO

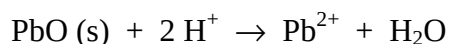
Olovo se otapa samo u oksidirajućim kiselinama. Sumporna kiselina do $w = 80\%$ ne otapa olovo, jer se na njegovoj površini stvori teško topljivi talog $PbSO_4$ koji štiti olovo od daljnjeg djelovanja kiseline. Ako je sumporna kiselina vruća i veće koncentracije od $w = 80\%$, olovo se otapa jer prvo nastali $PbSO_4$ prelazi u topljivi $Pb(HSO_4)_2$:



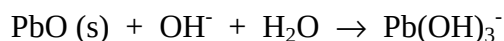
Ako na olovo djelujemo konc. HNO_3 , stvara se $Pb(NO_3)_2$ koji se ne otapa u konc. HNO_3 a otapa se u vodi i razrijeđenoj HNO_3 , pa se zato i olovo lako otapa u razrijeđenoj dušičnoj kiselini:



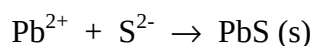
OLOVO(II) OKSID, PbO , lako se otapa u kiselinama stvarajući odgovarajuće olovne(II) soli:



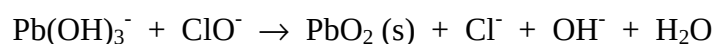
U lužinama se teško otapa i to samo ako su koncentrirane pa nastaju plumbat(II) ioni:



OLOVNI(II) SULFID, PbS , nastaje kao crni talog dodatkom sulfid iona topljivim olovnim(II) solima:

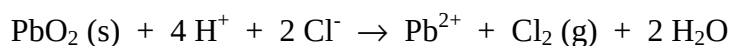


OLOVNI(IV) OKSID, PbO_2 , uglavnom se dobiva oksidacijom olovnih(II) spojeva. Kao oksidacijsko sredstvo služi ili anodna oksidacija ili otopina hipoklorita u lužnatom mediju:

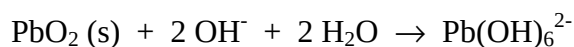


U vodi je praktički netopljiv, a vrlo slabo je topljiv u konc. HNO_3 i H_2SO_4 .

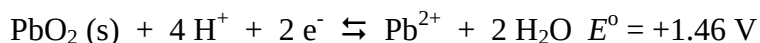
S klorovodičnom kiselinom oslobađa klor:



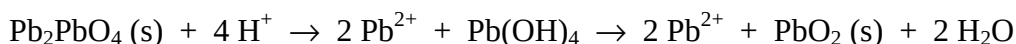
Zbog kiselog karaktera otapa se u koncentriranim alkalijским lužinama, stvarajući odgovarajuće heksahidroksoplumbate(IV):



U kiselom mediju PbO_2 vrlo je jako oksidacijsko sredstvo:

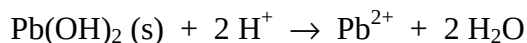
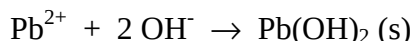


Interesantan je spoj olova Pb_3O_4 poznat pod trgovačkim imenom MINIJ, koji se piše u obliku oksida a zapravo je olovni(II) ortoplumbat(IV), Pb_2PbO_4 . Da je to zaista ortoplumbat, vidi se iz djelovanja razrijeđene dušične kiseline na minij:

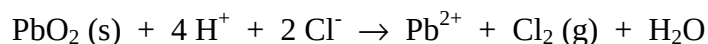


5.4.1 Eksperiment 1. Olovni(II) spojevi

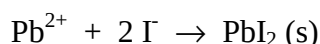
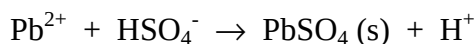
U otopinu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ polako dokapavajte otopinu NaOH dok se ne stvori bijeli talog. Talog razdijelite u dvije epruvete. U jednu epruvetu dodajte razrijeđenu dušičnu kiselinu, a u drugu višak otopine NaOH :



a) Maloj količini PbO_2 dodajte konc. HCl . Promatrajte izdvajanje klora:



b) Pripremite tri epruvete. U prvu epruvetu stavite $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i dodajte razrijeđenu HCl . U drugu epruvetu stavite otopinu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i dodajte razrijeđenu H_2SO_4 a u treću isto tako otopinu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i dodajte otopinu KJ . Promatrajte boju i oblik nastalih taloga:



c) Uzmite otopinu nekog spoja olova(II) i dodajte Na_2S (ili uvodite H_2S). Dobiva se crni talog PbS . Ovaj talog pokušajte otopiti u HCl , HNO_3 i natrijevu sulfidu! Otapa se samo u HNO_3 :



5.5 ZADACI:

1. Napišite sve jednadžbe kemijskih reakcija izvedenih na vježbi!

2. Nacrtajte sve aparature kojima ste se služili kod izvođenja eksperimenata!
3. Kako se mijenja elektronegativnost i redoks-potencijal u 14. skupini?
4. Što ste mogli zaključiti na osnovu izvedenih eksperimenata o aktivnosti elemenata ove skupine u odnosu na ranije spomenute?
5. Koji je maksimalan, a koji minimalan st. oksidacije ovih elemenata u njihovim spojevima?
6. Koje laboratorijske metode za dobivanje CO poznajete?
7. Kako reagira vodena otopina CO_2 i zašto?
8. Što su to karbonati, a što hidrogenkarbonati i što znate o njihovoj topljivosti u vodi?
9. Kako reagira vodena otopina Na_2CO_3 na lakmus i zašto?
10. Objasnite zašto iz otopine FeCl_3 ako joj dodamo karbonat ion ne nastaje željezov(III) karbonat već željezov(III) hidroksid?
11. Kako se dobiva Na_2CO_3 (soda) po Solvay-u?
12. Prikažite amfoternost kositrova(II) hidroksida!
13. Kako nastaju stanat(IV) spojevi?
14. Koje sulfide kositra poznajete?
15. Napišite strukturne elektronske formule: CH_4 , CO , CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Si i SiH_4 .

13. SKUPINA

Ovoj skupini pripadaju slijedeći elementi: Bor (B), kristalizirani crveno-sive i amorfni smeđe boje; Aluminijski (Al), sivo-bijeli, lagani i rastezljivi metal; Galij (Ga), sivi, tvrdi, kruti metal; Indij (In), sivo-bijeli, meki metal; Talij (Tl), plavkasto-sivi, meki metal.

Na osnovu elektronske konfiguracije ovih spojeva (ns^2np) elementi treće skupine mogu, u principu, praviti spojeve stupnja oksidacije +1 i +3. Zbog porasta metalnog karaktera od bora prema taliju, opada kiseli odnosno raste bazični karakter oksida i hidroksida. Hidroksidi imaju amfoterni karakter s porastom bazičnosti od aluminijskog prema taliju.

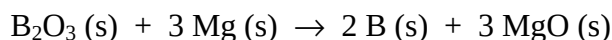
Ionizacijski potencijal prema očekivanju opada u skupini prema dolje (osim galija i talija). Kod galija ova iznimka može se objasniti prisustvom prve serije prijelaznih elemenata, a kod talija kontrakcijom volumena atoma uzrokovanog lantanidima (smanjenjem volumena atoma rastu privlačne sile između jezgre i elektrona).

Koeficijenti elektronegativnosti imaju malene vrijednosti, što znači da u ovoj skupini ne možemo očekivati spojeve u kojima će elementi 13. skupine imati negativan stupanj oksidacije.

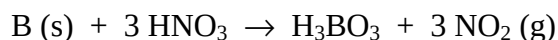
Podaci za redukcijski potencijal pokazuju da aluminij, galij, te indij relativno lako prelaze iz elementarnog stanja u odgovarajuće $3+$ ione.

5.6 13. SKUPINA - BOR

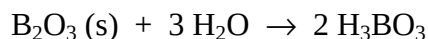
Elementarni bor vrlo se teško dobiva. Može se dobiti iz boraksa ako se on prevede u ortoboratnu kiselinu, a ova u B_2O_3 kojeg se poslije redukcijom s elementarnim natrijem ili magnezijem prevede u elementarni bor:



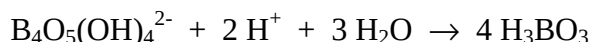
Amorfni bor, za razliku od kristalnog, dosta je reaktivan. Vrlo je jako redukcijsko sredstvo. S koncentriranom dušičnom ili sumpornom kiselinom oksidira se do ORTOBORNE KISELINE:



BOROV(III) OKSID, B_2O_3 , nastaje izgaranjem amorfnog bora sa zrakom. Ortoborna kiselina, H_3BO_3 , nastaje hidratacijom borova(III) oksida:



Međutim, najveće količine ove kiseline dobivaju se zakiseljavanjem (s HCl ili H_2SO_4) vruće koncentrirane otopine boraksa:

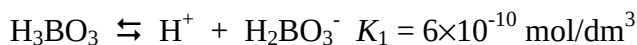


Hlađenjem vruće otopine iskristalizira H_3BO_3 . Zagrijavanjem ortoborna kiselina gubi vodu i prelazi u metabornu kiselinu, HBO_2 , a tek jačim ili duljim zagrijavanjem prelazi u B_2O_3 :

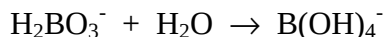


Ova dehidratacija praćena je kondenzacijom, pa je prema tome metaborna kiselina visoko polimerizirani spoj.

U vodenim otopinama ortoborna kiselina vrlo je slaba kiselina:



Pored normalnog aniona $H_2BO_3^-$ u otopini postoji i jače hidratizirani oblik ovog iona, $B(OH)_4^-$:

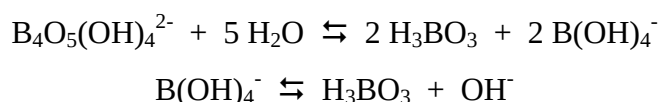


što znači da atom bora može praviti četiri tetraedarske sp^3 - hibridne veze, s četiri atoma kisika. Potpuno analogno ponaša se otopina ortoborne kiseline i u prisustvu poli-hidroksi spojeva kakvi su npr. glicerol i manitol. Naime, dodatkom ovih alkohola vodenoj otopini H_3BO_3 povećava se kiselost ove dosta slabe kiseline.

ORTOBORATI tipa MBO_3 postoje samo u kristalnom stanju jer ion BO_3^{3-} u vodenim otopinama potpuno hidrolizira.

Pored borata koji se odvođe od odgovarajućih kiselina, poznati su i kompleksni borati. Najvažniji od ovih borata je boraks, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \times 8 \text{H}_2\text{O}$. Na suhom zraku gubi vodu i postaje mutan, dok pri temperaturi 353 K gubi jedan dio, a pri 623 K gubi svu vodu i prelazi u bezvodni $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)_n$.

Vodena otopina boraksa reagira lužnato što se može objasniti hidrolizom:

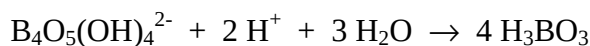


Hidroliza se povećava razrjeđenjem.

PERBORATI su aditivni spojevi borata i vodik-peroksida u kojima je jedna molekula H_2O zamijenjena molekulom H_2O_2 . Tako dodatkom H_2O_2 konc. otopini boraksa nastaje perboraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \times 7 \text{H}_2\text{O} \times \text{H}_2\text{O}_2$. Otopine perborata pokazuju osobine H_2O_2 i blago lužnatu reakciju borata.

5.6.1 Eksperiment 1. Borne kiseline i njihove soli

U zasićenu otopinu boraksa dodajte pažljivo konc. H_2SO_4 . Epruvetu s ovom smjesom ohladite pod vodom da se smanji topljivost dobivene borne kiseline. Promatrajte nastajanje bijelih kristala borne kiseline:



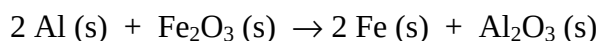
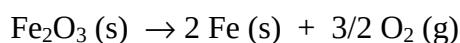
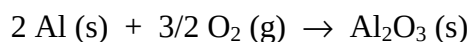
a) Malo borne kiseline otopite u vodi i ispitajte otopinu univerzalnim lakmus papirom, zatim dodajte malo glicerola i opet ispitajte kiselost univerzalnim lakmus papirom. Napravite zaključak o jakosti borne kiseline prije i poslije dodatka glicerola.

b) U porculansku zdjelicu stavite malo borne kiseline, dodajte malo etilnog alkohola i zapalite. Promatrajte zelenu boju plamena kojom gori nastali ester borne kiseline.

5.7 13. SKUPINA - ALUMINIJ

Zagrijavanjem na zraku aluminij izgara u Al_2O_3 pri čemu se oslobađa ogromna količina energije, što ukazuje na stabilnost veze Al - O. Ova činjenica često se koristi za redukciju manje stabilnih oksida - aluminotermijsko dobivanje željeza, kroma, mangana, molibdena i volframa. Tako je za razlaganje 1 mola Fe_2O_3 na elemente potrebno utrošiti 822 kJ pa aluminij može reducirati Fe_2O_3 uz oslobađanje energije.

Ukupnu reakciju možemo promatrati kao dva odvojena procesa:

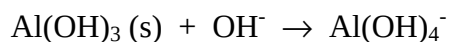


Dodatkom lužine otopini koja sadrži Al^{3+} ione, taloži se voluminozni talog aluminijeva hidroksida, Al(OH)_3 , s promjenljivim sadržajem vode.

Aluminijev hidroksid kemijski može reagirati na tri načina:

1. Kao kiselina, dajući aluminat ione kao Al(OH)_4^- , Al(OH)_6^{3-} , AlO_2^- :

Otapanjem Al(OH)_3 u lužinama nastaju aluminati koji su u vodenim otopinama hidratizirani:



ili



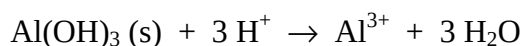
Kako je Al(OH)_3 vrlo slaba kiselina, to su aluminati u vodenim otopinama kao jake konjugirane baze hidrolizirani, pa čak i ugljikov(IV) oksid može iz otopina aluminata istaložiti Al(OH)_3 :



Uvođenjem CO_2 u otopine aluminata neutraliziraju se OH^- ioni, čime se ravnoteža u spomenutim jednadžbama pomiče udesno.

2. Kao baza, dajući ionizirane soli kao nitrat i sulfat:

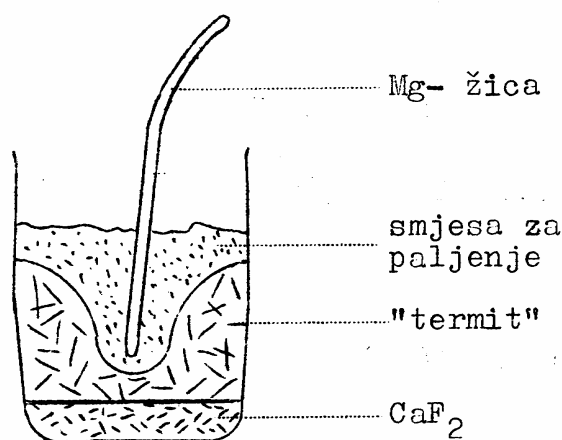
Otapanjem Al(OH)_3 u kiselinama nastaju aluminijeve soli:



Kako je $\text{Al}(\text{OH})_3$ slaba baza, ne mogu se ovom reakcijom dobiti aluminijske soli slabih kiselina jer takve soli u vodenim otopinama momentalno hidroliziraju. Tako se ne mogu dobiti aluminijev karbonat, nitrit, cijanid, pa ni acetat iz vodenih otopina.

3. Može praviti kovalentne spojeve u kojima su OH - skupine zamijenjene drugim atomima kao AlBr_3 i AlI_3 .

5.7.1 Eksperiment 1. (OPREZ!) Aluminotermički postupak dobivanja željeza



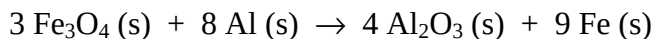
Slika 15.

Stavite porculanski lončić na trokut za žarenje i dobro ga izžarite (cca 15 min.). Na čistom papiru dobro izmiješajte 20 g Fe_3O_4 ili Fe_2O_3 i 6.5 g Al. Ova smjesa naziva se "termit" i nekoliko sekunda nakon paljenja daje temperaturu od 2673 K. Na dno izžarenog lončića stavite okomito cilindar od papira. Prethodno dno lončića prekrijte slojem CaF_2 . Do polovine lončića pored papirnato g cilindra sipajte pripremljeni "termit". U sredinu "termita", kroz papirnatu cilindar, naspite smjesu za paljenje (2.5 g BaO_2 ili 6.0 g KClO_3 i 3.5 g Mg-praha). Izvucite papirnatu cilindar. U smjesu za paljenje stavite Mg-žicu (slika 15).

Lončić stavite na izolacijsku podlogu (cigla na keramičkoj pločici) i sve zaštitite kavezom (postoji opasnost praskanja!). Zapalite Mg-žicu. Toplina, oslobođena izgaranjem magnezija,

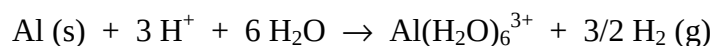


zapali smjesu za paljenje, a ova zapali "termit":



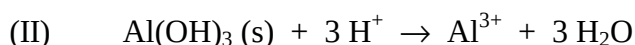
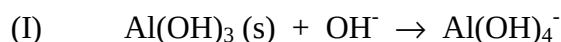
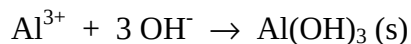
5.7.2 Eksperiment 2. Otapanje aluminija

U epruvetu stavite nekoliko opiljaka aluminija, a zatim ulijte konc. dušične kiseline. Aluminij se u hladnoj dušičnoj kiselini ne otapa uslijed stvaranja pasivnog sloja na površini metala. Sadržaj epruvete sada zagrijte i promatrajte, najprije laganu, a zatim burnu reakciju:



5.7.3 Eksperiment 3. Aluminijev(III) hidroksid

Otopini aluminijeva sulfata dodajte, kap po kap, otopine NaOH do nastajanja bijelog želatinoznog taloga, Al(OH)_3 . Talog razdijelite u dvije epruvete. U jednu epruvetu taloga dodajte razrijeđene HCl, a u drugu epruvetu dodajte višak NaOH:



5.8 ZADACI:

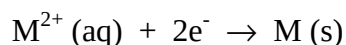
1. Napišite jednadžbe svih kemijskih reakcija izvedenih na vježbama!
2. Kako se mijenja ionizacijski potencijal, a kako koeficijent elektronegativnosti u 13. skupini?
3. Koji je najvažniji stupanj oksidacije elemenata 13. skupine?
4. Kako se može dobiti borna kiselina i kako se može povećati kiselost iste?
5. Da li je B_2O_3 kiseli ili bazni oksid?
6. Što su to borati, metaborati i poliborati?
7. Zašto se aluminij ne otapa u hladnoj HNO_3 ?
8. Koje osobine ima aluminijev hidroksid?
9. Što je to aluminotermija?
10. Zašto smjesi za paljenje, kod aluminotermičkog dobivanja metala, dodajemo BaO_2 ili KClO_3 ?

5.9 2. SKUPINA

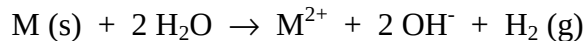
Ovoj skupini periodnog sustava pripadaju slijedeći elementi: Berilij (Be), čelično-sivi, tvrdi metal; Magnezij (Mg), sivo-bijeli, laki metal; Kalcij (Ca), sivo-bijeli, sjajni metal; Stroncij (Sr), sivo-bijeli, sjajni metal; Barij (Ba), sivo-bijeli, sjajni metal; Radij (Ra), sivo-bijeli, radioaktivni metal.

Elementi ove skupine često se nazivaju zemnoalkalijski metali jer su stari kemičari sve nemetalne materije netopljive u vodi i stabilne pri zagrijavanju nazivali "zemlje". Ionski karakter veze raste od berilija prema bariju odnosno radiju. U tom smislu raste i bazičnost oksida i hidroksida. $\text{Be}(\text{OH})_2$ je amfoteran, dok je $\text{Ba}(\text{OH})_2$ jaka baza. Otopine berilijevih soli zbog hidrolize djeluju kiselo, a barijeve soli djeluju neutralno.

Zemnoalkalijski elementi imaju neočekivano velike negativne vrijednosti redoks-potencijala, te su prema tome jaka redukcijska sredstva:



Ova reakcija ide vrlo lako i svi zemnoalkalijski metali reagiraju s vodom uz oslobađanje vodika:



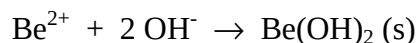
Berilij i magnezij ne prave topljive hidrokside, pa se ova reakcija brzo zaustavi jer se metal zaštiti slojem netopljivog hidroksida na njegovoj površini.

Ovi metali pokazuju male vrijednosti koeficijenta elektronegativnosti, a to znači da imaju malu mogućnost primanja elektrona, odnosno da neće praviti spojeve s negativnim stupnjem oksidacije. Svi zemnoalkalijski metali, osim berilija, rade spojeve s pretežno ionskim karakterom. Oni prave isključivo M^{2+} ione, kako u otopinama tako i u krutom agregatnom stanju. Ova činjenica nije dovoljno jasna jer su vrijednosti za drugi ionizacijski potencijal skoro stotruko veće od vrijednosti za prvi ionizacijski potencijal. Ovo je moguće objasniti većom energijom hidratacije M^{2+} iona i ona nadoknađuje veći utrošak energije za stvaranje M^{2+} iona.

Razlog što spojevi berilija imaju pretežno kovalentni karakter u odnosu na spojeve ostalih elemenata ove skupine treba tražiti u relativno velikom ionizacijskom potencijalu, relativno velikoj elektronegativnosti i malom radijusu Be^{2+} iona. Mali radijus s dva naboja ukazuje na veliku polarizacijsku moć Be^{2+} iona koja povećava kovalentni karakter spojeva berilija.

Svi hidroksidi zemnoalkalijskih metala slabo su topljivi u vodi, ali im se topljivost povećava povećanjem radijusa metalnog iona.

Dodatkom lužine otopinama berilijevih spojeva izdvaja se talog berilijeva hidroksida, Be(OH)_2 :



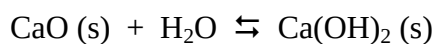
Ovaj talog otapa se i u kiselinama i u lužinama. Otapanjem u kiselinama nastaju soli berilija, a otapanjem u lužinama berilati, koji mogu postojati u vodenim otopinama samo u višku OH^- iona.

Magnezijev hidroksid, Mg(OH)_2 , dobiva se na isti način kao i berilijev hidroksid. Otapa se samo u kiselinama dajući odgovarajuće magnezijeve soli:

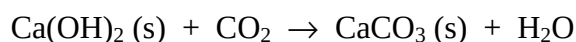


Dodatkom alkalijskih karbonata otopinama koje sadrže Mg^{2+} ione taloži se bazični karbonat sastava $\text{Mg(OH)}_2 \times 4 \text{MgCO}_3$.

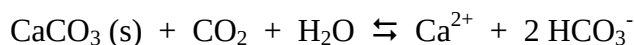
Kalcijev oksid, CaO , s vodom burno reagira stvarajući slabo topljivi kalcijev hidroksid, Ca(OH)_2 , tzv. gašeno vapno:



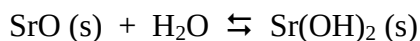
Reakcija je reverzibilna i zagrijavanjem Ca(OH)_2 na 723 K ponovo prelazi u oksid. Kalcijev hidroksid je vrlo jaka baza. Čvrsti Ca(OH)_2 i njegova vodena suspenzija apsorbiraju CO_2 iz zraka pri čemu nastaje CaCO_3 :



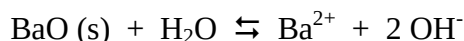
Kalcijev karbonat, CaCO_3 , netopljiv je u čistoj vodi, ali se polako otapa u vodi koja sadrži CO_2 :



Stroncijev oksid, SrO , otapanjem u vodi burno reagira stvarajući umjereno topljivi Sr(OH)_2 :



Barijev oksid, BaO , otapanjem u vodi daje barijev hidroksid:



U vodenim otopinama barijev hidroksid je jaka baza (baritna voda).

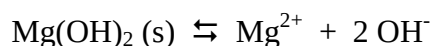
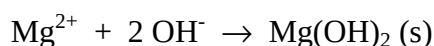
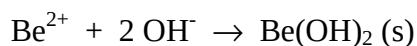
Soli zemno-alkalijskih metala boje plamen karakterističnim bojama.

5.9.1 Eksperiment 1. Boje plamena kationa elemenata 2. skupine

Uronite platinsku žicu u konc. HCl i žarite je u najjačem dijelu plamena. Ponovite postupak sve dok se platinska žica potpuno ne očisti. (Žicu pri tom ne uranjajte izravno u bocu već u epruvetu s HCl!). Kada je žica čista, ne boji plamen. Očišćenu žicu uronite u otopinu kalcijeva klorida i stavite u plamen. Promatrajte boju plamena. Žicu zatim očistite na prije opisan način, te postupak bojenja plamena ponovite najprije s otopinom stroncijeva klorida a nakon ponovnog čišćenja i s otopinom barijeva klorida. Zapišite boju kojom su svaka od te tri soli obojile plamen.

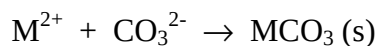
5.9.2 Eksperiment 2. Hidroksidi elemenata 2. skupine

Uzmite pet epruveta. U prvu stavite otopinu $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, u drugu MgCl_2 , u treću CaCl_2 , u četvrtu SrCl_2 a u petu BaCl_2 (sve po 1 cm^3). Sve otopine su koncentracije $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$. Sada u svaku epruvetu dodajte po pet kapi amonijaka, $c(\text{NH}_3) = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$. Talože se samo hidroksidi Be i Mg ($\text{Be}(\text{OH})_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$). U epruvetu s talozima dodajte par kristala NH_4Cl , talog $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se otapa (zbog smanjenja koncentracije OH^- iona).



5.9.3 Eksperiment 3. Karbonati elemenata 2. skupine

Pripremite pet epruveta s otopinama soli zemnoalkalijskih metala, kao u prethodnom eksperimentu. Dodajte u svaku epruvetu, kap po kap, otopinu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $c((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Zabilježite broj kapi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ potreban za taloženje pojedinog karbonata. Ako se uz dodatak 10 kapi talog ne pojavi, znači da je dotični karbonat topljiv u danim uvjetima. Otopine tada zagrijte do vrenja i kada se talozi slegnu, svim talozima dodajte razrijeđenu HCl:





5.10 ZADACÁ:

1. Napišite jednadžbe svih kemijskih reakcija izvedenih na vježbama!
2. Koji stupanj oksidacije imaju zemnoalkalijski elementi u svojim spojevima?
3. Kako se mijenja bazičnost zemnoalkalijskih metala?
4. Kojim redom opada topljivost hidroksida, karbonata i sulfata elemenata ove skupine?
5. Koji je hidroksid zemnoalkalijskih metala najjača baza?
6. Kojim karakterističnim bojama boje plamen soli kalcija, stroncija i barija?

5.11 1. SKUPINA

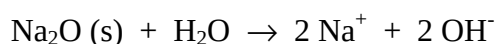
U ovu skupinu periodnog sustava spadaju ovi elementi: litij (Li), natrij (Na), kalij (K), rubidij (Rb), cezij (Cs) i francij (Fr). Zajedničkim imenom nazivaju se alkalijski metali. Svi elementi ove skupine izraziti su metali s vrlo jakim redukcijskim osobinama, tako da praktički svako oksidacijsko sredstvo (bez obzira koliko je ono slabo) može oksidirati alkalijske metale. Ionizacijski potencijal opada u skupini prema dolje. Vrijednosti za prvi ionizacijski potencijal vrlo su niske, što znači da ovi metali vrlo lako otpuštaju jedan elektron. U svojim spojevima ovi elementi prave isključivo ione s jednim pozitivnim nabojem.

Vrijednost koeficijenta elektronegativnosti alkalijskih metala najniže su među svim elementima periodnog sustava, što znači da će alkalijski metali u svim svojim spojevima uvijek imati pozitivan stupanj oksidacije i to +1.

Velike negativne vrijednosti redoks-potencijala ukazuju na vrlo izraženu kemijsku aktivnost ovih elemenata. Najjače redukcijsko djelovanje ima litij. Velika reaktivnost alkalijskih metala stvara poseban problem za njihovo čuvanje. Naime, oksidira ih već voda, pa čak i vlaga iz zraka. Zbog toga se alkalijski metali čuvaju u petroleju.

Izgaranjem litija sa zrakom nastaje litijev oksid, Li_2O . Pod istim uvjetima natrij pravi natrijev peroksid, Na_2O_2 , a kalij, rubidij i cezij superoksidi, tipa MO_2 .

Svi oksidi alkalijskih metala imaju isključivo bazni karakter i s vodom daju vrlo jaku lužnatu reakciju. Npr.:



Isključivo bazne osobine oksida i hidroksida alkalijskih metala, ionski karakter njihovih spojeva i malena ili nikakva hidroliza njihovih iona u vodenim otopinama ukazuju da ti elementi imaju tipične metalne osobine.

Spojevi ovih elemenata, slično spojevima zemnoalkalijskih elemenata, boje plamen karakterističnim bojama.

5.11.1 Eksperiment 1. Boje plamena kationa elemenata 1. skupine

Očistite platinsku žicu umakanjem u konc. HCl i žarenjem u plamenu. Očišćenom žicom obojite plamen bojama karakterističnim za litijev klorid, natrijev klorid i kalijev klorid. Napišite koja boja karakterizira soli svakog pojedinog alkalijskog elementa?

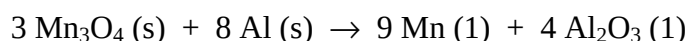
5.12 ZADAĆA:

1. Kako se mijenjaju ionizacijski potencijal, koeficijent elektronegativnosti i redoks-potencijal u skupini alkalijskih metala?
2. Da li znate razliku između ionizacijskog potencijala i standardnog redoks-potencijala?
3. Koji je karakter veze kod spojeva ove skupine?
4. Koje spojeve daju elementi ove skupine izgaranjem sa zrakom (ili kisikom)?
5. Koji stupanj oksidacije imaju alkalijski metali u svojim spojevima?
6. Kojim redom raste bazičnost hidroksida alkalijskih metala?
7. Da li elemente ove skupine nalazimo slobodne u prirodi? Objasnite razloge za ili protiv!
8. Kojim karakterističnim bojama boje plamen soli: litija, natrija i kalija?

5.13 PRIJELAZNI ELEMENTI (Mn, Fe, Cu)

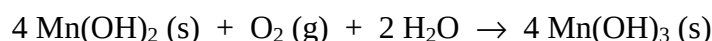
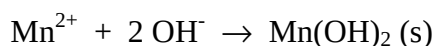
MANGAN

Mangan se može dobiti iz svojih oksida redukcijom, kao i aluminotermičkim postupkom. Npr. redukcijom manganova(II, III) oksida, Mn_3O_4 , aluminijem:

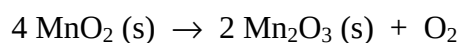


Redukcijom manganovih ruda koje sadrže manganov(II, III) oksid željezom dobije se FEROMANGAN.

MANGAN(II) OKSID, MnO , otapa se u kiselinama, slabo ružičastom bojom dajući odgovarajuće soli mangana stupnja oksidacije +2. Ako na Mn^{2+} ion djelujemo s lužinama taloži se bijeli MANGANOV(II) HIDROKSID, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, u odsutnosti zraka. U prisutnosti zraka $\text{Mn}(\text{OH})_2$ se oksidira i prelazi u MANGANOV(III) HIDROKSID, $\text{Mn}(\text{OH})_3$:



MANGANOV(III) OKSID, Mn_2O_3 , dobivamo žarenjem na zraku MnO_2 :



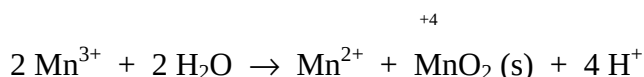
ili drugih manganovih (II i IV) spojeva. Taj oksid postoji i u hidratiziranoj formi kao $\text{Mn}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ili 2MnOOH .

Oksidacija Mn^{2+} u Mn^{3+} ide dosta teško:

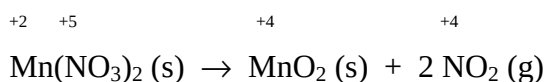


Ova reakcija ide na desno ako se Mn^{3+} ion veže u kompleks kao $\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$ ili $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, ili ako se stvara netopljivi talog kao MnPO_4 .

Mn^{3+} ion se disproportionira u vodenim otopinama na Mn^{2+} ion i MnO_2 :

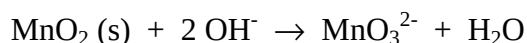


MANGANOV(IV) OKSID, piroluzit, MnO_2 , dobiva se zagrijavanjem manganova(II) nitrata, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:

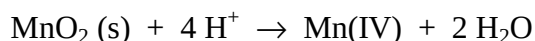


MnO_2 ima i kiselina i bazna svojstva:

Ako na MnO_2 djelujemo s lužinama nastaju spojevi mangana(IV), kao MnO_4^{4-} i MnO_3^{2-} :

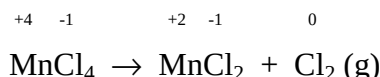


Kada MnO_2 reagira s kiselinama nastaju nestabilni spojevi mangana(IV):

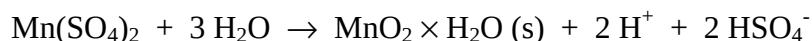


Međutim, takve soli jedva da i postoje s obzirom na činjenicu da nakon njihova nastajanja lako dolazi do ovih reakcija:

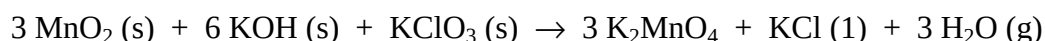
1. Ako nastaje sol s kiselinama čiji se anion može oksidirati, kao HCl , onda se dobiveni spoj mangana(IV) razlaže po reakciji:



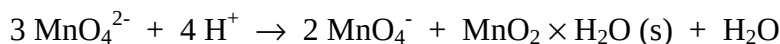
2. Ako nastaje sol s kiselinom čiji se anion ne može oksidirati, kao H_2SO_4 (jer S tu ima maksimalni stupanj oksidacije), onda dobiveni $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ hidratizira po reakciji:



Kada talimo $\text{MnO}_2 (\text{s})$ s $\text{KOH} (\text{s})$ i toj talini dodamo neko oksidacijsko sredstvo, kao KClO_3 , dobijemo zeleni MANGANAT ion, MnO_4^{2-} :

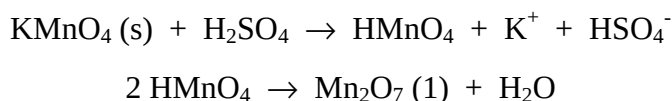


Ako otopinu nastalog manganata zakiselimo, boja otopine se mijenja od zelene u ljubičastu jer dolazi do taloženja smeđe crnog $\text{MnO}_2 (\text{s})$:

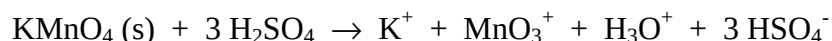


PERMANGANATNA KISELINA, HMnO_4 , poznata je samo u vodenoj otopini dok je Mn_2O_7 dobiven u slobodnom stanju.

Ako se čvrsti kalijev permanganat doda konc. sumpornoj kiselini i smjesa hladi na 253 K, dobiva se maslinasto zeleni MANGANOV(VII) OKSID, Mn_2O_7 :

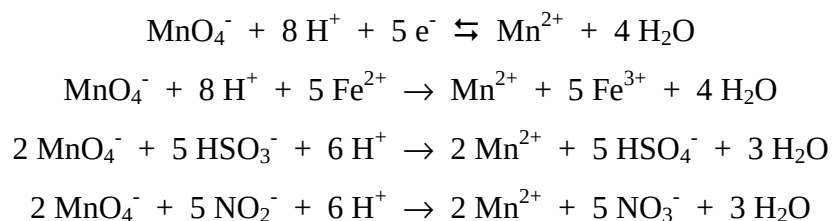


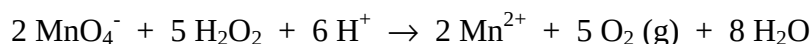
Dodatkom manjih količina kalijeva permanganata koncentriranoj sumpornoj kiselini, bez hlađenja, dobiva se zelena otopina za koju se vjeruje da sadrži MnO_3^+ ion:



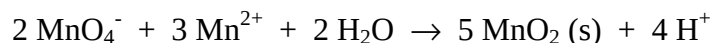
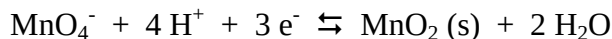
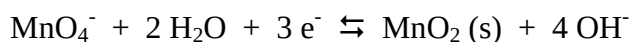
PERMANGANATI su vrlo jaka oksidacijska sredstva i u razrijeđenim otopinama.

U kiselim otopinama permanganat ion, MnO_4^- , reducira se do Mn^{2+} iona:

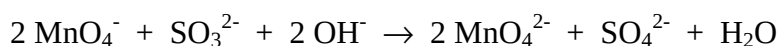
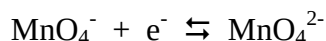




U neutralnim i slabo lužnatim otopinama redukcija permanganata iona ide do MnO_2 :



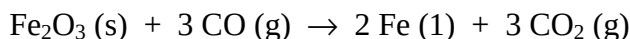
U jako lužnatim otopinama permanganat ion reducira se samo do manganata:



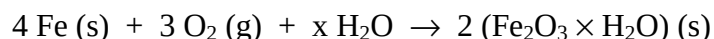
U prisutnosti Ba^{2+} iona redoks-ravnoteža: $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ pomiče se udesno jer nastaje netopljivi barijev manganat, pa je permanganat ion u jako lužnatom mediju u prisutnosti Ba^{2+} iona također jako oksidacijsko sredstvo.

ŽELJEZO

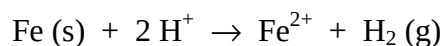
Željezo se dobiva iz njegovih oksida redukcijom ugljikovim(II) oksidom na visokoj temperaturi (oko 1773 K):



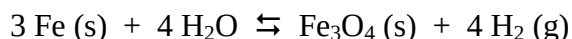
Kompaktno željezo ne mijenja se na zraku i u vodi koja sadrži zrak i ugljikov(IV) oksid. Ova stabilnost proizlazi iz stvaranja na površini metala kompaktnog oksidnog zaštitnog sloja. Na ovaj način možemo objasniti zašto željezo ne nagriza niti koncentrirana sumporna, niti koncentrirana dušična kiselina (pasivitet). Međutim, na vlažnom zraku ili u vodi koja sadrži O_2 željezo se prevlači hidratom željeznog(III) oksida (rđa).



Željezo se otapa u neoksidirajućim kiselinama, kao u HCl ili u razrijeđenoj sumpornoj kiselini pri čemu se razvija vodik:

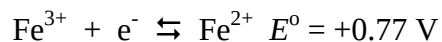


Također željezo reagira i s vodom u povratnoj reakciji iznad 773 K:



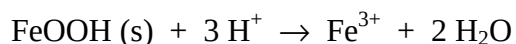
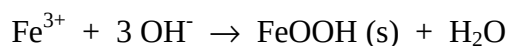
Spojevi željeza imaju stupanj oksidacije +2 i +3. U nižim stupnjevima oksidacije željezo ima više izražena bazna svojstva, dok su kod višeg stupnja oksidacije ta svojstva slabije izražena i zbog toga je razumljivo zašto Fe^{3+} ion za razliku od Fe^{2+} iona ne daje sol sa slabim kiselinama

(kao H_2CO_3). Spojevi Fe^{3+} iona također jače hidroliziraju od spojeva Fe^{2+} iona. Spojevi stupnja oksidacije željeza +2 djeluju kao redukcijska sredstva, a spojevi željeza +3 kao oksidacijska sredstva:



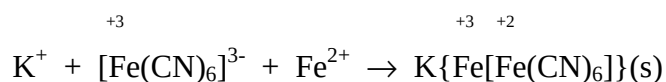
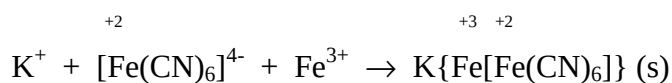
Ako na otopine koje sadrže željezov(II) ion djelujemo lužinama (ali samo u odsutnosti zraka) taloži se bijeli pahuljičasti talog ŽELJEZOVA(II) HIDROKSIDA, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, koji se na zraku vrlo lako oksidira putem zelenog u crvenosmeđi željezov(III) oksidhidroksid, FeOOH . Ako otopini koja sadrži Fe^{2+} ion dodajemo amonijev sulfid, izdvaja se zeleno crni talog ŽELJEZOVA(II) SULFIDA, FeS . Lako se otapa u kiselinama, a na vlažnom se zraku oksidira u FeOOH i elementarni sumpor.

Ako otopini koja sadrži željezov(III) ion dodamo lužinu, taloži se crveno-smeđi, koloidni željezov(III) oksidhidroksid, koji se otapa u kiselinama:



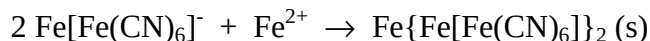
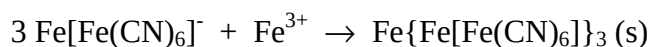
Vodena otopina HEKSACIJANOFERAT(II) iona i HEKSACIJANOFERAT(III) iona služe kao vrlo osjetljivi reagensi za dokazivanje Fe^{3+} i Fe^{2+} iona. Zanimljivo je da u oba slučaja nastaje tamno modra koloidna otopina ili talog potpuno istog sastava i strukture.

Tu koloidnu otopinu, odnosno talog, dobivamo miješanjem vodene otopine heksacijanoferrat(II) iona i vodene otopine koja sadrži Fe^{3+} ion ili miješanjem vodene otopine heksacijanoferrat(III) iona i vodene otopine koja sadrži Fe^{2+} iona u takvom omjeru da je kompleksni ion u malom suvišku:



Nastajanje spojeva ISTOG SASTAVA objašnjava se na taj način da kod druge reakcije kompleksni ion oksidira Fe^{2+} na Fe^{3+} , pa imamo iste uvjete kao i kod prve reakcije. Zbog toga se oba taloga nazivaju "topljivo BERLINSKO MODRILO". Racionalno ime ovog spoja bilo bi KALIJEV ŽELJEZOV(III) HEKSACIJANFERAT(II). Zbog praktičnosti danas je uobičajeno da se kompleksni ion $[\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]]^-$ naziva BERLINAT ion, pa bi onda spoju $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ pripadalo ime KALIJEV BERLINAT. Osim alkalijskih poznati su i berlinati

drugih metala osobito željeza(III) i željeza(II), koji nastaju kao talozi modre boje kada u gornjim reakcijama dodamo višak Fe^{3+} , odnosno Fe^{2+} iona:



ŽELJEZOV(III) BERLINAT POZNAT JE POD NAZIVOM NETOPLJIVO BERLINSKO MODRILO, A ŽELJEZOV(II) BERLINAT KAO NETOPLJIVO TURNBULLOVO MODRILO.

5.13.1 Eksperiment 1. Željezo u kiselinama.

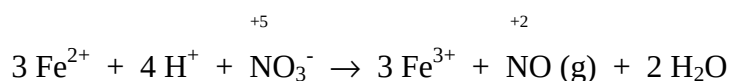
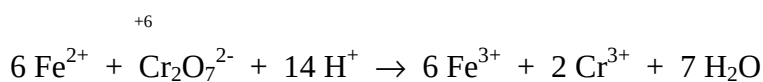
Ispitajte kako se željezo ponaša prema razrijeđenoj HCl ili H_2SO_4 ! Napišite jednadžbu reakcije!

5.13.2 Eksperiment 2. Redukcijsko djelovanje Fe^{2+} iona

Redukcijsko djelovanje Fe^{2+} iona

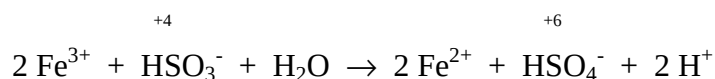
a) Otopini FeSO_4 dodajte razrijeđenu otopinu H_2SO_4 i otopinu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

b) Otopini FeSO_4 dodajte razrijeđenu otopinu H_2SO_4 i konc. HNO_3 te zagrijavajte do vrenja.

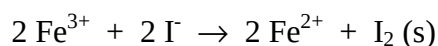


5.13.3 Eksperiment 3. Oksidacijsko djelovanje Fe^{3+} iona

a) Otopini FeCl_3 dodajte otopinu natrijeva sulfita i zagrijavajte:



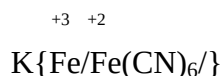
b) Otopini FeCl_3 dodajte otopinu KI . Objasnite promjenu boje.



5.13.4 Eksperiment 4. Berlinsko modriilo - dokazivanje željeza

U jednu epruvetu stavite otopinu kalijeva heksacijanoferata(II) i dodajte otopinu FeCl_3 u odnosu molova 1:1. U drugu epruvetu dodajte otopinu kalijeva heksacijanoferata(III) i dodajte

otopinu FeSO_4 , također u odnosu molova 1:1. U oba slučaja nastaje isto koloidno otopljeno "topljivo berlinsko modriilo"

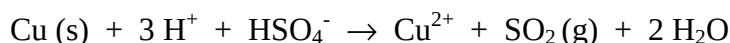
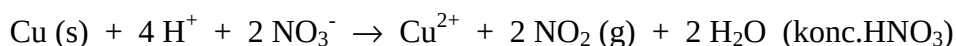
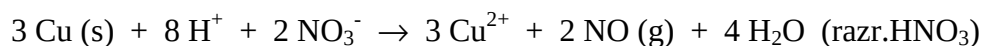


Sada u prvu epruvetu dodajte višak otopine FeCl_3 a u drugu višak otopine FeSO_4 . Nastaju modri talozi netopljivog "berlinskog modrila" odnosno Turnbull-ovo modriilo.

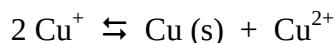
Napišite sve kemijske reakcije koje prikazuju nastanak spomenutih "modrila"!

BAKAR

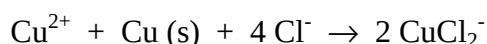
Dobiva se iz sulfidnih i oksidnih ruda. Kako bakar ima pozitivan standardni redoks-potencijal ne otapa se u kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje. Otapa se u razrijeđenoj i koncentriranoj HNO_3 i vrućoj H_2SO_4 :



Bakar u svojim spojevima ima stupnjeve oksidacije +1 i +2. Stabilniji su spojevi bakra(II), a i lakše ih je dobiti. Ako Cu^+ stavimo u vodu on se disproporcionira:



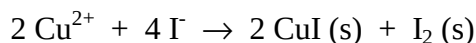
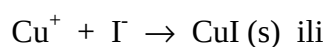
BAKROV(I) KLORID možemo dobiti ako kuhamo otopinu Cu^{2+} iona i metalni bakar u koncentriranoj HCl :



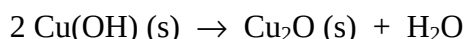
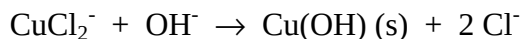
Kuhati treba dok otopina ne postane bezbojna i bistra!

Bakrov(I) klorid na vlažnom zraku nije postojan i lako se oksidira u bazični bakrov(II) klorid, Cu(OH)Cl .

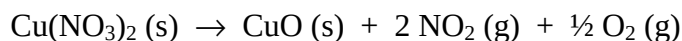
BAKROV(I) JODID nastaje, u smjesi s jodom, ako pomiješamo otopine CuSO_4 i KI . Jodid ion reducira Cu^{2+} u Cu^+ , a ovaj s jodid ionom pravi teško topljivi bijeli CuI :



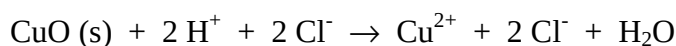
Ova se reakcija upotrebljava za kvantitativno određivanje bakra, tako da se oslobođeni jod titrira otopinom natrijeva tiosulfata. Ako na kompleksnu kiselinu $\text{H}(\text{CuCl}_2)$ djelujemo s nekom lužinom dobijemo BAKROV(I) HIDROKSID, koji zagrijavanjem gubi vodu i prelazi u crveni bakrov(I) oksid, Cu_2O :



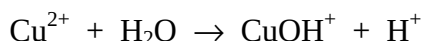
BAKROV(II) OKSID, CuO , može se dobiti zagrijavanjem nitrata ili hidroksida:



Bakov(II) oksid otapanjem u kiselinama daje odgovarajuće soli bakra (jer ima bazna svojstva):

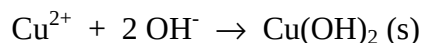


Cu^{2+} hidrolizira u vodi, ali vrlo malo:



Srednje koncentrirana otopina pokazuje zelenu boju hidrata $\text{CuCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$.

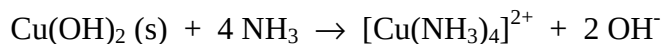
Ako otopinama koje sadrže Cu^{2+} ion dodamo lužine izlučuje se voluminozni svjetlo modri talog BAKROVA(II) HIDROKSIDA, koji je amfoteran i ima daleko jače izražena bazna svojstva:



Lako se otapa u kiselinama, a teško u višku lužine:



Otapa se i u amonijaku jer stvara kompleks:



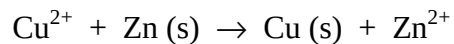
Kompleks se razara ili zagrijavanjem ili dodatkom kiseline:



Iz otopine bakrovih(II) spojeva neće se taložiti bakrov(II) hidroksid, ako im dodajemo alkalijske lužine u prisutnosti kalijeva natrijeva tartarata, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Naprotiv, u tom slučaju nastaje tamno modra otopina u kojoj se nalazi tartaratni kompleks bakra(II). Ovakve lužnate otopine bakrovih(II) spojeva služe pod imenom "FEHLINGOVA OTOPINA" za dokazivanje spojeva s redukcijskim djelovanjem (određivanje šećera u krvi i urinu).

5.13.5 Eksperiment 1. Bakar i cink

U epruvetu ulijte otopinu CuSO_4 i ubacite komadić cinka. Začepite epruvetu i pažljivo protresite. Promatrajte promjenu boje otopine:



5.13.6 Eksperiment 2. Bakrov(II) hidroksid

Otopini CuSO_4 dodajte otopinu NaOH . Izlučuje se želatinozni plavi talog Cu(OH)_2 . Smjesu protresite i podijelite u dvije epruvete. U jednu dodajte višak lužine (konc.) i kada se sadržaj ove epruvete slegne uočljiva je tamno modra boja nastalog Cu(OH)_3^- . Drugu epruvetu zagrijte da sadržaj provrije. Talog postepeno tamni zbog stvaranja bakrova(II) oksida:

