ASTRID GOJMERAC IVŠIĆ

PRAKTIKUM ANALITIČKE KEMIJE I

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

OSNOVNI POJMOVI

Konstanta topljivosti K_{sol}

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

$$\underset{\text{čvrsta faza}}{B_mA_n\,(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{zasićena otopina}}{mB^{n+}_{(aq)} + nA^{m-}_{(aq)}}$$

Primjenom zakona o djelovanju masa može se konstantu otapnja soli B_mA_n napisati

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

Budući da kristali u svoju strukturu "nerado" primaju primjese te su redovito čisti $x\left(B_mA_n\right) = 1$, pa slijedi

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

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

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

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

Ionski produkt je konstantan samo za otopine slabo topljivih elektrolita, ali ne i za djelomično ili dobro topljive soli kao što su NaCl ili KNO_3 jer pri visokim konmcentracijama ionska međudjelovanja postaju značajna. Visoke koncentracije iona koji nisu uključeni u ravnotežu između otopine i čvrste tvari povećavaju topljivost slabo topljive tvari, pa ionski produkt ima konstantnu vrijednost samo u otopinama koje sadrže vrlo malu koncentraciju iona. Ipak, pravilo produkta topljivosti je vrlo koristan alat za izračunavanje koncentracije iona slabo topljivih elektrolita u zasićenim otopinama, koncentracije reagensa potrebne za potpuno taloženje analita, te uvjeta u kojima je moguće stvaranje taloga.

Amfoternost

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

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

$$Al(OH)_3 + 3\ H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 3\ H_2O \quad \text{(reakcija baze)}$$

Kada se aluminijev hidroksid otapa u bazi, OH^--ioni i molekule vode vežu se na aluminijev ion stvarajući kompleksni ion $[Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$. U ovom slučaju aluminijev hidroksid uklanja suvišak slobodnih OH^--iona iz otopine te ga se može smatrati kiselinom.

$$Al(OH)_3 + OH^- + 2\ H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_2(OH)_4]^- \quad \text{(reakcija kiseline)}$$

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

Puferi

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

Slaba kiselina – djelomična disocijacija	Sol slabe kiseline – potpuna disocijacija
$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$	$MA \rightarrow M^+ + A^-$

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

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

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

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

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

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

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

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

Ako u otopinu pufera dodamo jaku bazu, OH^--ion će reagirati s HA ($HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$) čime će se povećati koncentracija aniona dok će se koncentracija nedisocirane kiseline smanjiti.

Ako se koncentracije puferskih sastojaka neznatno razlikuju, dodatkom male količine kiseline ili baze koje uzrokuju malu promjenu koncentracije δc koncentracije puferskih sastojaka se bitno ne mijenjaju, što rezultira neznatnom promjenom pH vrijednosti.

$$\left[\mathrm{H^+}\right] = K_\mathrm{a}\frac{c_a + \delta c}{c_s - \delta c} \qquad ili \qquad \left[\mathrm{H^+}\right] = K_\mathrm{a}\frac{c_a - \delta c}{c_s + \delta c}$$

dodatak kiseline dodatak baze

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

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

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

uvrštavanjem ovih vrijednosti u jednadžbu $\left[\mathrm{H^+}\right] = K_\mathrm{a}\dfrac{\left[\mathrm{HA}\right]}{\left[\mathrm{A^-}\right]_a + \left[\mathrm{A^-}\right]_s} \approx K_\mathrm{a}\dfrac{c_a}{c_s}$

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

iz čega slijedi

$$\mathrm{pH} = -\log K_\mathrm{a} - \log(\mathrm{a}-\mathrm{b}) + \log \mathrm{b}$$

deriviranjem ove jednadžbe dobijemo

$$\frac{\mathrm{dpH}}{\mathrm{db}} = \frac{1}{\mathrm{a}-\mathrm{b}} + \frac{1}{\mathrm{b}} = \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{b}(\mathrm{a}-\mathrm{b})}$$

Za najmanju vrijednost $\dfrac{\mathrm{dpH}}{\mathrm{db}}$ (kada je pufer najefikasniji) druga derivacija mora biti 0

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

Ovo ukazuje da pufer ima maksimalni kapacitet kada je $c_\mathrm{a} = c_\mathrm{s}$. Također je vidljivo da za pripremu pufera maksimalnog kapaciteta treba odabrati slabu kiselinu ili slabu bazu čiji pK_a odnosno pK_b odgovara pH odnosno pOH puferske otopine koju želimo prirediti.

Utjecaj kiselosti na disocijaciju slabe kiseline

H_2S je slaba dvoprotonska kiselina koja disocira u dva stupnja. Analitička koncentracija $c(H_2S)$ jednaka je zbroju ravnotežnih koncentracija aniona i nedisocirane molekule

$$c_{H_2S} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HS^-]}{[H_2S]} = 1\times10^{-7} \qquad K_2 = \frac{[H^+]\,[S^{2-}]}{[HS^-]} = 1\times10^{-19}$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$[H_2S] = \frac{[H^+]\,[HS^-]}{K_1} \qquad \leftarrow \qquad [HS^-] = \frac{[H^+]\,[S^{2-}]}{K_2}$$

$$\downarrow$$

$$[H_2S] = \frac{[H^+]^2\,[S^{2-}]}{K_1K_2}$$

$$c(H_2S) = \frac{[H^+]^2\,[S^{2-}]}{K_1K_2} + \frac{[H^+]\,[S^{2-}]}{K_2} + [S^{2-}] \;\Big|\times K_1K_2$$

$$\downarrow$$

$$K_1K_2c(H_2S) = [H^+]^2[S^{2-}] + K_1[H^+][S^{2-}] + K_1K_2[S^{2-}]$$

$$\downarrow$$

$$[S^{2-}] = \frac{K_1K_2c(H_2S)}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \approx \frac{K_1K_2c(H_2S)}{[H^+]^2}$$

Budući da je H_2S slaba kiselina ravnoteža je pomaknuta u lijevo, a pH zasićene otopine H_2S u vodi (koja ima koncentraciju 0,1 mol dm^{-3}) je 4. Dodatak H^+-iona u otopinu H_2S, smanjuje disocijaciju H_2S čime se smanjuje i koncentracija sulfidnih iona. S druge strane, povećanje pH dodatkom OH^-- iona potiče disocijaciju čime se povećava koncentracija sulfidnih iona. Prema tome koncentracija sulfidnih iona ovisi o kiselosti odnosno o pH otopine.

Nastajanje i stabilnost kompleksnih iona

Cu^{2+}	+	$4\ NH_3$	$\rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$
centralni ion		ligandi	kompleks

$$K_s = \frac{\left[\mathrm{Cu(NH_3)_4^{2+}}\right]}{\left[\mathrm{Cu^{2+}}\right]\left[\mathrm{NH_3}\right]^4} = 1,07\times10^{12}$$

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

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

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4\ NH_3$$

$$K_{nest.} = \frac{\left[\mathrm{Cu^{2+}}\right]\left[\mathrm{NH_3}\right]^4}{\left[\mathrm{Cu(NH_3)_4^{2+}}\right]} = \frac{1}{K_s} = \frac{1}{1,07\times10^{12}} = 9,33\times10^{-13}$$

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

ODJELJIVANJE POJEDINAČNIH IONA

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

Selektivno otapanje

Otapanje samo dijela taloga koji sadrži skupinu iona. Odjeljivanje olova od žive(I) i srebra tijekom analize kationa I analitičke skupine je dobar primjer za selektivno otapanje. Topljivost $PbCl_2$ u vrućoj vodi je oko tri puta veća od topljivosti u hladnoj. Topljivost srebrova klorida i živina(I) klorida se bitno ne razlikuje u hladnoj i toploj vodi. Stoga se $PbCl_2$ selektivno otapa u vrućoj vodi i tako odijeljuje iz smjese klorida I analitičke skupine. Sulfidi kationa IV analitičke skupine mogu se odijeliti u dvije podskupine. Dodatkom razrijeđene HCl otapaju se MnS i ZnS te prelaze u otopinu u obliku Mn^{2+} i Zn^{2+} iona. NiS i CoS se ne talože iz kiselih otopina, ali nakon taloženja iz bazične otopine početni α kristalni oblik prelazi u β kristalnu modifikaciju koja je netopljiva u razrijeđenoj HCl, pa nikal i kobalt ostaju u talogu.

Otapanje sa selektivnim taloženjem

Potpuno otapanje taloga koji sadrži skupinu iona, a zatim selektivno taloženje jednog od prisutnih. Dokazivanje barija u V analitičkoj skupini je dobar primjer za otapanje sa selektivnim taloženjem. Kationi V analitičke skupine talože se kao karbonati koji se dobro otapaju u octenoj kiselini. Barijev kromat ($K_{sol} = 2\times10^{-10}$) je manje topljiv od stroncijeva kromata ($K_{sol} = 3,6\times10^{-5}$) i kalcijeva kromata koji je vrlo topljiv, pa se iz dobivene otopine dodatkom kromatnog iona može istaložiti kao $BaCrO_4$. Problem kod ovog odjeljivanja je kontrola koncentracije kromata koja mora biti dovoljna da se barij kvantitativno istaloži, a da

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

$$\left[Ba^{2+}\right]\times\left[CrO_4^{2-}\right]=2\times10^{-10} \quad \rightarrow \quad \left[CrO_4^{2-}\right]=\frac{2\times10^{-10}}{\left[Ba^{2+}\right]}=\frac{2\times10^{-10}}{1\times10^{-4}}=2\times10^{-6}\,\text{mol dm}^{-3}$$

Koncentracija kromata koja može biti prisutna u otopini, a da ne dođe do taloženja stroncijeva kromata iz otopine koja sadrži 0,1 mol dm^{-3} stroncija može se izračunati iz K_{sol} za $SrCrO_4$.

$$\left[Sr^{2+}\right]\times\left[CrO_4^{2-}\right]=3,6\times10^{-5} \qquad \left[CrO_4^{2-}\right]=\frac{3,6\times10^{-5}}{\left[Sr^{2+}\right]}=\frac{3,6\times10^{-5}}{1\times10^{-1}}=4\times10^{-4}$$

Dakle, ako koncentraciju kromata održavamo između 2×10^{-6} mol dm^{-3} i 4×10^{-4} mol dm^{-3}, $BaCrO_4$ će se gotovo potpuno istaložiti, a da ne dođe do taloženja $SrCrO_4$.

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

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

<u>Otapanje sa stvaranjem kompleksa</u>

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

Odjeljivanje kationa II.b analitičke skupine je primjer otapanja sa stvaranjem kompleksa. Arsen, antimon i kositar se mogu odijeliti od žive(II), bizmuta, olova, bakra i kadmija budući da reagiraju s S_2^{2-} ionima pri čemu nastaju tio-anioni AsS_4^{3-}, SbS_4^{3-} i SnS_3^{2-} dok kationi II.a analitičke skupine ne grade tio-komplekse.

TALOŽNI REAGENSI ZA KVALITATIVNU KEMIJSKU ANALIZU

TALOŽENJE S HCl

Dodatkom klorovodične kiseline 0,1 mol dm^{-3} talože se bijeli teško topljivi kloridi AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ i TlCl. $PbCl_2$ i TlCl su topljivi u vrućoj vodi. AgCl se otapa u amonijaku gradeći amino-kompleks dok Hg_2Cl_2 dodatkom amonijaka disproporcionira:

$$Hg_2Cl_2 + 2\ NH_3 \rightleftharpoons HgNH_2Cl + Hg + NH_4Cl$$

TALOŽENJE SULFATA

Dodatkom sumporne kiseline (u volumnom omjeru kiselina/voda=1:3) nastaju teško topljivi talozi Pb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+} i Ra^{2+} iona, dok se Ca^{2+} ion taloži u obliku sulfata samo iz koncentriranih otopina uz dodatak etanola. $PbSO_4$ je topljiv u amonijevom acetatu, amonijevom tartaratu i u NaOH.

Dodatkom $CaSO_4$ talože se Ba i Sr, ali naravno ne i Ca.

TALOŽENJE AMONIJEVIM OKSALATOM

Dodatkom amonijeva oksalata taloži se niz iona djelomično u obliku oksalata, bazičnih soli ili hidroksida. Ovaj reagens ima analitičko značenje samo za zemnoalkalijske metale koji se talože: BaC_2O_4 (dobro topljiv u octenoj kiselini), CaC_2O_4 (slabo topljiv u octenoj kiselini) i SrC_2O_4 (netopljiv u octenoj kiselini). Oksalati ovih metala su netopljivi u vodi, a otapaju se dodatkom suviška oksalata jer grade relativno stabilne oksalatne komplekse.

TALOŽENJE SULFIDA U KISELOJ OTOPINI

Oblik taložnog reagensa

1. reakcijom FeS i H^+ iz Kippovog aparata
2. štapići koji zagrijavanjem oslobađaju H_2S (zajedno rastopljeni parafin + S + SiO_2)
3. H_2S-voda (zasićena otopina koncentracije 0,1 mol dm^{-3})
4. H_2S-aceton (smanjenje kiselosti)
5. H_2S plin iz plinske boce
6. tvari koje oslobađaju H_2S (tioacetamid uz zagrijavanje) – homogeno taloženje

$$CH_3CSNH_2 + 2H_2O \rightleftharpoons CH_3COONH_4 + H_2S$$

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

H_2S je vrlo važan reagens za kvalitativnu analizu, a osnovni nedostaci su neugodan miris i otrovnost.

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

Niz sulfida s padajućom topljivosti

MnS>FeS>ZnS>NiS>CoS>PbS>CdS>Bi_2S_3>CuS>Ag_2S>HgS
Iz ovog niza je vidljivo da se svi ioni desno od Mn talože sa sulfidnim ionima.

Boja sulfida	Kation
crna …. smeđa	Ag^+; Pb^{2+}; Hg^{2+}; Hg_2^{2+}; Cu^{2+}; Bi^{3+}; Sn^{2+} (Tl^+; Pd^{2+}; Au^{3+}; Pt^{4+}; Ir^{3+})
crvenonarančasta	Sb^{3+}; Sb^{5+}
žuta	Cd^{2+}; As^{3+}; As^{5+}; Sn^{4+}
bijela	Zn^{2+} (samo iz vrlo slabo kiselih otopina) Ge^{4+} (samo iz jako kiselih otopina)

As_2S_3; As_2S_5; Sb_2S_3; SnS_2, Ir_2S_3; Au_2S_3, a djelomično i sulfidi Pt i Cu otapaju se u suvišku sulfidnih iona. Otapanje je rezultat nastajanja kompleksnih tio aniona koji su stablini samo u lužnatoj sredini. Zakiseljavanjem otopine koja sadrži kompleksni tio anion dolazi do razgradnje kompleksa i ponovnog taloženja sulfida.

$$As_2S_3 + 3\,S^{2-} \rightleftharpoons 2\,AsS_3^{3-} \qquad As_2S_5 + 3S^{2-} \rightleftharpoons 2\,AsS_4^{3-}$$

$$2\,AsS_3^{3-} + 6\,H^+ \rightleftharpoons As_2S_3 + 3\,H_2S \qquad 2\,AsS_4^{3-} + 6\,H^+ \rightleftharpoons As_2S_5 + 3\,H_2S$$

Za razliku od SnS_2, za otapanje SnS potrebno je upotrijebiti polisulfidni ion S_x^{2-} (x = 2…9) koji je oksidans.

$$SnS + S_2^{2-} \rightleftharpoons SnS_3^{2-} \qquad \{SnS - 2\,e^- + 2S^{2-} \rightleftharpoons SnS_3^{2-};\ S_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S^{2-}\}$$

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

Otapanje u polisulfidu	Taloženje zakiseljavanjem
$\mathbf{Me_2S_3 + 3S_2^{2-} \rightleftharpoons 2MeS_4^{3-} + S}$ $Me_2S_3 + 5S^{2-} - 4e^- \rightleftharpoons 2MeS_4^{3-}$ $S_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S^{2-};\ S_2^{2-} \rightleftharpoons S^{2-} + S$	$\mathbf{2MeS_4^{3-} + 6H^+ \rightleftharpoons Me_2S_5 + 3H_2S}$

TALOŽENJE SULFIDA U LUŽNATOJ OTOPINI

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

Boja sulfida	Kation
crna	Co^{2+}; Ni^{2+}; Fe^{2+}; Fe^{3+}
smeđa	UO_2^{2+}
bijela	Zn^{2+} (taloži se i iz vrlo slabo kiselih otopina)
ružičasta	Mn^{2+}

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

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

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

Za taloženje se također može upotrijebiti otopina natrijeva sulfida. U tom slučaju dolazi do gotovo istih reakcija kao i s amonijevim sulfidom, no ipak postoji razlika. Budući da je NaOH jača baza od NH_3, otopina natrijeva sulfida sadrži višu koncentraciju sulfidnih iona, a također i hidroksidnih iona. Be i Al talože hidrokside kao i s amonijevim sulfidom, ali zbog više koncentracije OH^- iona se ponovo otapaju.

TALOŽENJE HIDROKSIDA JAKOM BAZOM

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

Boja hidroksida	Kation
bijela	Pb^{2+}; Bi^{3+}; Cd^{2+}; Sb^{3+}; Sb^{5+}; Sn^{2+}; Sn^{4+}; Zn^{2+}; Mn^{2+}; Fe^{2+}; Mg^{2+}; Ca^{2+}; Sr^{2+}; Ba^{2+}; (Be^{2+}; Th^{4+}; Zr^{4+}; Ce^{3+}; Ti^{4+}; Sc^{3+}; Y^{3+}; rijetke zemlje) $Mn(OH)_2$ se oksidira s kisikom iz zraka i prelazi u smeđi $MnO(OH)_2$
smeđa	Ag^+; Fe^{3+}; Co^{3+}; (Ti^{3+}; Tl^{3+}; Pd^{2+}; Pt^{4+})
žuta	Hg^{2+}; (Cu^+; Au^{3+}; Ce^{4+})
crna	Hg_2^{2+} (disproporcionira $Hg_2O \rightleftharpoons HgO + Hg$)
plava	Cu^{2+}; Co^{2+}
ružičasta	Co^{2+} (u početku plava kasnije ružičasta)
zelena	Ni^{2+}; Cr^{3+}

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

$MeO \cdot xH_2O$, $Me_2O_3 \cdot H_2O$ {npr. $HgO \cdot H_2O$}. Ponekad dolazi do taloženja bazičnih soli $Me(OH)_2Cl$, MeOCl {npr. SbOCl, BiOCl, BiO(OH)}.

Plemeniti metali grade hidrokside koji se vrlo lako dehidratiziraju u odgovarajući oksid {npr. $2AgOH \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O$; $Hg(OH)_2 \rightleftharpoons HgO + H_2O$}. U nekim slučajevima dolazi do disproporcioniranja {npr. $Hg_2^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Hg_2O + H_2O$; $Hg_2O \rightleftharpoons HgO + Hg$}.

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

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

TALOŽENJE AMONIJAKOM

Vodena otopina amonijaka reagira kao otopina alkalijskih hidroksida i obično se smatra otopinom slabe baze amonijeva hidroksida, NH_4OH ($K_b = 1{,}8 \times 10^{-5}$). Dokaza o postojanju nedisociranog NH_4OH u vodenoj otopini nema pa se disocijacija amonijaka u vodi može prikazati

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{\left[NH_4^+\right] \times \left[OH^-\right]}{\left[NH_3\right]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

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

Osim kao izvor OH^- iona otopina amonijaka djeluje i kao kompleksirajuće sredstvo za veći broj kationa koji stvaraju amino komplekse. Hg gradi amido spoj $HgNH_2Cl$.

Amonijak dijeli katione na:

1) one koji se ne talože s NH_3
2) one koji se talože kao teško topljivi hidroksidi (kao i alkalijski hidroksidi)
3) one koji grade topljive amino spojeve tj. prvo se taloži odgovarajući hidroksid koji se zatim otapa u suvišku amonijaka – Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Zn^{2+} Cr^{3+} (u velikom suvišku)

Boja	Kompleksni ion
bezbojni	$[Ag(NH_3)_2]^+$; $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$; $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
plavoljubičasta	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
žuta	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$
crvena	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

TALOŽENJE NATRIJEVIM KARBONATOM

Svi kationi osim As^{3+} i As^{5+} te kationa alkalijskih metala (osim Li) talože se natrijevim karbonatom. Reakcija s Na_2CO_3 pokazuje da osim kationa alkalijskih metala otopina sadrži i druge ione metala.

Otopina Na_2CO_3 je izvor CO_3^{2-} i OH^- iona pa dolazi do taloženja karbonata, hidroksida, bazičnih soli i bazičnih oksida. $MgCO_3$ taloži se samo ako nisu prisutni amonijevi ioni. Svi karbonati su topljivi u mineralnim kiselinama.

Dodatkom suviška otopine Na_2CO_3 povećava se koncentracija

a) OH^- iona pri čemu se amfoterni hidroksidi djelomično otapaju

b) CO_3^{2-} iona pri čemu dolazi do otapanja taloga koji s karbonatom grade kompleksne ione Be^{2+}, Th^{4+}, UO_2^{2+} {$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$; $[Th(CO_3)_5]^{6-}$}.

TALOŽENJE AMONIJEVIM KARBONATOM

Amonijev karbonat taloži karbonate i hidrokside kao i natrijev karbonat. Dodatkom suviška otopine $(NH_4)_2CO_3$ ne dolazi do otapanja amfoternih hidroksida. Budući da je amonijak slaba baza otopina amonijeva karbonata ne osigurava dovoljno visoku koncentraciju OH^--iona za otapanje amfoternih hidroksida.

a) Otapaju se talozi iona koji grade komplekse s karbonatom (Be^{2+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}).
b) Djelomično se otapaju talozi iona koji grade amino komplekse.
c)

TALOŽENJE ALKALIJSKIM FOSFATIMA {$c(Na_2HPO_4) = 0{,}1$ mol dm^{-3}}

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

Boja	Talog
žuta	Ag_3PO_4; $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$; $FePO_4$
plavozelena	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$; $CrPO_4$
plavoljubičasta	$Co_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$
bijela	$PbHPO_4$; $Pb_3(PO_4)_2$; $Bi_3(PO_4)_2$; Hg_3PO_4; $Hg_3(PO_4)_2$; $Cd_3(PO_4)_2$; $Mn_3(PO_4)_2$; $Zn_3(PO_4)_2$; $Fe_3(PO_4)_2$; $AlPO_4$; $Be_3(PO_4)_2$; $Th_3(PO_4)_4$; $Zr_3(PO_4)_4$; $Ti_3(PO_4)_4$; $Mg_3(PO_4)_2$; $Ba_3(PO_4)_2$; $Sr_3(PO_4)_2$; $Ca_3(PO_4)_2$; Li_3PO_4; rijetke zemlje

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

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

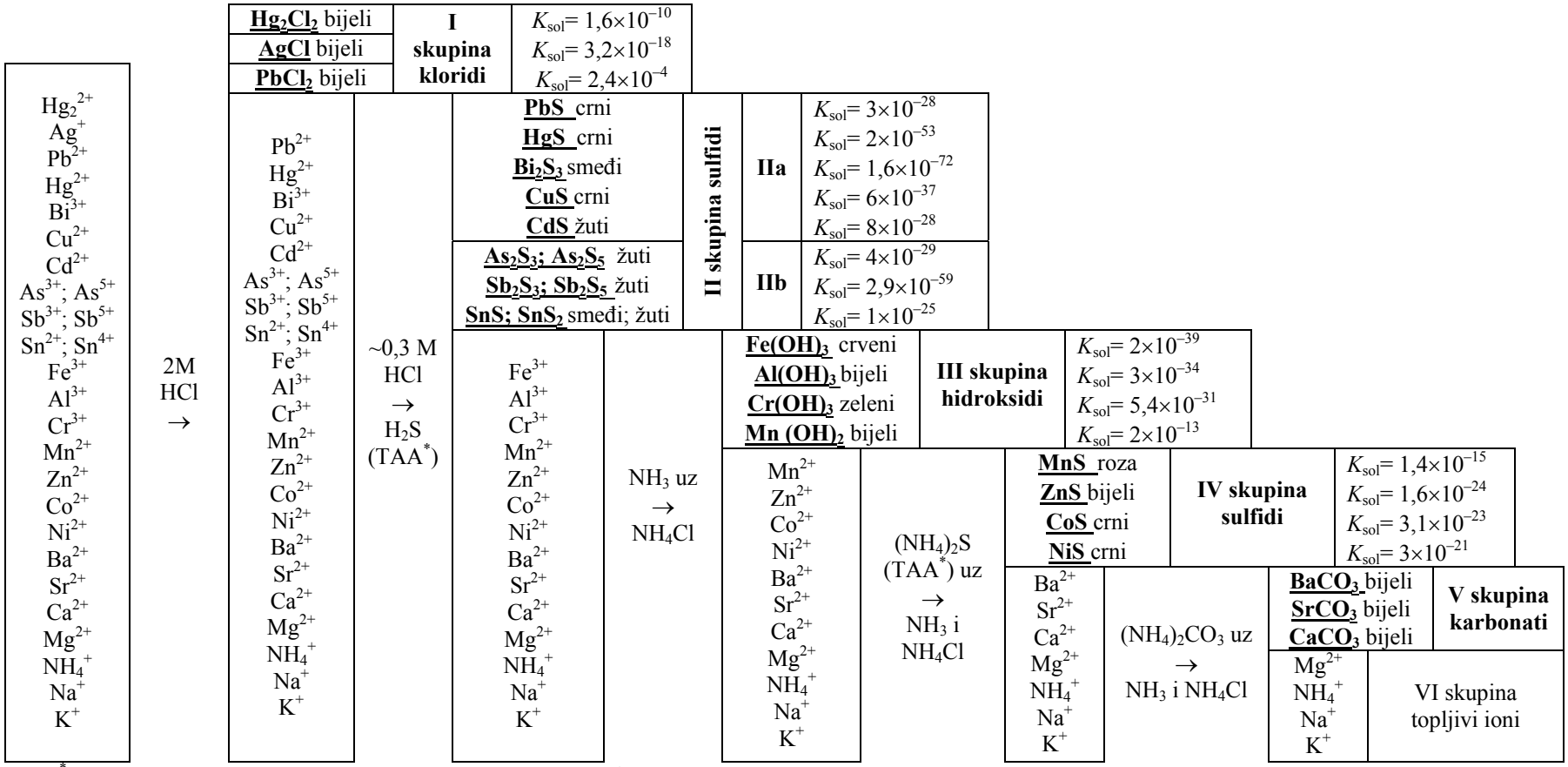
Također se razlikuju fosfati netopljivi u razrijeđenoj octenoj kiselini, u HCl koncentracije 0,1 mol dm^{-3}, u HNO_3 koncentracije 0,2 mol dm^{-3} (Bi, Zr), a cirkonijev fosfat je netopljiv čak i u HNO_3 koncentracije 10 mol dm^{-3}. U slabo kiselim otopinama mogu se otopiti Fe(III) i Al(III) fosfati zbog stvaranja fosfatnih kompleksa $M(PO_4)_2^{3-}$.

TALOŽENJE KALIJEVIM KROMATOM

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

Boja	Talog
crvena	Ag_2CrO_4; Hg_2CrO_4
crvenosmeđa	$HgCrO_4$
žuta	$PbCrO_4$; $BaCrO_4$ (u prisutnosti octene kiseline) $CaCrO_4$ (samo u neutralnim otopinama) $CuCrO_4$; $CdCrO_4$; $Bi_2(CrO_4)_3$; $CoCrO_4$; $ZnCrO_4$ (bez analitičkog značaja)

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



* TAA tioacetamid uz zagrijavanje $CH_3CSNH_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons CH_3COONH_4 + \mathbf{H_2S}$

TABLICA 2. PRODUKTI REAKCIJA KATIONA S AMONIJEVOM I NATRIJEVOM LUŽINOM

Analitička skupina	NH_3 ekvivalentna količina	NH_3 suvišak	NaOH ekvivalentna količina	NaOH suvišak
I.	$Pb(OH)_2$ bijeli	$Pb(OH)_2$ bijeli	$Pb(OH)_2$ bijeli	PbO_2^{2-} bezbojna ot.
	$Hg + HgNH_2NO_3$ crni (bijeli)	$Hg + HgNH_2NO_3$ crni (bijeli)	Hg_2O crni	Hg_2O crni
	$AgOH \rightarrow Ag_2O$ bijeli $\rightarrow$ smeđi	$Ag(NH_3)_2^+$ bezbojna ot.	$AgOH \rightarrow Ag_2O$ bijeli $\rightarrow$ smeđi	Ag_2O smeđi
II.a	$HgNH_2Cl$ bijeli	$HgNH_2Cl$ bijeli	HgO žuti	HgO žuti
	$Pb(OH)_2$ bijeli	$Pb(OH)_2$ bijeli	$Pb(OH)_2$ bijeli	PbO_2^{2-} bezbojna ot.
	$Bi(OH)_3$ bijeli	$Bi(OH)_3$ bijeli	$Bi(OH)_3$ bijeli	$Bi(OH)_3$ bijeli
	$Cu(OH)_2$ plavi	$Cu(NH_3)_4^{2+}$ plava ot.	$Cu(OH)_2$ plavi	$Cu(OH)_2$ plavi
	$Cd(OH)_2$ bijeli	$Cd(NH_3)_4^{2+}$ bezbojna ot.	$Cd(OH)_2$ bijeli	$Cd(OH)_2$ bijeli
II.b	$Sb(OH)_3$ bijeli	$Sb(OH)_3$ bijeli	$Sb(OH)_3$ bijeli	SbO_3^{3-} bezbojna ot.
	$Sn(OH)_2$ bijeli	$Sn(OH)_2$ bijeli	$Sn(OH)_2$ bijeli	SnO_2^{2-} bezbojna ot.
	$SnO(OH)_2$ bijeli	$SnO(OH)_2$ bijeli	$SnO(OH)_2$ bijeli	SnO_3^{2-} bezbojna ot.
III.	$Fe(OH)_3$ crvenosmeđi	$Fe(OH)_3$ crvenosmeđi	$Fe(OH)_3$ crvenosmeđi	$Fe(OH)_3$ crvenosmeđi
	$Cr(OH)_3$ zeleni žel. t.	$Cr(NH_3)_6^{3+}$ bezbojna ot.	$Cr(OH)_3$ zeleni žel. t.	CrO_2^- zelena ot.
	$Al(OH)_3$ bijeli žel. t.	$Al(OH)_3$ bijeli žel. t.	$Al(OH)_3$ bijeli žel. t.	AlO_2^- bezbojna ot.
IV.	$Co(OH)_2$ plavi, stajanjem prelazi u smeđi $Co(OH)_3$	$Co(NH_3)_6^{2+}$ i $Co(NH_3)_6^{3+}$ smeđe žuta ot., stajanjem prelazi u crvenu ot.	$Co(OH)_2$ plavi, stajanjem prelazi u smeđi $Co(OH)_3$	$Co(OH)_2$ plavi, stajanjem prelazi u smeđi $Co(OH)_3$
	$Ni(OH)_2$ zeleni	$Ni(NH_3)_6^{2+}$ plava ot.	$Ni(OH)_2$ zeleni	$Ni(OH)_2$ zeleni
	$Mn(OH)_2$ bijeli, stajanjem prelazi u smeđi MnO(OH)	$Mn(OH)_2$ bijeli, stajanjem prelazi u smeđi MnO(OH)	$Mn(OH)_2$ bijeli, stajanjem prelazi u smeđi MnO(OH)	$Mn(OH)_2$ bijeli, stajanjem prelazi u smeđi MnO(OH)
	$Zn(OH)_2$ bijeli	$Zn(NH_3)_4^{2+}$ bezbojna ot.	$Zn(OH)_2$ bijeli	ZnO_2^{2-} bezbojna ot.

TABLICA 3. KARAKTERISTIČNE REAKCIJE NEKIH KATIONA

Analitička skupina	Ion	Reagens	Produkt	Primjedba
I.	Pb^{2+}	K_2CrO_4	$PbCrO_4$	
	Hg_2^{2+}	NH_3	$Hg + HgNH_2NO_3$ crni (bijeli)	
	Ag^+	K_2CrO_4	Ag_2CrO_4 crvenosmeđi	
II.a	Hg^{2+}	$SnCl_2$	Hg_2Cl_2 bijeli	
	Bi^{3+}	Na_2SnO_2	Bi crni	
	Cu^{2+}	NH_3	$Cu(NH_3)_4^{2+}$ plava ot.	
	Cd^{2+}	NH_3	$Cd(NH_3)_4^{2+}$ bezbojna ot.	+ $H_2S \rightarrow$ CdS žuti
II.b	As^{3+}, As^{5+}	NH_3 konc. + Mg-mikstura	$MgNH_4AsO_4$ bijeli	$As^{3+} + HNO_3$ konc. $\rightarrow As^{5+}$ (oksidacija)
	Sb^{3+}, Sb^{5+}	rodamin B	Sb(V)-RB kompleks, ljubičasta ot.	$Sb^{3+} + NaNO_2 \rightarrow Sb^{5+}$ (oksidacija)
	Sn^{2+}, Sn^{4+}	$HgCl_2$	Hg_2Cl_2 bijeli	$Sn^{4+} + Fe \rightarrow Sn^{2+}$ (redukcija)
III.	Fe^{2+}, Fe^{3+}	$K_4Fe(CN)_6$	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ berlinsko modrilo	$Fe^{2+} + HNO_3$ konc. $\rightarrow Fe^{3+}$ (oksidacija)
	Cr^{3+} (CrO_4^{2-})	$Pb(NO_3)_2$	$PbCrO_4$ žuti	$Cr^{3+} + H_2O_2 + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-}$
	Al^{3+}	NH_3 + alizarin S	Al(III)-AS kompleks, ljubičasta otopina	+ HAc razr. $\rightarrow$ ružičasti
IV.	Co^{2+}	NH_4SCN + aceton	$(NH_4)_2Co(SCN)_4$ modri prsten	
	Ni^{2+}	NH_3 + dimetilglioksim	$Ni(DMG)_2$ kelat, ružičasti	
	Mn^{2+}	$PbO_2 + HNO_3$ konc.	MnO_4^- ljubičasta otopina	
	Zn^{2+}	NH_3	$Zn(NH_3)_4^{2+}$ bezbojna otopina	+ $H_2S \rightarrow$ ZnS bijeli
V.	Ba^{2+}	K_2CrO_4	$BaCrO_4$ žuti	+ HCl $\rightarrow Ba^{2+}$ ot. boji plamen zeleno
	Sr^{2+}	$(NH_4)_2SO_4$	$SrSO_4$ bijeli	+ HCl $\rightarrow Sr^{2+}$ ot. boji plamen crveno
	Ca^{2+}	$(NH_4)_2C_2O_4$	CaC_2O_4 bijeli	+ HCl $\rightarrow Ca^{2+}$ ot. boji plamen narančasto
VI.	Mg^{2+}	$Na_2HPO_4 + NH_3$	$MgNH_4PO_4\ 6H_2O$ bijeli	
	NH_4^+	$NaOH + HgI_4^{2-}$	Hg_2NI žuto smeđi	Nesslerov reagens: $Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$
	Na^+	cinkuranilacetat	$NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9\ 9H_2O$ žuti	Na^+ otopine boje plamen žuto
	K^+	$HAc + Na_3Co(NO_2)_6$	$K_2NaCo(NO_2)_6$ žuti	K^+ otopine boje plamen ljubičasto

KATIONI I. ANALITIČKE SKUPINE

Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}

Dodatkom razrijeđene HCl u otopinu koja sadrži uobičajane metalne ione (uključujući i amonijev ion) dolazi do taloženja AgCl, $PbCl_2$ i Hg_2Cl_2. Kloridi svih ostalih uobičajenih iona metala su topljivi u razrijeđenoj klorovodičnoj kiselini pa se mogu odvojiti od kationa I. skupine filtriranjem ili centrifugiranjem. Topljivost AgCl i Hg_2Cl_2 je vrlo mala pa se živa(I) i srebro mogu potpuno istaložiti, dok je $PbCl_2$ nešto topljiviji tako da se olovo može dokazati i u prvoj i u drugoj analitičkoj skupini.

KATIONI II. ANALITIČKE SKUPINE

II.a: Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+},Cu^{2+},Cd^{2+}; II.b: As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}

Kiselom filtratu nakon taloženja klorida kationa I analitičke skupine, kationi druge analitičke skupine talože se dodatkom sulfidnog iona. Talože teško topljivi sulfidi HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS i SnS_2. Živa se pojavljuje u obje skupine budući da je Hg_2Cl_2 netopljiv, a $HgCl_2$ topljiv u razrijeđenoj HCl.

KATIONI III. ANALITIČKE SKUPINE

Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}

Filtrat nakon taloženja kationa II. analitičke skupine potrebno je upariti na manji volumen i ukloniti sulfidne ione te dodatkom nekoliko kapi koncentrirane HNO_3 oksidirati Fe(II) u Fe(III). Dodatkom NH_3 i NH_4Cl potpuno talože $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ i $Al(OH)_3$. Ako je u otopini prisutan Mn^{2+},djelomično se može istaložiti i $Mn(OH)_2$ koji se kisikom iz zraka oksidira u MnO(OH). Prisutnost sulfidnih iona u lužnatoj sredini bi rezultirala taloženjem topljivijih sulfida koji za taloženje trebaju veću koncentraciju sulfida.

Dodatak amonijevih iona regulira koncentraciju OH^- iona tako da je dovoljna za taloženje teško topljivih hidroksida III. analitičke skupine ($K_{sol} < 10^{-30}$), a da ne dođe do taloženja topljivijih hidroksida ($K_{sol} > 10^{-20}$). pH otopine treba održavati unutar relativno uskih granica i zbog amfoternih svojstava $Al(OH)_3$ i $Cr(OH)_3$.

KATIONI IV. ANALITIČKE SKUPINE

Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}

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

KATIONI V. ANALITIČKE SKUPINE
Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}

Filtrat iza taloženja kationa IV. analitičke skupine zakiseli se razrijeđenom HCl te se kuhanjem ukloni H_2S, a eventualni talog odcentrifugira. Potpuno bistroj otopini doda se NH_4Cl i NH_3 do lužnatog i zagrije do oko 60 °C. Dodatkom $(NH_4)_2CO_3$ istalože $BaCO_3$, $CaCO_3$ i $SrCO_3$. Prisutnost NH_4^+ iona regulira koncentraciju karbonatnih iona do vrijednosti koja omogućava potpuno taloženje karbonata kationa V. analitičke skupine, ali ne i taloženje $MgCO_3$.

KATIONI VI. ANALITIČKE SKUPINE
Mg^{2+}, Na^+, K^+, NH_4^+

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

TABLICA 4. ODJELJIVANJE I DOKAZIVANJE KATIONA I. ANALITIČKE SKUPINE

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

<table>
<tr><td rowspan="3"><u>Hg_2Cl_2</u>
<u>AgCl</u>
<u>$PbCl_2$</u></td><td rowspan="3">vruća voda →</td><td>Pb^{2+}</td><td>+ CrO_4^{2-} →</td><td colspan="3"><u>$PbCrO_4$</u> (žuto)</td></tr>
<tr><td rowspan="2"><u>Hg_2Cl_2</u>
<u>AgCl</u></td><td rowspan="2">+ NH_3 →</td><td colspan="3"><u>Hg</u> (crno) + <u>$HgNH_2Cl$</u> (bijelo)</td></tr>
<tr><td>$Ag(NH_3)_2^+$</td><td>+ HNO_3 →</td><td><u>AgCl</u></td></tr>
</table>

$PbCl_2$ se može odvojiti od ostalih klorida otapanjem u vrućoj vodi, a prisutnost Pb^{2+} u nastalom filtratu može se potvrditi taloženjem žutog kromata olova.
$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$; $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons PbCrO_4$ žuti

Dodatkom amonijaka na smjesu živina(I) klorida i srebrova klorida dolazi do odvajanja srebra od žive. U prisutnosti amonijaka, živin(I) klorid disproporcionira stvarajući crnu metalnu živu i bijeli živin(II) amidoklorid. Nastajanje (crnog ili sivog) taloga dokazuje prisutnost Hg_2^{2+} iona.
$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons Hg + HgNH_2Cl + NH_4^+ + Cl^-$

Srebrov klorid se otapa u amonijaku zbog stvaranja topljivog diaminsrebrova(I) kompleksnog iona.
$AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$
Nakon odvajanja crnog taloga koji sadrži živu, dodatkom dušične kiseline u dobivenu otopinu taloži bijeli AgCl, što potvrđuje prisutnost srebra.
$Ag(NH_3)_2^+ + Cl^- + 2HNO_3 \rightleftharpoons AgCl + 2NH_4^+ + 2NO_3^-$

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

Filtratu iz prve skupine doda se 2-3 cm^3 HCl koncentracije 2 mol dm^{-3}, dopuni vodom do 10 cm^3, otopina se razdijeli u dvije kivete i u svaku se doda 0,5 cm^3 TAA koncentracije 1 mol dm^{-3}. Zagrijava se na vodenoj kupelji do koagulacije taloga (10-20 minuta), a zatim se centrifugira. Filtrat se ispita na potpunost taloženja dodatkom 2 kapi TAA uz zagrijavanje. Talog iz obiju kiveta se spoji, doda konc. NH_3 i TAA (izvor S_2^{2-} iona), zagrijava se 10 minuta, a zatim centrifugira. Talog se ispere s 2-3 cm^3 vode uz dodatak 3-5 kapi NH_4Cl (za sprječavanje peptizacije).

Pb^{2+} Hg^{2+} Bi^{3+} Cu^{2+} Cd^{2+}	~0,3 M HCl → + H_2S (TAA)	**PbS** **HgS** **Bi_2S_3** **CuS** **CdS**	+ S_2^{2-}→ (+ 2 cm^3 NH_3 konc. + 1 cm^3 TAA)	**PbS** **HgS** **Bi_2S_3** **CuS** **CdS**	II.a skupina
As^{3+}; As^{5+} Sb^{3+}; Sb^{5+} Sn^{2+}; Sn^{4+}		**As_2S_3; As_2S_5** **Sb_2S_3; Sb_2S_5** **SnS; SnS_2**		AsS_4^{3-} SbS_4^{3-} SnS_3^{2-}	II.b skupina

TAA (tioacetamid) $CH_3CSNH_2 + 2H_2O \rightleftharpoons CH_3COONH_4 + H_2S$

Kationi II. analitičke skupine grade sulfide koji su netopljivi u otopini koja sadrži 0,3 mol dm^{-3} vodikovih iona. Kadmijev sulfid je najtopljiviji od sulfida kationa II. analitičke skupine, a cink je najnetopljiviji od sulfida kationa IV. analitičke skupine. Zbog toga je potrebno kontrolirati koncentraciju sulfidnih iona tako da bude dovoljna za potpuno taloženje kadmijeva sulfida, a da se ne prekorači konstanta produkta topljivosti cinkova sulfida. U zasićenoj otopini H_2S koja sadrži 0,3 mol dm^{-3} vodikovih iona koncentracija sulfidnih iona je dovoljna za odvajanje kadmija od cinka, a time i odjeljivanje kationa II. analitičke skupine od kationa IV. analitičke skupine.

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

$SnS + S_2^{2-} \rightleftharpoons SnS_3^{2-}$ $\{SnS - 2e^- + 2S^{2-} \rightleftharpoons SnS_3^{2-};\ S_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S^{2-}\}$

$As_2S_3 + 3S_2^{2-} \rightleftharpoons 2AsS_4^{3-} + S$ $\{As_2S_3 + 5S^{2-} - 4e^- \rightleftharpoons 2AsS_4^{3-};\ S_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S^{2-};\ S_2^{2-} \rightleftharpoons S^{2-} + S\}$

$Sb_2S_3 + 3S_2^{2-} \rightleftharpoons 2SbS_4^{3-} + S$ $\{Sb_2S_3 + 5S^{2-} - 4e^- \rightleftharpoons 2SbS_4^{3-};\ S_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S^{2-};\ S_2^{2-} \rightleftharpoons S^{2-} + S\}$

TABLICA 6. ODJELJIVANJE KATIONA II.a ANALITIČKE SKUPINE

<table>
<tr><td rowspan="5"><u>HgS</u>
<u>PbS</u>
<u>Bi₂S₃</u>
<u>CuS</u>
<u>CdS</u></td><td rowspan="5">+ HNO_3 uz zagrijavanje →</td><td><u>HgS</u></td><td>+ zlatotopka→</td><td>Hg^{2+}</td><td>+ $SnCl_2$ →</td><td colspan="3"><u>Hg₂Cl₂</u> (bijelo)</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Pb^{2+}
Bi^{3+}
Cu^{2+}
Cd^{2+}</td><td rowspan="4">+ NH_3 u suvišku →</td><td rowspan="2"><u>Pb(OH)₂</u>
<u>Bi(OH)₃</u></td><td rowspan="2">+ NaOH →</td><td>PbO_2^{2-}</td><td>+ HAc + CrO_4^{2-} →</td><td><u>PbCrO₄</u> (žuto)</td></tr>
<tr><td><u>Bi(OH)₃</u></td><td>+ SnO_2^{2-} →</td><td><u>Bi°</u> (crno)</td></tr>
<tr><td rowspan="2">$Cu(NH_3)_4^{2+}$ I. dio
$Cd(NH_3)_4^{2+}$ II. dio</td><td>+ HAc →</td><td>Cu^{2+}
Cd^{2+}</td><td>+ $Fe(CN)_6^{4-}$ →</td><td><u>Cu₂Fe(CN)₆</u> (crveno)
<u>Cd₂Fe(CN)₆</u> (bijelo)</td></tr>
<tr><td>+ KCN →</td><td>$Cd(CN)_4^{2-}$
$Cu(CN)_2^-$</td><td>+ TAA →</td><td><u>CdS</u> (žuto)
$Cu(CN)_2^-$ (bezbojno)</td></tr>
</table>

Za otapanje jako netopljivog živinog(II) sulfida potrebno je smanjiti koncentraciju živinih(II) iona i sulfidnih iona tako da $[Hg^{2+}][S^{2-}]$ bude manji od konstante produkta topljivosti HgS. Za otapanje se može upotrijebiti zlatotopka {volumni omjer $HCl_{konc.}$/ $HNO_{3\ konc.}$=3:1} pri čemu dolazi do stvaranja kompleksa $HgCl_4^{2-}$ i oksidacije sulfida do elementnog sumpora.

$3\underline{HgS} + 2NO_3^- + 12Cl^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3HgCl_4^{2-} + 2NO + 3S + 4H_2O$ {$\underline{HgS} + 4Cl^- - 2e^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-} + S$; $NO_3^- + 3e^- + 4H^+ \rightleftharpoons NO + 2H_2O$}

Prisutnost žive(II) potvrđuje se redukcijom $HgCl_4^{2-}$ s kositrovim(II) ionima u bijeli $\underline{Hg_2Cl_2}$.

$2HgCl_4^{2-} + Sn^{2+} \rightleftharpoons \underline{Hg_2Cl_2} + Sn^{4+} + 6Cl^-$ {$2HgCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + 6Cl^-$; $Sn^{2+} - 2e^- \rightarrow Sn^{4+}$}

Sulfidi kationa II. analitičke skupine (osim HgS) otapaju se u vrućoj razrijeđenoj HNO_3, pri čemu dolazi do redukcije nitrata u NO i oksidacije sulfida u elementni sumpor.

$3\underline{PbS} + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Pb^{2+} + 3S + 2NO + 4H_2O$ {$\underline{PbS} - 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + S$; $NO_3^- + 3e^- + 4H^+ \rightleftharpoons NO + 2H_2O$} (analogno $\underline{Bi_2S_3}$, $\underline{CuS}$ i $\underline{CdS}$)

Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+} i Cd^{2+} ioni s ekvivalentnom količinom otopine amonijaka talože hidrokside.

$Pb^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons \underline{Pb(OH)_2}$ bijeli; $Bi^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons \underline{Bi(OH)_3}$ bijeli; $Cu^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons \underline{Cu(OH)_2}$ plavi; $Cd^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons \underline{Cd(OH)_2}$ bijeli

Bakrov i kadmijev hidroksid otapaju se u suvišku amonijaka gradeći amino komplekse dok $Pb(OH)_2$ i $Bi(OH)_3$ ostaju u talogu.

$\underline{Cu(OH)_2} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$; $\underline{Cd(OH)_2} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cd(NH_3)_4^{2+} + 2OH^-$

$\underline{Pb(OH)_2}$ je amfoteran pa se dodatkom NaOH otapa ($\underline{Pb(OH)_2} + 2OH^- \rightleftharpoons PbO_2^{2-} + 2H_2O$). Dodatak octene kiseline u nastalu otopinu prevodi PbO_2^{2-} u Pb^{2+} ($PbO_2^{2-} + 4H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$) koji se može dokazati dodatkom K_2CrO_4 ($Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons \underline{PbCrO_4}$ žuti).

Dodatkom SnO_2^{2-} zaostalom talogu $Bi(OH)_3$ dolazi do redukcije bizmuta, pa pojava crnog taloga dokazuje njegovu prisutnost.
$2\underline{Bi(OH)_3} + 3SnO_2^{2-} \rightleftharpoons \underline{2Bi} + 3SnO_3^{2-} + 3H_2O$ {$\underline{Bi(OH)_3} + 3e^- \rightleftharpoons \underline{Bi} + 3OH^-$; $SnO_2^{2-} - 2e^- + 2OH^- \rightleftharpoons SnO_3^{2-} + H_2O$}
{SnO_2^{2-} se priređuje svjež: $SnCl_2 + 2NaOH \rightleftharpoons \underline{Sn(OH)_2} + 2Na^+ + 2Cl^-$ bijeli; $\underline{Sn(OH)_2} + 2NaOH \rightleftharpoons SnO_2^{2-} + 2Na^+ + 2H_2O$, otapanje amfoternog hidroksida}

Nastali amino kompleksi razore se dodatkom octene kiseline {$Cu(NH_3)_4^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_4^+$; $Cd(NH_3)_4^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_4^+$}. Prisutnost bakra dokaže se taloženjem s $K_4(Fe(CN)_6)$ {$2Cu^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons \underline{Cu_2(Fe(CN)_6)}$ crvenosmeđi}. Kod navedenih uvjeta taloži se i $Cd_2(Fe(CN)_6)$ {$2Cd^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons \underline{Cd_2(Fe(CN)_6)}$ bijeli} koji je bijele boje pa ne smeta dokazivanju bakra.

Kadmij se dokazuje taloženjem s H_2S. U prisutnosti bakra, crna boja CuS zasjenit će žutu boju CdS. Zato otopini treba dodati cijanidne ione koji stvaraju vrlo stabilan bakrov(I) dicijano kompleks koji ne reagira sa sulfidnim ionima.
$2Cu(NH_3)_4^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons 2Cu(CN)_2^- + C_2N_{2(g)} + 8NH_3$ {$Cu(NH_3)_4^{2+} + e^- + 2CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_2^- + 4NH_3$; $2CN^- - 2e^- \rightleftharpoons C_2N_{2(g)}$ cijanogen}
Također dolazi do stvaranja kadmijeva(II) tetracijano kompleksa koji je nestabilniji od $Cu(CN)_2^-$, te reagira sa sulfidnim ionima taložeći žuti CdS.
{$Cd(CN)_4^{2-} + S^{2-} \rightleftharpoons \underline{CdS} + 4CN^-$.

TABLICA 7. ODJELJIVANJE KATIONA II.b ANALITIČKE SKUPINE

<table>
<tr><td rowspan="4">AsS_4^{3-}
SbS_4^{3-}
SnS_3^{2-}</td><td rowspan="4">+ HCl razr.
do kiselog
→</td><td rowspan="4">**<u>As_2S_5</u>**
<u>Sb_2S_5</u>
<u>SnS_2</u></td><td rowspan="4">+ HCl konc.
→</td><td>**<u>As_2S_5</u>**</td><td colspan="3">+ HNO_3 konc. + zagrijavanje
+ NH_3 konc. do lužnatog + Mg-mikstura</td><td>→ **<u>$MgNH_4AsO_4$</u>** (bijelo)</td></tr>
<tr><td>Sb(III)</td><td colspan="2">+ $NaNO_2$ + Rodamin B (RB) →</td><td colspan="2">Sb(V)-RB kompleks (ljubičasto)</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Sn(IV)</td><td rowspan="2">+ Fe + zagrijavanje →</td><td colspan="3">**<u>Sb</u>** crno</td></tr>
<tr><td>Sn^{2+}</td><td>+ $HgCl_2$ →</td><td>**<u>Hg_2Cl_2</u>** (bijelo)</td></tr>
</table>

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

Za otapanje Sb_2S_5 i SnS_2, a da se pri tom As_2S_5 ne otopi, koncentracija kationa i sulfidnih iona treba zadovoljavati $[Sb^{5+}]^2 \times [S^{2-}]^5 < K(Sb_2S_5)$. i $[As^{5+}]^2 \times [S^{2-}]^5 < K(As_2S_5)$. Dodatak HCl koncentracije 8 mol dm^{-3} smanjuje koncentraciju sulfida ($S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S$) te antimonova i kositrova iona ($Sn^{4+} + 6Cl^- \rightleftharpoons SnCl_6^{2-}$; $Sb^{3+} + 4Cl^- \rightleftharpoons SbCl_4^-$) tako de se njihovi sulfidi otapaju, dok As_2S_5 ostaje u talogu. Kod otapanja, antimon se reducira u Sb(III) dok kositar ostaje u oksidacijskjom stanju Sn(IV).
$Sb_2S_5 + 6H^+ + 8\,Cl^- \rightleftharpoons 2SbCl_4^- + 3H_2S + 2S$ {$Sb_2S_5 + 8Cl^- + 6H^+ \rightleftharpoons 2SbCl_4^- + 3H_2S + 2S$}; $SnS_2 + 4H^+ + 6Cl^- \rightleftharpoons 2SnCl_6^{2-} + 2H_2S$

Za otapanje arsenova sulfida potrebno je smanjiti koncentraciju sulfidnih iona oksidacijom ili koncentraciju arsena stvaranjem kompleksa. U tu svrhu doda se koncentrirana dušična kiselina, pri čemu se nitratni ioni reduciraju u NO_2, dok se sulfidni ioni oksidiraju do elementnog sumpora.
<u>As_2S_5</u> + $10HNO_3 \rightleftharpoons 2H_3AsO_4 + 5S° + 10NO_2 + 2H_2O$ {<u>As_2S_5</u> - $10e^- + 8H_2O \rightleftharpoons 2H_3AsO_4 + 10H^+ + 5S$; $NO_3^- + e^- + 2H^+ \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$}
Prisutnost arsena (u obliku arsenatnog iona) dokaže se taloženjem bijelog kristaliničnog magnezijevog amonijevog arsenata koji nastaje dodatkom koncentrirane otopine amonijaka i magnezijeve miksture ($MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$) u otopinu koja sadrži arsenatni ion.
$AsO_4^{3-} + Mg^{2+} + NH_4^+ \rightleftharpoons$ <u>$MgNH_4AsO_4$</u> bijeli

Antimon se može dokazati u prisutnosti kositra s rodaminom B nakon oksidacije s otopinom $NaNO_2$ pri čemi nastaje ljubičasto obojenje.
Dodatkom metalnog željeza u otopinu koja sadrži $SbCl_4^-$ i $SnCl_6^{2-}$ antimon se reducira u elementno stanje, a kositar u Sn(II), pa se na taj način odjeljuju.
$2SbCl_4^- + 3$<u>Fe</u> $\rightleftharpoons 2$<u>Sb</u> $+ 3Fe^{2+} + 8Cl^-$ {$SbCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons$ <u>Sb</u> $+ 4Cl^-$; <u>Fe</u> $- 2e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$}
$SnCl_6^{2-} +$ <u>Fe</u> $\rightleftharpoons Sn^{2+} + Fe^{2+} + 6\,Cl^-$ {$SnCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+} + 6Cl^-$; <u>Fe</u> $- 2e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$}
U otopini nakon odjeljivanja elementnog antimona kositar se dokazuje s $HgCl_2$.
$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightleftharpoons$ <u>Hg_2Cl_2</u> $+ Sn^{4+} + 2Cl^-$ {$Sn^{2+} - 2e^- \rightleftharpoons Sn^{4+}$; $2HgCl_2 + 2e^- \rightleftharpoons$ <u>Hg_2Cl_2</u> $+ 2Cl^-$}

TABLICA 8. ODJELJIVANJE KATIONA III. ANALITIČKE SKUPINE

Filtrat iza II. skupine se ispari na mali volumen, doda se 1-2 kapi koncentrirane HNO_3 (za oksidaciju Fe^{2+} u Fe^{3+}), ugrije se, doda se otopina NH_4Cl i NH_3 do lužnatog (NH_3 u malom suvišku) i centrifugira.

<table>
<tr><td rowspan="4"><u>MnO(OH)</u>
<u>Fe(OH)₃</u>
<u>Al(OH)₃</u>
<u>Cr(OH)₃</u></td><td rowspan="4">- isprati s malo vode
+ H_2O_2 + NaOH
+ zagrijavanje
(uklanjanje suviška H_2O_2)
+ centrifugiranje</td><td rowspan="2"><u>MnO(OH)₂</u>
<u>Fe(OH)₃</u></td><td rowspan="2">+ HCl razr.</td><td><u>MnO(OH)₂</u>
(isprati s vodom)</td><td>+ HNO_3 konc.
+ PbO_2
+ zagrijavanje</td><td colspan="2">→ $HMnO_4$ (ljubičasto)</td></tr>
<tr><td>Fe^{3+}</td><td>+ $K_4Fe(CN)_6$ →</td><td colspan="2"><u>KFe[Fe(CN)₆]</u> (berlinsko modrilo)</td></tr>
<tr><td rowspan="2">AlO_2^- → I. dio</td><td colspan="2" rowspan="2">+ HCl do kiselog + NH_3 do lužnatog</td><td rowspan="2">→ <u>Al(OH)₃</u> (bijelo)</td><td rowspan="2">+ Alizarin S →</td><td rowspan="2">ružičasta otopina</td></tr>
<tr><td>CrO_4^{2-} → II. dio</td></tr>
<tr><td colspan="3">+ $Pb(NO_3)_2$</td><td colspan="3">→ <u>PbCrO₄</u> (žuto)</td></tr>
</table>

Dodatak suviška NaOH i H_2O_2 otapa amfoterni aluminijev i kromov hidroksid.
$\underline{Al(OH)_3} + OH^- \rightleftharpoons AlO_2^- + 2H_2O$; $2\underline{Cr(OH)_3} + 3H_2O_2 + 4OH^- \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$ {$\underline{Cr(OH)_3} - 3e^- + 5OH^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + 4H_2O$; $H_2O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$}
Aluminatni anion se razara zakiseljavanjem otopine s HCl ($AlO_2^{2-} + 4H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 2H_2O$), a ponovnim dodatkom otopine amonijaka taloži se aluminijev hidroksid {$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3$}. Odvajanjem nastalog bijelog taloga i dodatkom Alizarina S nastaje crveno obojenje karakteristično za prisutnost aluminija. (Reakciju je potrebno usporediti sa "slijepim uzorkom"- uzorkom koji ne sardži aluminij.)
Prisutnost kroma se dokazuje dodatkom olovljeva iona ($CrO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightleftharpoons \underline{PbCrO_4}$ žuti).

Željezov i manganov hidroksid ostaju u talogu, uz oksidaciju mangana u Mn(IV).
$2\underline{MnO(OH)} + H_2O_2 \rightleftharpoons 2MnO(OH)_2$ { $\underline{MnO(OH)} - e^- + OH^- \rightleftharpoons \underline{MnO(OH)_2}$; $H_2O_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$}

Željezov hidroksid se otapa u razrijeđenoj HCl dok manganov hidroksid ostaje u talogu {$Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3H_2O$}.
U solno kiseloj otopini željezo se dokazuje dodatkom $K_4Fe(CN)_6$ ili dodatkom KSCN.
$Fe^{3+} + K_4Fe(CN)_6 \rightleftharpoons \underline{FeKFe(CN)_6} + 3K^+$ (Berlinsko modrilo) ili $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$ (crveni kompleks)
Mangan se može dokazati otapanjem manganova hidroksida u koncentriranoj dušičnoj kiselini uz dodatak jakog oksidansa pri čemu nastaje ljubičasto obojen permanganatni ion.
$2\underline{MnO(OH)_2} + 3PbO_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 2MnO_4^- + 3Pb^{2+} + 4H_2O$ {$\underline{MnO(OH)_2} - 3e^- + H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 4H^+$; $PbO_2 + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$}

TABLICA 9. ODJELJIVANJE KATIONA IV. ANALITIČKE SKUPINE

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

<table>
<tr><td rowspan="3"><u>NiS</u>
<u>CoS</u>
<u>MnS</u>
<u>ZnS</u></td><td rowspan="3">- isprati
s malo vode
+ HCl razr.
+ centrifugiranje</td><td><u>NiS</u>
<u>CoS</u></td><td>+ HNO_3 razr.
+ zagrijavanje</td><td>Ni^{2+}
Co^{2+}</td><td>I. dio →</td><td colspan="4">+ NH_3 + dimetilglioksim (DMG)</td><td colspan="2">→ <u>Ni(II)-DMG</u> (ružičasto)</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>II. dio →</td><td colspan="4">+ NH_4SCN + aceton</td><td colspan="2">→ $(NH_4)_2Co(SCN)_4$ (modro)</td></tr>
<tr><td colspan="2">Mn^{2+}
Zn^{2+}</td><td colspan="3">+ zagrijavanje (uklanja se H_2S)
+ NaOH do lužnatog
+ H_2O_2 (zagrijavanje do prestanka pjenjenja)
+ centrifugiranje</td><td><u>$MnO(OH)_2$</u></td><td>+ HNO_3 konc. + PbO_2
+ zagrijavanje</td><td>→$KMnO_4$
(ljubičasto)</td></tr>
<tr><td colspan="3"></td><td>ZnO_2^{2-}</td><td>+ TAA (1 kap)
+ zagrijavanje</td><td colspan="2">→<u>ZnS</u> (bijelo)</td></tr>
</table>

Dodatkom razrijeđene HCl otapaju se manganov i cinkov sulfid dok NiS i CoS ostaju u talogu.
$MnS + 2HCl_{razr.} \rightleftharpoons Mn^{2+} + H_2S + 2Cl^-$; $ZnS + 2HCl_{razr.} \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2S + 2Cl^-$
Solno kiseloj otopini koja sadrži manganove(II) ione i cinkove(II) ione doda se NaOH i H_2O_2.
Mangan se oksidira u Mn(IV) ($Mn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2$; $Mn(OH)_2 + H_2O_2 \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$; {$Mn(OH)_2 - 2e + 2OH^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$; $H_2O_2 + 2e \rightleftharpoons 2OH^-$}, a cink se taloži kao hidroksid koji se zbog amfoternih svojstava otapa ($Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2$; $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons ZnO_2^{2-} + 2H_2O$}.
MnO_2 se otopi u koncentriranoj HNO_3 te dodatkom PbO_2 oksidira u ljubičasti MnO_4^- ion. Nakon odjeljivanja mangana, cink se dokazuje u filtratu taloženjem sa sulfidnim ionom ($Zn^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons$ <u>ZnS</u> bijeli).

Talog koji sadrži kobaltov i niklov sulfid otopi se dodatkom razrijeđene dušične kiseline.
$3\underline{CoS} + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Co^{2+} + 3S + 2NO + 4H_2O$ {<u>CoS</u> $- 2e^- \rightleftharpoons Co^{2+} + S$; $NO_3^- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons NO + 2H_2O$} (analogno <u>NiS</u>)
Prisutnost nikla dokaže se dimetilglioksimom ($CH_3C(NOH)C(NOH)CH_3$ (DMG)) nakon neutralizacije s otopinom amonijaka pri čemu nastaje ružičasto obojeni kompleks {$Ni^{2+} + 2DMG \rightleftharpoons$ <u>$Ni(DMG)_2$</u>}. Nastajanje plavog sloja u acetonu nakon dodatka NH_4SCN, dokaz je za prisutnost kobalta ($Co^{2+} + 4SCN^- \rightleftharpoons Co(SCN)_4^{2-}$ kobaltov tiocijanat je u vodenoj otopini ružičast dok je u nevodenoj sredini plav).

TABLICA 10. ODJELJIVANJE KATIONA V. ANALITIČKE SKUPINE U SMJESI

Filtrat nakon odvajanja IV. skupine zakiseli se s razrijeđenom HCl, zagrijavanjem se ukloni H_2S i eventualni talog odvoji centrifugiranjem. Potpuno bistrom filtratu doda se otopina NH_4Cl i NH_3 do lužnatog, zagrije na 60-70 °C, doda $(NH_4)_2CO_3$ do potpunog taloženja i centrifugira.

<table>
<tr><td rowspan="4"><u>BaCO₃</u>
<u>SrCO₃</u>
<u>CaCO₃</u></td><td rowspan="4">- isprati s vodom
+ CH_3COOH
+ zagrijavanje
(do potpunog otapanja)
+ Na_2CrO_4
+ centrifugiranje</td><td colspan="2"><u>BaCrO₄</u> (žuto) + HCl konc. →</td><td colspan="4">otopina boji plamen zeleno</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Sr^{2+}
Ca^{2+}</td><td rowspan="3">+ NH_3
+ zagrijavanje do ≈ 50 °C
+ $(NH_4)_2CO_3$
+ centrifugiranje</td><td rowspan="3"><u>SrCO₃</u>
<u>CaCO₃</u></td><td rowspan="3">-oprati vrućom vodom
(do nestanka žute boje)
+ CH_3COOH
+ zagrijavanje
+ NH_3 do lužnatog
+ $(NH_4)_2SO_4$</td><td><u>SrSO₄</u> (bijelo) →</td><td>+ HCl konc.
(crvena boja plamena)</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Ca^{2+}
+ $(NH_4)_2C_2O_4$</td><td><u>CaC₂O₄</u> (bijelo)
↓</td></tr>
<tr><td>+ HCl konc.
(narančasta boja plamena)</td></tr>
</table>

Prije međusobnog odjeljivanja, karbonate kationa V. analitičke skupine treba otopiti u octenoj kiselini.
$\underline{BaCO_3} + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O + CO_{2(g)}$ (analogno $SrCO_3$ i $CaCO_3$)

Odvajanje barija od stroncija i kalcija temelji se na manjoj topljivosti barijeva kromata ($K_{BaCrO_4} = 2\times10^{-10}$) od stroncijeva kromata ($K_{SrCrO_4} = 3{,}6\times10^{-5}$) i kalcijeva kromata. Treba voditi računa o kiselosti otopine, kako bi koncentracija kromata bila dovoljna za taloženje barija ($Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons \underline{BaCrO_4}$ žuti). Istaloženi barijev kromat otapa se u koncentriranoj HCl te se prisutnost barija može dokazati taloženjem sulfata (dodatkom H_2SO_4). Dodatno se prisutnost barija može potvrditi "bojenjem plamena". Prisutnost barijevih soli boji plamen žutozeleno.

Nakon odjeljivanja $\underline{BaCrO_4}$, otopina osim stroncijevih i kalcijevih iona sadrži i kromatne ione koje treba ukloniti da ne smetaju dokazivanju. To se postiže taloženjem stroncijeva i kalcijeva karbonata te ispiranjem dobivenog taloga prije daljnje obrade. Dodatkom octene kiseline istaloženi karbonati se otope. Stroncij se iz dobivene otopine odijeli od kalcija na temelju različite topljivosti stroncijeva i kalcijeva sulfata ($K_{SrSO_4} = 2{,}8\times10^{-7}$; $K_{CaSO_4} = 2{,}4\times10^{-5}$).
Dodatkom amonijaka i amonijeva sulfata taloži se stroncijev sulfat ($Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons \underline{SrSO_4}$ bijeli), dok kalcij ostaje u otopini jer koncentracija sulfata nije dovoljna za prekoračenje produkta topljivosti kalcijeva sulfata. Prisutnost stroncija može se potvrditi karmincrvenom bojom plamena.
Nakon odvajanja stroncija otopina sadrži kalcijev ion. Dodatkom amonijeva oksalata taloži bijeli kristalični talog kalcijeva oksalata. ($Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons \underline{CaC_2O_4}$ bijeli). Kalcijevi ioni boje plamen crvenonarančasto.

DOKAZIVANJE KATIONA VI. ANALITIČKE SKUPINE

VI. analitička skupina kationa nema zajedničkog taložnog reagensa. Nakon odjeljivanja svih pet skupina kationa, otopina sadrži magnezijeve, natrijeve, kalijeve i amonijeve ione.
Budući da se amonijevi i natrijevi ioni dodaju tijekom sustavne analize potrebno ih je dokazivati u izvornoj otopini uzorka. Amonijevi ioni se dokazuju po karakterističnom mirisu amonijaka koji nastaje dodatkom NaOH {$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2O$). U otopini koja ne sadrži druge katione amonijevi ioni se mogu dokazati Nessler-ovim reagensom uz dodatak jake baze ($Hg^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons \underline{HgI_2}$ žuti; $\underline{HgI_2} + 2I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$) pri čemu nastaje žutosmeđi talog.
$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2O$; $4NH_3 + 2HgI_4^{2-} \rightleftharpoons \underline{Hg_2NI} + 7I^- + 3NH_4^+$

Natrijevi ioni boje plamen karakterističnom žutom bojom. U filtratu koji sadrži V. skupinu natrij se nakon uklanjanja magnezija i amonijevih iona može dokazati taloženjem sa cinkovim uranil acetatom. $Na^+ + 3UO_2^{2+} + Zn^{2+} + 9CH_3COO^- + 9\ H_2O \rightleftharpoons \underline{NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \times 9H_2O}$ žuto

Magnezij se dokazuje taloženjem bijelog kristaličnog magnezijevog amonijevog fosfata u amonijakalnoj sredini.
$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \rightleftharpoons MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$

Kalij se može dokazati u neutralnoj i slabo kiseloj otopini taloženjem žutog kalijevog natrijevog heksanitrokobaltata. Kalijeve soli boje plamen ljubičasto. U prisutnosti natrija treba plamen promatrati kroz "kobaltno staklo" koje apsorbira žuto natrijevo svijetlo.
$2K^+ + Na_3Co(NO_2)_6 \rightleftharpoons \underline{K_2NaCo(NO_2)_6} + 2Na^+$ žuto

KVALITATIVNA ANALIZA ANIONA

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

REAKCIJE ANIONA S H_2SO_4

Anioni CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-} i NO_2^- su anioni slabih kiselina H_2CO_3, H_2SO_3, H_2S i HNO_2 koji se ponašaju kao baze. Otopine kiselina H_2CO_3, H_2SO_3, i HNO_2 su nestabilne te se razgrađuju oslobađajući plin. H_2S se ne razgrađuje no njegova topljivost u vodi je vrlo mala. Ako solima ovih kiselina dodamo H_2SO_4 koja je jaka kiselina, anioni se ponašaju kao baze, vežu vodik uz oslobađanje plina koji izlazi iz otopine u obliku mjehurića. Ako dodatkom kiseline i blagog zagrijavanja ne dolazi do oslobađanja mjehurića, nisu prisutni navedeni anioni. Ako dolazi do oslobađanja plina, treba uočiti njegov miris i boju, te dodatnim testom dokazati njegovu prisutnost.

anion	zapažanje	jednadžba
Cl^-	Pjenušanje. Nastaje bezbojni plin oštra mirisa (HCl), u vlažnom zraku nastaje magla, plavi lakmus pocrveni.	$NaCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HCl$
Br^-	Pjenušanje. Nastaje smeđi plin karakteristična oštra mirisa (Br_2), u vlažnom zraku nastaje magla, plavi lakmus pocrveni.	$NaBr + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HBr$
I^-	Pjenušanje. Čvrste soli trenutno postanu tamno smeđe,slabo razvijanje plina koji stvara maglu u vlažnom zraku, miris H_2S, ljubičaste pare joda (I_2).	$NaI + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HI$ $H_2SO_4 + 8HI \rightleftharpoons H_2S + 4H_2O + 4I_2$ $H_2SO_4 + 2HI \rightleftharpoons SO_2 + 2H_2O + I_2$
S^{2-}	Pjenušanje. Miris (pokvarenih jaja) H_2S plina, izlučuje se elementni sumpor. Dokazna reakcija: $Pb^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons PbS$ (filter papirom navlažen s $Pb(Ac)_2$ stavljen iznad otvora epruvete pocrni	$ZnS + H_2SO_4 \rightleftharpoons ZnSO_4 + H_2S$ $H_2SO_4 + H_2S \rightleftharpoons SO_2 + 2H_2O + S$
CO_3^{2-}	Pjenušanje. Nastaje bezbojni plin (CO_2) koji se dokazuje zamućenjem baritne vode $CO_2 + Ba(OH)_2 \rightleftharpoons BaCO_3 + H_2O$	$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$
SO_3^{2-}	Pjenušanje. Nastaje bezbojni plin (SO_2) oštrog, zagušljivog mirisa.	$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + H_2O + SO_2$
CrO_4^{2-}	Žuta boja (CrO_4^{2-}) se mijenja u narančasto crvenu ($Cr_2O_7^{2-}$).	$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons K_2Cr_2O_7 + H_2O + K_2SO_4$
NO_2^-	HNO_2 (blago plava boja otopine) Nastaje crvenosmeđi plin (NO_2) oštrog, nadražujućeg mirisa.	$3HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^- + 2NO + H_2O$ $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$

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

$$2NaC_2H_3O_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2HC_2H_3O_2$$

Uzorak koji sadrži nitratni anion razvijat će crveno smeđi plin NO_2 uz dodatak vruće koncentrirane H_2SO_4.

$$4HNO_3 \rightleftharpoons O_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

ISPITIVANJE REDUKCIJSKOG I OKSIDACIJSKOG DJELOVANJA ANIONA

Za ispitivanje **redukcijskog djelovanja aniona** služe razrijeđene otopine $KMnO_4$ (koji je jaki oksidans) i I_2 (koji je slabi oksidans).

$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ ljubičast bezbojan		$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$ žuto-smeđ bezbojan	
• u nekoliko kapi uzorka doda se 1-2 kapi razrijeđene H_2SO_4 i 1 kap $KMnO_4$ • ako se boja odmah ne izgubi potrebno je malo zagrijati		• u nekoliko kapi uzorka doda se 1-2 kapi otopine I_2 i 1-2 kapi škroba pri čemu nastaje plavo obojenje	
• ako boja nestane prisutan je reducens			
Anioni koji obezboje $KMnO_4$	Produkt reakcije	Anioni koji obezboje I_2	Produkt reakcije
$C_2O_4^{2-}$ SO_3^{2-} S^{2-} $S_2O_3^{2-}$ SCN^- Br^- I^- NO_2^- Cl^- (uz koncentriranu H_2SO_4 i zagrijavanje)	CO_2 SO_4^{2-} S SO_4^{2-} SO_4^{2-} Br_2 I_2 NO_3^- Cl_2	SO_3^{2-} S^{2-} $S_2O_3^{2-}$	SO_4^{2-} S $S_4O_6^{2-}$

Pri ispitivanju **oksidacijskog djelovanja aniona** anioni oksidansi oksidiraju I^- u kiseloj otopini KI do I_2 koji sa škrobom daje plavo obojenje.

Anioni koji izlučuju jod iz KI $2I^- - 2e \rightleftharpoons I_2$	Produkt reakcije
NO_2^- CrO_4^{2-} ClO_3^- BrO_3^- NO_3^- (vrlo slabo)	NO Cr^{3+} Cl^- Br^- NO

Ni redukcijska ni oksidacijska svojstva ne pokazuju neki anioni kao što su SO_4^{2-}; CO_3^{2-}; PO_4^{3-} i CH_3COO^-.

REAKCIJE OTOPINA ANIONA SA ZAJEDNIČKIM TALOŽNIM REAGENSIMA

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

Skupina	Zajednički reagens	Anioni
I	$Ca(NO_3)_2$	CO_3^{2-} *; PO_4^{3-}; SO_3^{2-}; $C_2O_4^{2-}$; AsO_4^{3-}; F^-; (SO_4^{2-})
II	$Ba(NO_3)_2$	SO_4^{2-}; CrO_4^{2-}; IO_3^-
III	$Zn(NO_3)_2$	S^{2-}; CN^-; $Fe(CN)_6^{3-}$; $Fe(CN)_6^{4-}$
IV	$AgNO_3$	SCN^-; $S_2O_3^{2-}$; Cl^-; Br^-; I^- (NO_2^-)
V	nema	NO_2^-; NO_3^-, CH_3COO^-; ClO_4^-; BrO_4^-

- CO_3^{2-} se dokazuje u izvornom uzorku

REAKCIJE OTOPINA ANIONA S OTOPINOM $AgNO_3$

$AgNO_3$ je dobro topljiv, Ag_2SO_4 je djelomično a $AgC_2H_3O_2$. Ostale srebrove soli su netopljive u vodi no mogu se otopiti u razrijeđenoj HNO_3 osim AgCl, AgBr,AgJ Ag_2S.

sol	boja	topljivost (u razr. HNO_3)
AgCl	bijela	netopljivo
AgBr	krem	netopljivo
AgI	svjetlo žuta	netopljivo
Ag_2S	crna	netopljivo
Ag_3AsO_4	čokoladno smeđa	topljivo, bezbojna otopina
Ag_3PO_4	žuta	topljivo, bezbojna otopina
Ag_2CrO_4	smeđe crvena	topljivo, žuta otopina
Ag_2CO_3	bijela	topljivo, nastaju mjehurići
Ag_2SO_3	bijela	topljivo, bezbojna otopina
$AgBO_2$	bijela	topljivo, bezbojna otopina

KARAKTERISTIČNE REAKCIJE NEKIH ANIONA

Skupina	Ion	Reagens	Produkt
I	CO_3^{2-}	H^+	CO_2 plin, zamućenje baritne vode
	$C_2O_4^{2-}$	Ca^{2+}	$\underline{CaC_2O_4}$ bijeli, topljiv u jakim kiselinama
	SO_3^{2-}	Ba^{2+}	$\underline{BaSO_3}$ bijeli, topljiv u kiselinama
	PO_4^{3-}	Mg-mikstura	$\underline{MgNH_4PO_4}$ bijeli, topljiv u octenoj kiselini
II	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	$\underline{BaSO_4}$ bijeli, topljiv samo u konc. H_2SO_4
	CrO_4^{2-}	$Pb(NO_3)_2$	$\underline{PbCrO_4}$ žuti
III	S^{2-}	PbO_2^{2-}	$\underline{PbS}$ crni
	$Fe(CN)_6^{4-}$	$FeCl_3$	$\underline{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}$ berlinsko modrilo
IV	Cl^-	$AgNO_3$	$\underline{AgCl}$ bijeli, topljiv u NH_3
	Br^-	$AgNO_3$	$\underline{AgBr}$ svjetlo žuti, slabo topljiv u NH_3
	I^-	$AgNO_3$	$\underline{AgI}$ žuti, netopljiv u NH_3
	SCN^-	$FeCl_3$	$Fe(SCN)_6^{3-}$ crveni kompleks
	$S_2O_3^{2-}$	$AgNO_3$	$\underline{Ag_2S_2O_3}$ bijeli $\rightarrow$ $\underline{Ag_2S}$ crni
V	NO_2^-	$FeSO_4$ kruti + CH_3COOH	$Fe(NO)^{2+}$ smeđi kompleks
	NO_3^-	$FeSO_4$ kruti + konc. H_2SO_4	$Fe(NO)^{2+}$ smeđi prsten
	CH_3COO^-	$FeCl_3$	$(CH_3COO)_3Fe \rightarrow \underline{CH_3COOFe(OH)_2}$ crvena otopina crvenosmeđi

PRIPREMA OTOPINE ZA DOKAZIVANJE ANIONA

Postupci za dokazivanje aniona su primjenjivi za soli koje sadrže samo katione alkalijskih metala, a ako su prisutni drugi kationi treba ih odvojiti. Obično se priprema "sodna otopina" zagrijavanjem smjese krutog uzorka (oko 50 mg) i 1-2 cm^3 zasićene otopine Na_2CO_3 na vodenoj kupelji oko 10 min. Amonijevi ioni prelaze u NH_3 koji ispari iz vruće otopine, a karbonati su dodani u suvišku, pa ove ione treba dokazati u izvornom uzorku. Nastali talog, koji sadrži katione u obliku karbonata, hidrogen karbonata, oksida ili hidroksida, odvoji se centrifugiranjem, a za analizu aniona se uzme bistra otopina koja sadrži anione u obliku natrijevih soli.

Prije daljnih postupaka za dokazivanje aniona, suvišak karbonatnih iona je potrebno ukloniti dodatkom kiseline. U tu svrhu se filtrat podijeli na dva nejednaka dijela, u veći dio doda se HNO_3, a u manji CH_3COOH te se zagrijavanjem ukloni oslobođeni CO_2 iz otopine.

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$$

U većem dijelu dokazuju se svi anioni osim nitrata (budući da dodatkom HNO_3 u otopinu unosimo nitrate, a u manjem dijelu nitrat (budući da smo dodatkom CH_3COOH u otopinu unijeli acetat). Ove kiseline su izabrane za uklanjanje karbonata budući da ni nitrat ni acetat ne talože niti s jednim zajedničkim taložnim reagensom za dokazivanje aniona.

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

KVALITATIVNA ANALIZA ČVRSTIH UZORAKA

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

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

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

Otapalo	Primjedba
H_2O	Ispitati pH otopine, kisela ili lužnata otopina ukazuje na • prisutnost kiseline ili baze topljive u vodi • prisutnost soli koja hidrolizira
HCl razrijeđena i koncentrirana	Kod otapanja može doći do razvijanja plina koji ukazuje na prisutnost odgovarajućih aniona
HNO_3 razrijeđena i koncentrirana	Oksidacijsko otapalo, otapanjem dolazi do promjene oksidacijskog stanja
zlatotopka $V(HCl) : V(HNO_3) = 3 : 1$	Kod otapanja u koncentriranim kiselinama može • zaostati talog zbog zasićenosti otopine • nastati novi teško topljivi spoj, što često rezultira promjenom boje ($PbS \rightarrow PbSO_4$)

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

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

Dio otopine se može upotrijebiti za analizu aniona, a drugi dio se zakiseli s HCl, a zatim zaluži dodatkom NH_3. Pojava taloga ukazuje na prisutnost amfoternih elemenata (Al, Sn, Sb, Cr) koje treba dokazati karakterističnim kemijskim reakcijama u otopini dobivenoj otapanjem nastalog taloga u HCl.

Sredstvo za taljenje	Kemijska reakcija	Spoj
Na_2CO_3	$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons BaCO_3 + Na_2SO_4$	$BaSO_4$; $CaSO_4$; $SrSO_4$
$KHSO_4$	$2KHSO_4 \rightleftharpoons K_2S_2O_7$ $K_2S_2O_7 \rightleftharpoons SO_3 + K_2SO_4$ $Al_2O_3 + 3SO_3 \rightleftharpoons Al_2(SO_4)_3$	Al_2O_3; Fe_2O_3; Cr_2O_3
$Na_2CO_3 + S$	$2SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 9S \rightleftharpoons 2Na_2SnS_3 + 3SO_2 + 2CO_2$	SnO_2; Sb_2O_3; Sb_2O_5

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

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

DOKAZIVANJE UGLJIKA I VODIKA

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

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

Ako uzorak sadrži ugljik, nakon istiskivanja zraka iz epruvete, baritna voda se počinje mutiti od izlučenog $BaCO_3$, a pojava kapljica vode na stijenkama epruvete je dokaz za vodik.

TALJENJE ORGANSKOG UZORKA

Dokazivanje se temelji na taljenju organskog uzorka sa Middletonovom smjesom pri čemu dušik prelazi u CN^- ione, sumpor u S^{2-} ione, a halogenidi u halogenidne ione.

Oko 10 mg uzorka pomiješa se u maloj epruveti sa oko 100 mg smjese cinka i Na_2CO_3 pomiješanih u omjeru 2:1, te se zagrijava plamenom oko 2 minute. Užarena epruveta se uroni u 10 cm^3 vode u čaši od 100 cm^3, epruveta pukne, talina se istrese u čašu i zagrijava pri čemu dolazi do otapanja nastalih natrijevih soli. U zaostalom talogu, koji se centrifugiranjem odvoji, dokazuje se sumpor, a u otopini dušik, sumpor, fosfor i halogenidi.

DOKAZIVANJE SUMPORA

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

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

$$S^{2-} + Fe(CN)_5NO^{2-} \rightleftharpoons Fe(CN)_5NOS^{4-} \text{ (crveni kompleks)}$$

DOKAZIVANJE DUŠIKA

Nakon taljenja s Middletonovom smjesom i otapanja taline dušik se u otopini nalazi u obliku CN^- iona. U 2-3 cm^3 dobivene otopine doda se nekoliko zrna krutog $FeSO_4$ i nekoliko kapi 2M NaOH te se zagrijavanjem prisutni cijanidni ioni prevedu u $Fe(CN)_6^{4-}$. Zatim se doda nekolko kapi $FeCl_3$ i toliko HCl da se otope prisutni hidroksidi. Pojava plavog taloga dokazuje prisutnost dušika u organskom spoju.

DOKAZIVANJE FOSFORA

U 2 cm^3 otopine dobivene otapanjem taline doda se 2 cm^3 koncentrirane HNO_3 te se zagrijava pri čemu se prisutni fosforni spojevi oksidiraju u fosfatne ione. Otopina se ohladi, doda se nekoliko kapi otopine amonijeva molibdata te se ponovo zagrije na oko 50 °C. Ako su prisutni fosfati polagano će se pojaviti žuti talog.

DOKAZIVANJE HALOGENIDA

Ako je u otopini dobivenoj otapanjem taline dokazana prisutnost dušika i sumpora potrebno ih je ukloniti iz otopine prije dokazivanja halogenida. Uklanjanje se vrši dodatkom nekoliko kapi razrijeđene HNO_3 i zagrijavanjem čime izlaze H_2S i HCN (oprez – vrlo otrovni plinovi).

Nakon uklanjanja sumpora i dušika otopini se doda nekoliko kapi HNO_3 i otopina $AgNO_3$ koncentracije 0,05 mol dm^{-3}. Pojava taloga pokazuje prisutnost halogenida. Talog se odcentrifugira te se na temelju boje i topljivosti taloga u NH_3 odredi koji je halogenid prisutan u uzorku.

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

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

TOPLJIVOST SOLI

v. → topljivo u vodi	HNO_3; HCl → topljivo u razrijeđenoj kiselini
vr.v. → topljivo u vrućoj vodi	k.HNO_3; k.HCl → topljivo u koncentriranoj kiselini
sl.v. → slabo topljivo u vodi	zl. → topljivo u zlatotopci
v.r. → razgrađuje se otapanjem u vodi	net. → netopljivo

	Ag	Pb	Hg(I)	Hg(II)	Bi	Cu(II)	Cd	As(III)	As(V)	Sn(II)	Sn(IV)	Sb
acetat	sl.v.	v.	HNO_3	v.	-	v.	v.	-	-	v.r.	v.r.	-
arsenat	HNO_3	HNO_3	HNO_3	HCl	HCl	HCl	HCl	-	-	-	-	-
arsenit	HNO_3	HNO_3	HNO_3	-	HCl	HCl	HCl	-	-	-	-	-
borat	HNO_3	HNO_3	-	-	HCl	HCl	HCl	-	-	-	-	-
bromid	net.	HNO_3	HNO_3	v.	k.HCl	v.	v.	v.r.	-	v.	v.	k.HCl
cijanid	net.	HNO_3	-	v.	-	HCl	HCl	-	-	-	-	-
ferocijanid	net.	net.	-	-	-	net.	HCl	-	-	HCl	net.	-
fericijanid	net.	HNO_3	-	-	-	net.	HCl	-	-	HCl	-	-
fluorid	v.	HNO_3	v.r.	HNO_3	HCl	HCl	v.	v.r.	v.	v.	v.	v.
fosfat	HNO_3	HNO_3	HNO_3	HCl	HCl	HCl	HCl	-	-	-	HCl	-
hidroksid	HNO_3	HNO_3	-	HCl	HCl	HCl	HCl	-	-	HCl	net.	HCl
jodid	net.	net.	Net.	Net.	HCl	-	v.	v.	v.	v.	v.r.	k.HCl
karbonat	HNO_3	HNO_3	HNO_3	-	HCl	HCl	HCl	-	-	-	-	-
klorat	v.	v.	v.	v.	-	v.	v.	-	-	-	-	-
klorid	net.	vr.v.	Net.	v.	k.HCl	v.	v.	v.r.	v.r.	v.	v.	K.HCl
kromat	HNO_3	HNO_3	HNO_3	HCl	HCl	v.	HCl	-	-	-	-	-
nitrat	v.	v.	HNO_3	v.	HNO_3	v.	v.	-	-	-	-	-
nitrit	vr.v.	v.	v.r.	-	-	v.	v.	-	-	-	-	-
oksalat	HNO_3	HNO_3	net.	HCl	HCl	HCl	HCl	-	-	HCl	v.	-
oksid	HNO_3	HNO_3	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HCl	HCl	v	HCl	net.	k.HCl
tiocijanat	net.	HNO_3	HNO_3	Sl.v.	-	HNO_3	HCl	-	-	-	v.	-
sulfat	sl.v.	net.	sl.v.	HNO_3	HNO_3	v.	v.	-	-	v.	v.	H_2SO_4
sulfid	HNO_3	HNO_3	zl.	zl.	HNO_3	HNO.	HNO_3	k.HNO_3	k.HNO_3	HCl	k. HCl	k.HCl
sulfit	k.HNO_3	HNO_3	-	-	-	-	HNO_3	-	-	-	-	-
tartarat	k.HNO_3	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	-	-	-	HCl	-	v.

	Al	Cr	Zn	Mn	Fe(II)	Fe(III)	Ni	Co	Ca	Sr	Ba	Mg
acetat	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.
arsenat	HCl	-	HNO_3	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl
arsenit	-	-	-	HCl	-	HCl	HCl	HCl	HCl	sl.v.	v.	v.
borat	HCl	-	-	HCl	-	-	HCl	-	HCl	HCl	HCl	HCl
bromid	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.
cijanid	-	-	HCl	-	-	-	HNO_3	HNO_3	v.	v.	v.	-
ferocijanid	HCl	-	HCl	HCl	net.	HCl	HCl	net.	vr.v.	v.	HCl	v.
fericijanid	-	-	HCl	-	net.	-	-	net.	v.	-	v.	-
fluorid	v.	v.	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	net.	HCl	HCl	HCl
fosfat	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl
hidroksid	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	v.	HCl
jodid	v.	v.	v.	v.	v.	-	v.	v.	v.	v.	v.	v.
karbonat	-	-	HCl	HCl	HCl	-	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl
klorat	v.	v.	v.	-	-	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.
klorid	v.	v. i net.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.
kromat	-	-	HCl	-	-	v.	-	HCl	v.	sl.v.	HCl	v.
nitrat	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.
nitrit	v.	-	v.	-	-	-	v.	-	v.	v.	v.	-
oksalat	HCl	vr.v.	HCl	HCl	HCl	v.	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl
oksid	HCl	net.	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	v.	HCl
tiocijanat	v.	-	v.	v.	v.	v.	-	v.	v.	v.	v.	v.
sulfat	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	v.	sl.v.	net.	net.	v.
sulfid	HCl	HNO_3	HCl	HCl	HCl	HCl	k.HNO_3	k.HNO_3	HCl	v.	vr.v.	HCl
sulfit	-	-	HCl	HCl	HCl	-	HCl	HCl	HCl	HCl	HCl	v.
tartarat	v.	-	HCl	HCl	HCl	v.	-	HCl	HCl	sl.v.	HCl	sl.v.

GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE SULFATA

Potreban pribor

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

Potrebne kemikalije

Otopina $c(HCl) = 2$ mol dm^{-3}
Otopina $w(BaCl_2)= 5$ %

Postupak

U čašu od 400 cm^3 otpipetira se 20,00 cm^3 uzorka, razrijedi sa destiliranom vodom na volumen od oko 150 cm^3 i zakiseli sa 5 cm^3 klorovodične kiseline $c(HCl) = 2$ mol dm^{-3}. Otopina se zagrije do vrenja, a zatim se dodaje iz pipete kap po kap, 3-5 cm^3 otopine barijeva klorida $w(BaCl_2)=5\%$ uz neprestano miješanje staklenim štapićem. Pričeka se nekoliko minuta da se talog slegne i doda se ponovo nekoliko kapi $BaCl_2$ da se ispita potpunost taloženja. Ako ne nastaje zamućenje, taloženje je potpuno. U tom slučaju čaša se pokrije satnim staklom i zagrijava na vodenoj kupelji jedan sat. Nakon toga se ohladi i filtrira preko filter papira (plava vrpca) uz dekantiranje. Bistri filtrat ispita se dodatkom par kapi $BaCl_2$ na potpunost taloženja. Ako se pojavi talog, analizu treba ponoviti. Ako otopina ostaje bistra filtrat se baci, čaša se ispere i čista podmetne pod lijevak, a zatim se talog kvantitativno prebaci na filter papir i ispire malim količinama vruće vode do negativne reakcije na kloride (obično je potrebno 8-10 ispiranja). Filter papir sa talogom prenese se u ižareni i izvagani porculanski lončić i oprezno spali, a zatim se žari na 700-800 °C oko 30 minuta. Ohladi se u eksikatoru i važe. Žarenje se ponavlja do konstante mase.

Reakcija:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4$$
$$n(S)=n(BaSO_4)$$

Odredite masu sumpora u 25 cm^3 (mg S u 25 cm^3).

GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE FOSFATA

Potreban pribor

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

Potrebne kemikalije

Magnezijeva mikstura (50 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 100 g NH_4Cl + 5 cm^3 3 M HCl 1 u dm^3 otopine)
$w(NH_3)$= 25% (koncentrirana otopina)
$w(NH_3)$= 0,012% (razrijeđena otopina)
Otopina klorovodične kiseline c(HCl)=2 mol dm^{-3}
Metilno crvenilo (w=0,1 % u 60 %-tnom etanolu)

Postupak

U čašu od 250 cm^3 otpipetira se 20,00 cm^3 otopine uzorka, doda se oko 50 cm^3 destilirane vode i 10 cm^3 2 M HCl, te nekoliko kapi metilnog crvenila. Otopini se doda 20 cm^3 magnezijeve miksture i zatim, kap po kap, uz snažno miješanje, koncentriranog NH_3 dok otopina ne postane žuta. Tekućina se miješa još oko 5 minuta, odnosno do pojave taloga i zatim doda još 5 cm^3 konc. NH_3 u suvišku.
Tako istaloženi talog magnezijamonij fosfata ostavi se stajati najmanje 4 sata ili bolje preko noći, a zatim se filtrira preko filter papira (bijela vrpca) i ispire razrijeđenom otopinom NH_3. Filter papir s talogom se spali, a zatim žari na temperaturi od oko 1000 °C do konstantne mase. Ižareni talog treba biti bijel ili svijetlo siv. Nakon što se talog ohladi u eksikatoru, važe se kao magnezijev pirofosfat $Mg_2P_2O_7$.

Reakcije:

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \overset{\text{Taloženje}}{\rightleftharpoons} MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$$

$$2MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \overset{\text{Žarenje}}{\rightleftharpoons} Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + 7H_2O$$

Odredite masu P_2O_5 u 25 cm^3 otopine (mg P_2O_5 / 25 cm^3 otopine).

Literatura:

1. J. J. Lagowski, C. H .Sorum, *Introduction to Semimicro Qualitative Analysis*, 8th Ed., Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2004.

2. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, prijevod: N. Kujundžić, V. Allegretti Živčić, A. Živković, Školska knjiga, Zagreb 1999.

1. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Fundamentals of Analytical Chemistry, 8. izd., Thomson,Brooks/Cole, Belmont CA, 2004.

2. M. Kaštelan-Macan, Kemijska analiza u sustavu kvalitete, Školska knjiga, Zagreb, 2003.

3. H.P. Latscha, G.W. Linti, H.A. Klein, Analytische Chemie, Springer-Verlag 2004.