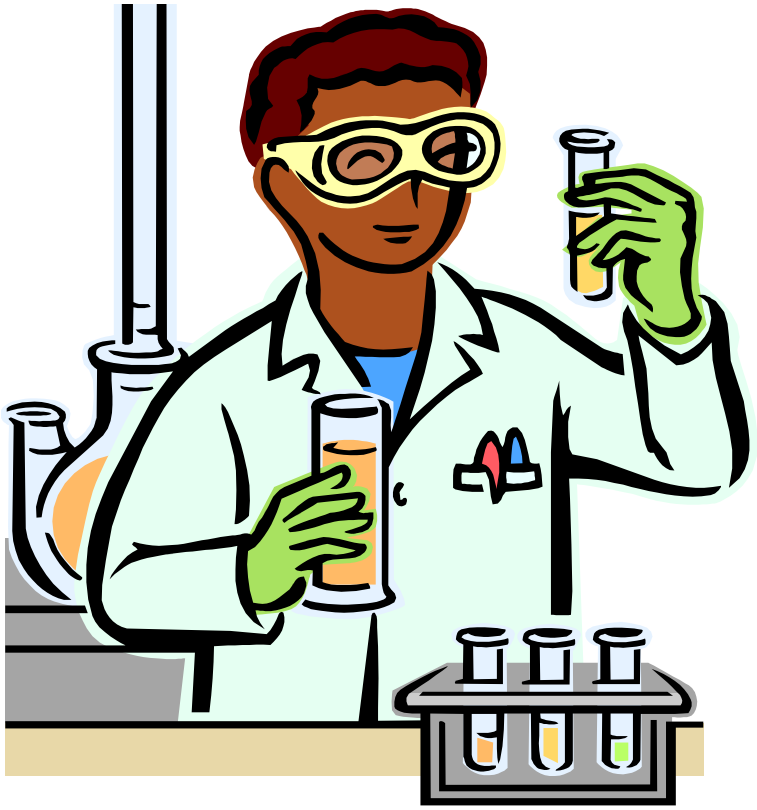
ANALITIČKA KEMIJA

– ODREĐIVANJE KATIONA –



KVALITATIVNA ANALIZA ANORGANSKIH TVARI

1. ČVRSTI UZORAK - “reakcije suhim putem”
   - prethodna dokazivanja, pomoćni dokaz

2. OTOPINA - “reakcije mokrim putem”
   - temeljitija i sigurnija analiza

- Analiza kationa i aniona u otopini koji su u ravnoteži
- Reakcijom između dva iona nastaje produkt koji ovisi o:
  - kemijsko-fizikalnoj prirodi iona
  - uvjetima u kojima ioni reagiraju
- Kemijska ravnoteža
  - promjenom uvjeta (pH, dodatak reagensa, uklanjanjem spoja ili iona koji sudjeluje u ravnoteži)

ANALIZA OTOPINE UZORKA:

- Vizualno ispitivanje otopine:
  1. boja (i miris)
  2. pH
  3. prisutstvo taloga ⇨ boja i izgled taloga (kristalan, želatinozan, amorfan)

TEHNIKE RADA

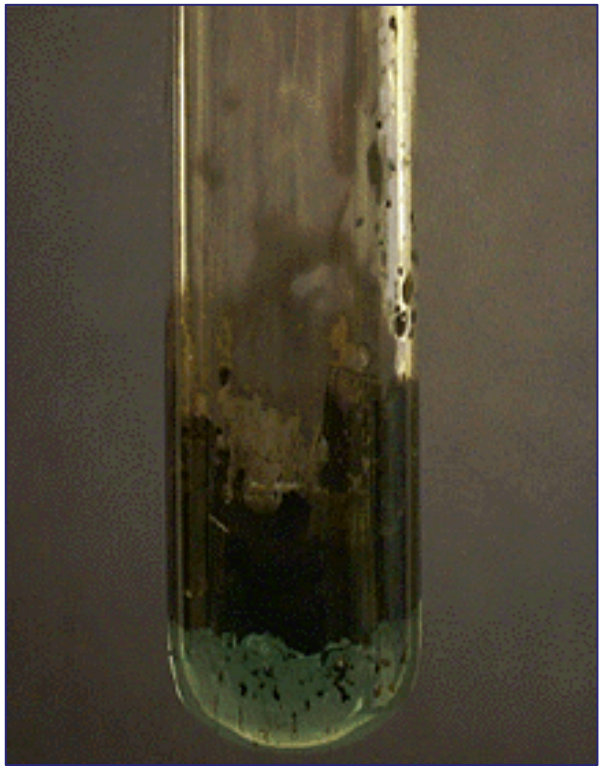
- makro, semi-mikro, mikro i ultra-mikro tehnika
- razlika: količina uzorka, volumen otopine uzorka i reagensa, laboratorijski pribor

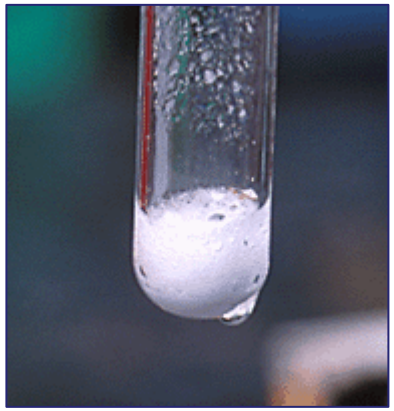
Semi-mikro kvalitativna kemijska analiza anorganskog uzorka obuhvaća:

1. Prva zapažanja i pripremu uzoraka za analizu

Semi-mikro kvalitativna kemijska analiza anorganskog uzorka obuhvaća:

2. Ispitivanje čvrstog uzorka





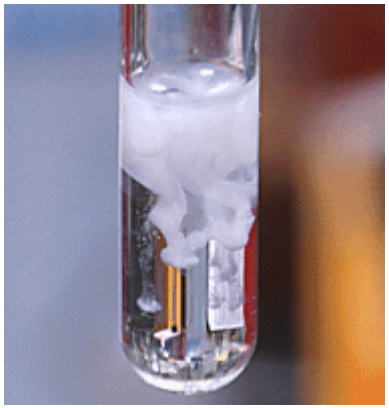
Semi-mikro kvalitativna kemijska analiza anorganskog uzorka obuhvaća:

3. Sistematsko dokazivanje kationa




Semi-mikro kvalitativna kemijska analiza anorganskog uzorka obuhvaća:

4. Dokazivanje aniona



SISTEMATSKA ILI SLIJEDNA ANALIZA KATIONA

- OTOPINA ČISTIH KATIONA (NJIHOVIH ČISTIH SOLI)
- OTOPINA SMJESE KATIONA

- TALOŽENJE

$$MeS \rightleftarrows Me^{2+} + S^{2-}$$

$$K_{PT}(MeS) > c(Me^{2+}) \cdot c(S^{2-}) \Rightarrow \text{NEZASIĆENA OTOPINA}$$

$$K_{PT}(MeS) = c(Me^{2+}) \cdot c(S^{2-}) = [Me^{2+}][S^{2-}] \Rightarrow \text{ZASIĆENA OTOPINA}$$

$$K_{PT}(MeS) < c(Me^{2+}) \cdot c(S^{2-}) \Rightarrow \text{PREZASIĆENA OTOPINA}$$

$$\Rightarrow \text{STVARA SE TALOG}$$

SKUPINA	ZAJEDNIČKI		TALOŽE SE KATIONI
	TALOŽNI REAGENS	ION	
I	Razrijeđena otopina HCl	Cl^-	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}
II	$(NH_4)_2S$ u kloridno kiseloj otopini, *c*(HCl) = 0,3 mol/L	S^{2-}	**II A skupina** Sulfidi netopljivi u otopini $(NH_4)_2S_2$ Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} **II B skupina** Sulfidi topljivi u otopini $(NH_4)_2S_2$ As(III), As(V), Sb^{3+}, Sb(V), Sn^{2+}, Sn^{4+}
III	Amonijska lužina NH_3-voda + NH_4Cl	OH^-	Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, (Mn^{2+})
IV	$(NH_4)_2S$	S^{2-}	Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}
V	$(NH_4)_2CO_3$	CO_3^{2-}	Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}
VI	Nema reagensa		Na^+, K^+, Mg^{2+}, NH_4^+

SISTEMATSKA ILI SLIJEDNA ANALIZA KATIONA

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

Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Sb^{3+}, $H_2SbO_4^-$, Sn^{2+}, Sn^{4+}, $H_2AsO_3^-$, $H_2AsO_4^-$

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

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

Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}

Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, NH_4^+

6M HCl

GRUPA 1: Netopivi kloridi

AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2

Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Sb^{3+}, $H_2SbO_4^-$, Sn^{2+}, Sn^{4+}, $H_2AsO_3^-$, $H_2AsO_4^-$

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

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

Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}

Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, NH_4^+

$(NH_4)_2S$ $(pH = 0,5)$

GRUPA 2: Sulfidi u kiselom mediju

CuS, Bi_2S_3, CdS, PbS, HgS, Sb_2S_3, SnS_2, As_2S_3

$(NH_4)_2S_x$

...

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

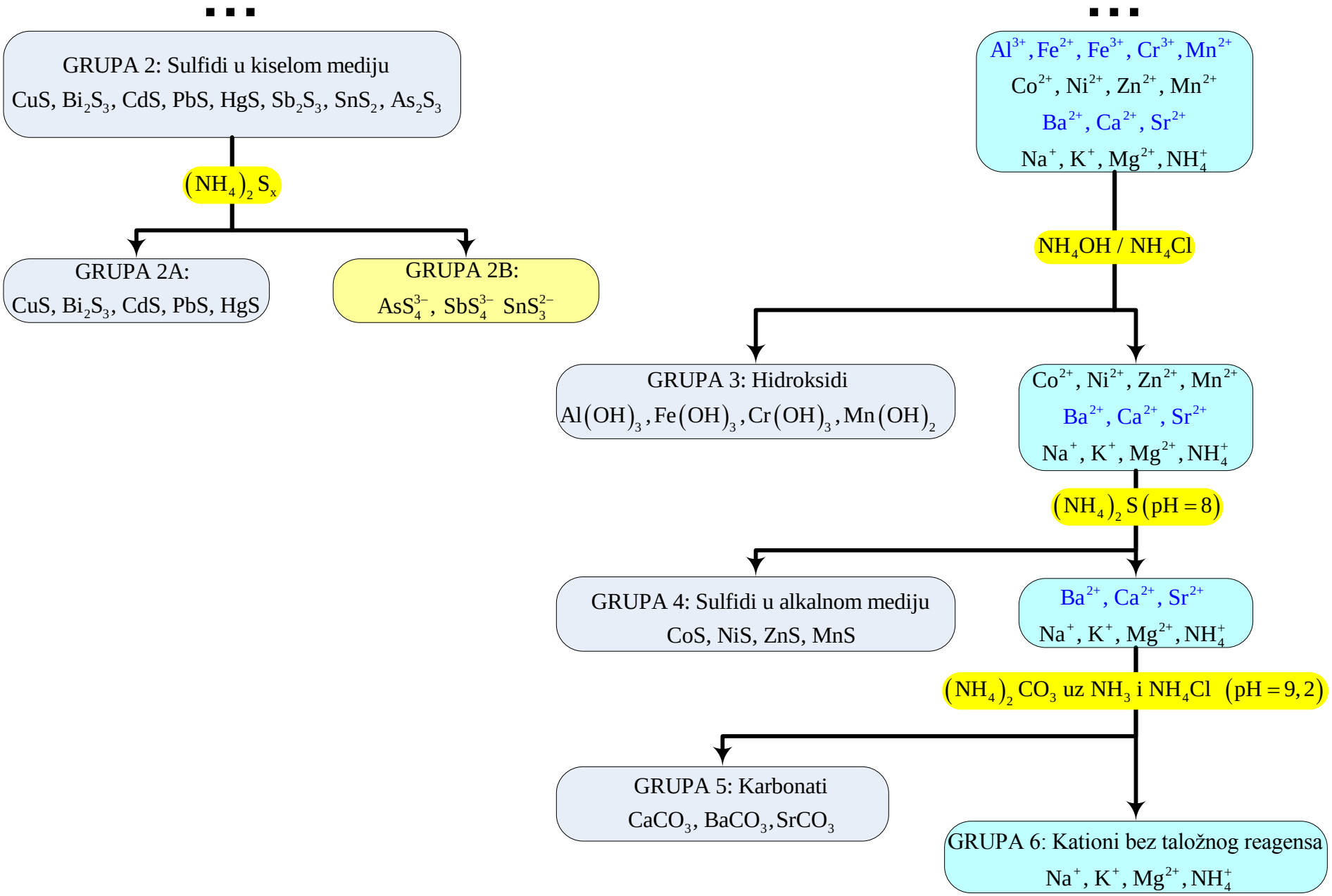
Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}

Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}

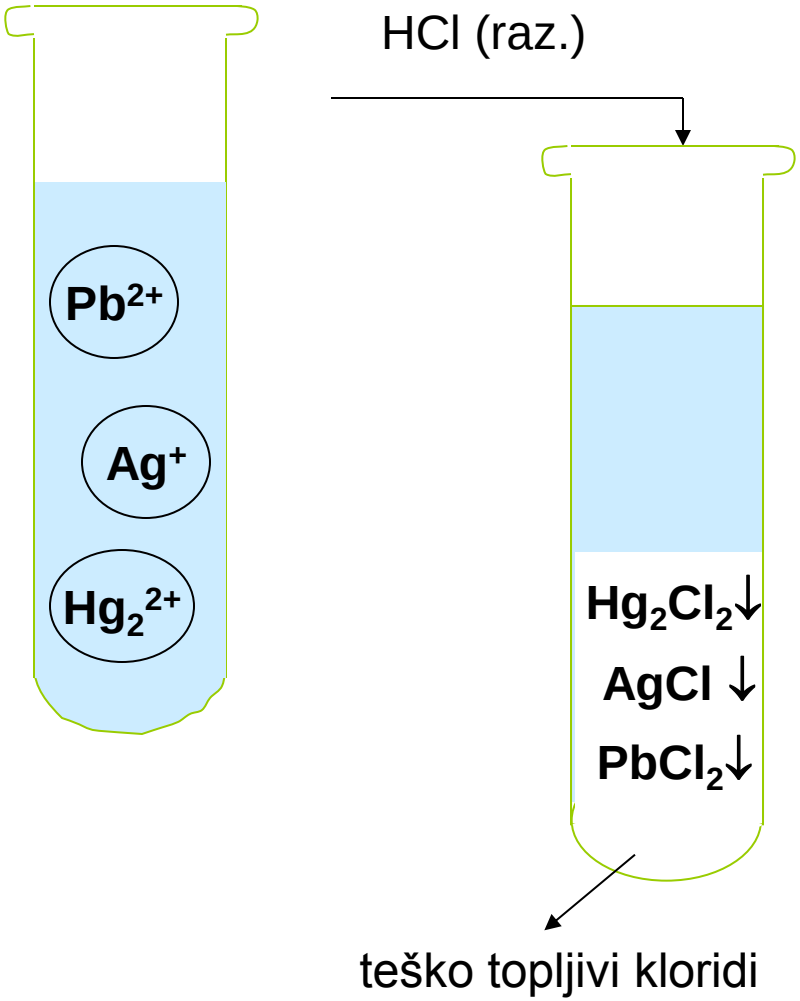
Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, NH_4^+

NH_4OH / NH_4Cl

...


GRUPA 2: Sulfidi u kiselom mediju
CuS, Bi2S3, CdS, PbS, HgS, Sb2S3, SnS2, As2S3
(NH4)2 Sx
GRUPA 2A:
CuS, Bi2S3, CdS, PbS, HgS
GRUPA 2B:
AsS4 3−, SbS4 3− SnS3 2−
Al3+, Fe2+, Fe3+, Cr3+, Mn2+
Co2+, Ni2+, Zn2+, Mn2+
Ba2+, Ca2+, Sr2+
Na+, K+, Mg2+, NH4+
NH4OH / NH4Cl
GRUPA 3: Hidroksidi
Al(OH)3, Fe(OH)3, Cr(OH)3, Mn(OH)2
Co2+, Ni2+, Zn2+, Mn2+
Ba2+, Ca2+, Sr2+
Na+, K+, Mg2+, NH4+
(NH4)2 S (pH = 8)
GRUPA 4: Sulfidi u alkalnom mediju
CoS, NiS, ZnS, MnS
Ba2+, Ca2+, Sr2+
Na+, K+, Mg2+, NH4+
(NH4)2 CO3 uz NH3 i NH4Cl (pH = 9,2)
GRUPA 5: Karbonati
CaCO3, BaCO3, SrCO3
GRUPA 6: Kationi bez taložnog reagensa
Na+, K+, Mg2+, NH4+

KATIONI I SKUPINE



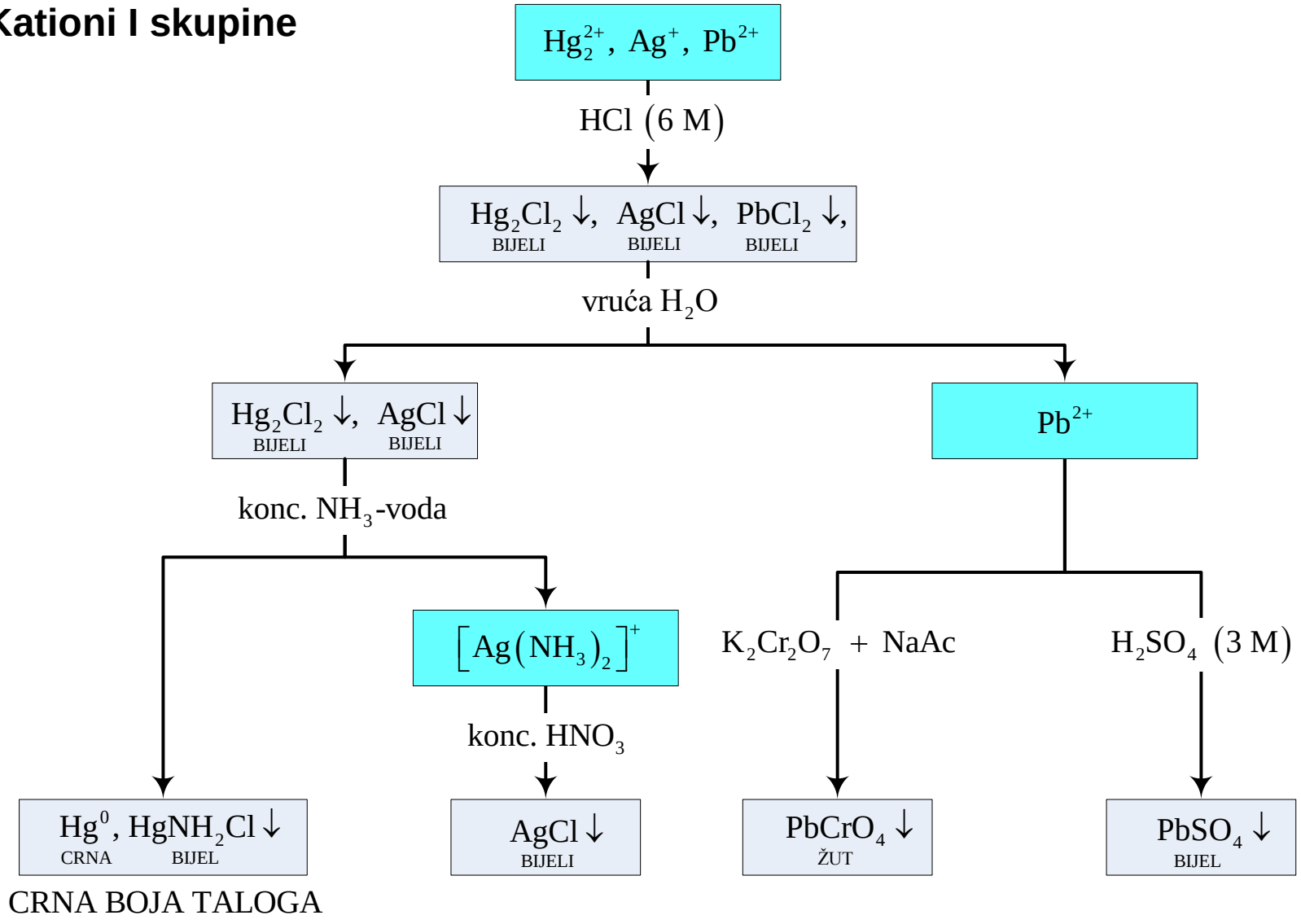
$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows PbCl_2 \downarrow$$
BIJELI

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

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

KATIONI I SKUPINE

Kationi I skupine



KATIONI I SKUPINE – Pb^{2+}

OLOVO, Pb^{2+}

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

BIJELI

$$PbCl_2 \downarrow \xrightarrow{H_2O(\text{vruća})} Pb^{2+} + 2Cl^-$$

a) $$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2PbCrO_4 \downarrow + 2H^+$$

ŽUTI

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

BIJELI

Dodatak CH_3COONa:

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

KATIONI I SKUPINE – Ag^+

SREBRO, Ag^+

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows \underset{\text{BIJELI}}{AgCl\downarrow}$$

$$AgCl\downarrow + 2NH_3 \rightleftarrows \left[Ag\left(NH_3\right)_2\right]^+ + Cl^-$$

$$\left[Ag\left(NH_3\right)_2\right]^+ + Cl^- + 2H^+ \rightleftarrows \underset{\text{BIJELI}}{AgCl\downarrow} + 2NH_4^+$$

H^+ iz HNO_3

KATIONI I SKUPINE - Hg_2^{2+}

ŽIVA(I), Hg_2^{2+}

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows \underset{\text{BIJELI}}{Hg_2Cl_2}\downarrow$$

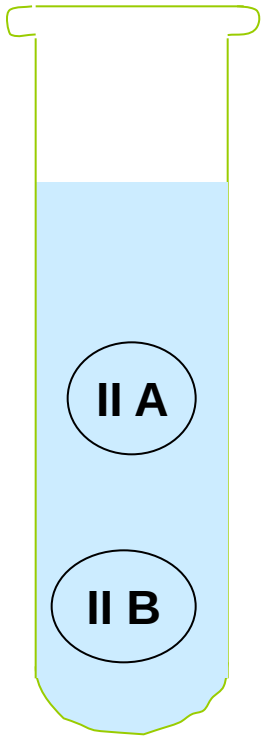
$$Hg_2Cl_2\downarrow + 2NH_3 \rightleftarrows \underset{\text{CRNI}}{Hg}\downarrow + \underset{\text{BIJELI}}{HgNH_2Cl}\downarrow + NH_4^+ + Cl^-$$

Disproporcioniranje žive:

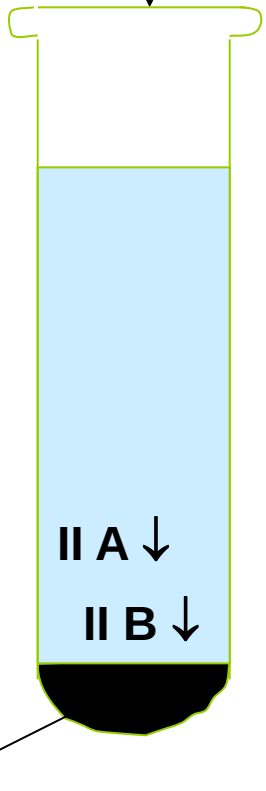
$$Hg_2^{2+} \rightarrow Hg^0 + Hg^{2+}$$

KATIONI II SKUPINE

taložni reagens $(NH_4)_2S$

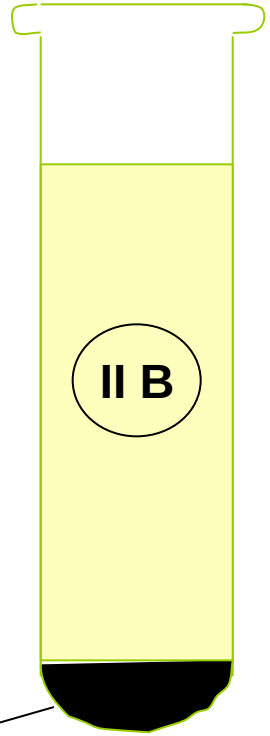


Taložni reagens **$(NH_4)_2S$**



teško topljivi sulfidi

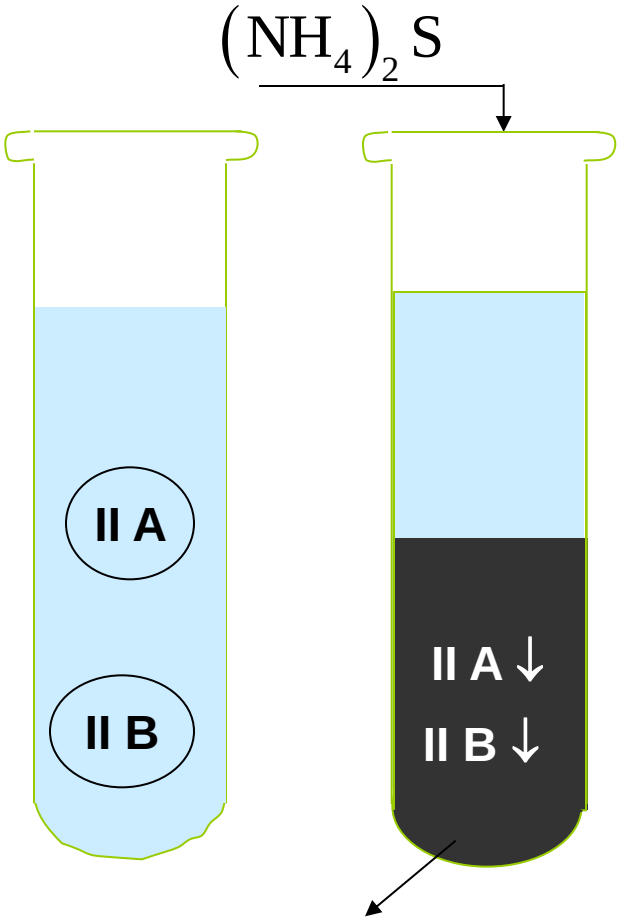
Talog + **$(NH_4)_2S_x$**



II A ↓

KATIONI II SKUPINE

taložni reagens $(NH_4)_2S$



teško topljivi sulfidi

$$Hg^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{CRNI}}{HgS}$$

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{CRNI}}{PbS}\downarrow \qquad Bi^{3+} + S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{SMEĐI}}{Bi_2S_3}\downarrow$$

$$Cu^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{CRNI}}{CuS}\downarrow \qquad Cd^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{ŽUTI}}{CdS}\downarrow$$

$$2H_3AsO_4 + 5S^{2-} + 10H^+ \rightleftarrows \underset{\text{ŽUTI}}{As_2S_5}\downarrow + 8H_2O$$

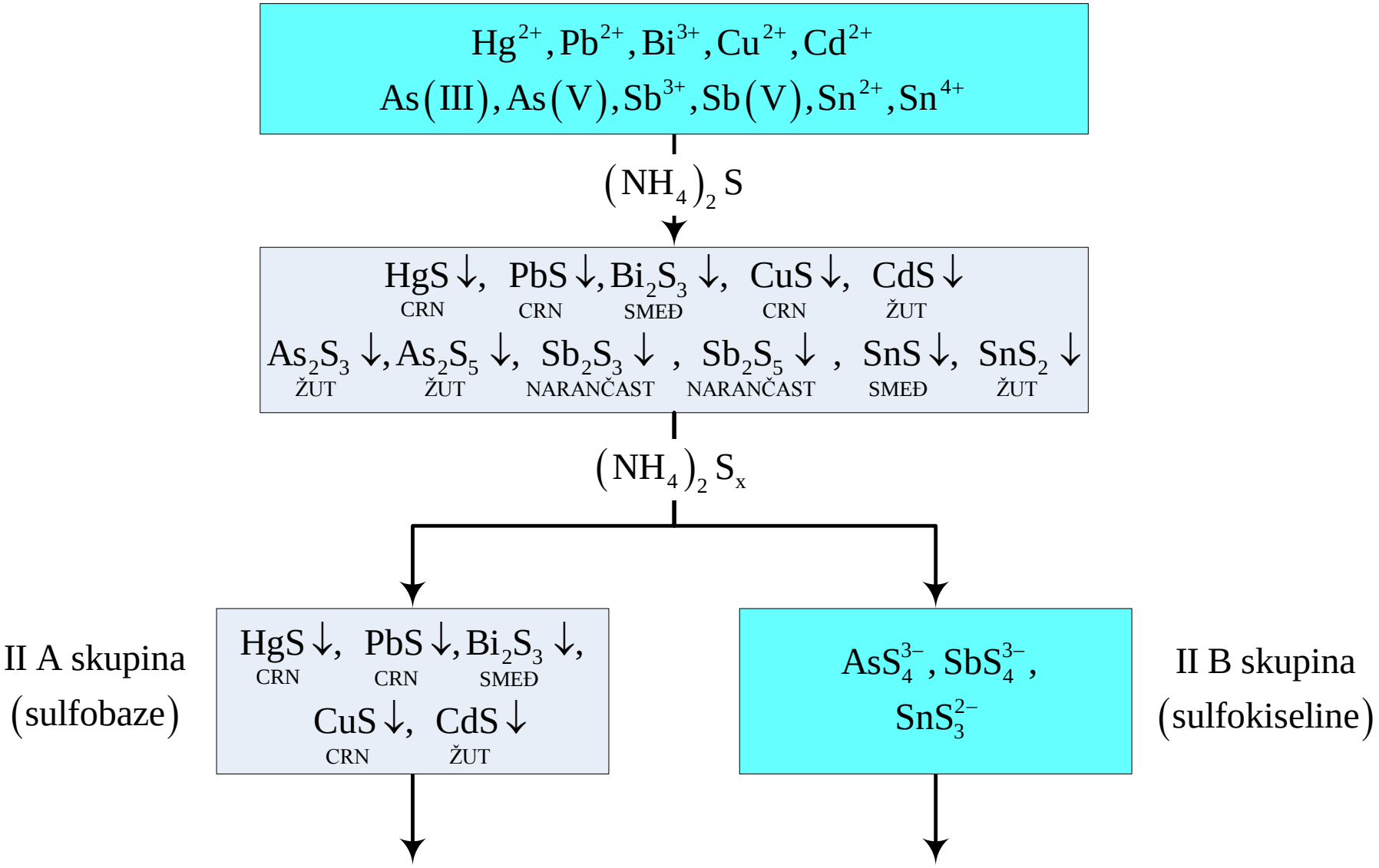
$$2H_3AsO_3 + 3S^{2-} + 6H^+ \rightleftarrows \underset{\text{ŽUTI}}{As_2S_3}\downarrow + 6H_2O$$

$$2H_3SbO_4 + 5S^{2-} + 10H^+ \rightleftarrows \underset{\text{NARANČAST}}{Sb_2S_5}\downarrow + 8H_2O$$

$$2Sb^{3+} + 3S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{NARANČAST}}{Sb_2S_3}\downarrow$$

$$Sn^{4+} + 2S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{ŽUTI}}{SnS_2}\downarrow \qquad Sn^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{SMEĐI}}{SnS}\downarrow$$

Kationi II skupine



KATIONI II SKUPINE

$H_2S \Rightarrow$ slaba dvoprotonska kiselina

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad K_1 = 1\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \qquad K_2 = 1{,}3\cdot10^{-13}\ \text{M}$$

U neutralnoj vodenoj otopini $(\text{pH} = 7)$ u kojoj je $c(H_2S) = 0{,}1\ \text{M}$:

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-}$$

$$K_{\text{KUM}} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1{,}3\cdot10^{-20}\ \text{M}^2$$

$$[S^{2-}] = \frac{K_{\text{KUM}}\ [H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{1{,}3\cdot10^{-20}\ \text{M}^2 \cdot 0{,}1\ \text{M}}{(10^{-7}\ \text{M})^2} = 1{,}3\cdot10^{-7}\ \text{M}$$

$$[M^{2+}] \cdot [S^{2-}] = K_{\text{PT}}$$

$$[1\cdot10^{-5}\ \text{M}][1{,}3\cdot10^{-7}\ \text{M}] = 1{,}3\cdot10^{-12}\ \text{M}^2 \quad \Rightarrow \boxed{\text{Taloži i II i IV skupina!!!}}$$

KATIONI II SKUPINE

Uz dodatak jake kiseline HCl

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-}$$

$$\uparrow$$

$$H^+ \text{ (iz HCl, } c = 0{,}3 \text{ M)}$$

$$c\left(H^+\right) = c\left(HCl\right) = 0{,}3 \text{ M}$$

$$\left[S^{2-}\right] = \frac{K_{KUM}\ \left[H_2S\right]}{\left[H^+\right]^2} = \frac{1{,}3\cdot10^{-20}\ \text{M}^2 \cdot 0{,}1 \text{ M}}{\left(0{,}3 \text{ M}\right)^2} = 1{,}4\cdot10^{-20}\ \text{M}$$

$$\left[M^{2+}\right]\cdot\left[S^{2-}\right] = K_{PT}$$

$$\left[1\cdot10^{-5}\right]\left[1{,}4\cdot10^{-20}\right] = 1{,}4\cdot10^{-25}\ \text{M}^2 \quad \Rightarrow$$ Taloži samo II skupina!!!

Sulfidi I i II skupine kationa teže topljivi (manja K_{PT}) od sulfida III i IV skupine kationa (veća K_{PT})

PRIMJER

Usporedimo K_{PT} dvovalentnih kationa II., III. i IV. skupine:

II. SKUPINA		III. SKUPINA		IV. SKUPINA	
$K_{PT}(HgS) =$	$2 \cdot 10^{-53}$	$K_{PT}(FeS) =$	$8 \cdot 10^{-19}$	$K_{PT}(MnS) =$	$3 \cdot 10^{-11}$
$K_{PT}(PbS) =$	$3 \cdot 10^{-28}$			$K_{PT}(CoS) =$	$5 \cdot 10^{-22}$
$K_{PT}(SnS) =$	$1 \cdot 10^{-26}$			$K_{PT}(ZnS) =$	$2 \cdot 10^{-25}$
$K_{PT}(CdS) =$	$1 \cdot 10^{-27}$			$K_{PT}(NiS) =$	$4 \cdot 10^{-20}$
$K_{PT}(CuS) =$	$8 \cdot 10^{-37}$				

Kolike koncentracije sulfidnih iona su potrebne za njihovo taloženje?

PRIMJER

Usporedimo K_{PT} dvovalentnih kationa II., III. i IV. skupine:

II. SKUPINA		III. SKUPINA		IV. SKUPINA	
$K_{PT}(HgS) =$	$2 \cdot 10^{-53}$	$K_{PT}(FeS) =$	$8 \cdot 10^{-19}$	$K_{PT}(MnS) =$	$3 \cdot 10^{-11}$
$K_{PT}(PbS) =$	$3 \cdot 10^{-28}$			$K_{PT}(CoS) =$	$5 \cdot 10^{-22}$
$K_{PT}(SnS) =$	$1 \cdot 10^{-26}$			$K_{PT}(ZnS) =$	$2 \cdot 10^{-25}$
$K_{PT}(CdS) =$	$1 \cdot 10^{-27}$			$K_{PT}(NiS) =$	$4 \cdot 10^{-20}$
$K_{PT}(CuS) =$	$8 \cdot 10^{-37}$				

Kolike koncentracije sulfidnih iona su potrebne za njihovo taloženje?

$$MeS \rightleftarrows Me^{2+} + S^{2-} \Rightarrow K_{PT}(MeS) = \left[Me^{2+}\right]\left[S^{2-}\right]$$

$$\left[S^{2-}\right] = \frac{K_{PT}(MeS)}{\left[Me^{2+}\right]}$$

II. SKUPINA	III. SKUPINA	IV. SKUPINA
$c\left(S^{2-}\right)_{HgS} = 2\cdot10^{-51}\ M$	$c\left(S^{2-}\right)_{FeS} = 8\cdot10^{-17}\ M$	$c\left(S^{2-}\right)_{MnS} = 3\cdot10^{-9}\ M$
$c\left(S^{2-}\right)_{PbS} = 3\cdot10^{-26}\ M$		$c\left(S^{2-}\right)_{CoS} = 5\cdot10^{-20}\ M$
$c\left(S^{2-}\right)_{SnS} = 1\cdot10^{-24}\ M$		$c\left(S^{2-}\right)_{ZnS} = 2\cdot10^{-23}\ M$
$c\left(S^{2-}\right)_{CdS} = 1\cdot10^{-25}\ M$		$c\left(S^{2-}\right)_{NiS} = 4\cdot10^{-18}\ M$
$c\left(S^{2-}\right)_{CuS} = 8\cdot10^{-35}\ M$		

1. Ukoliko podesimo koncentraciju sulfida malo iznad 10^{-24} M taložiti će odabrani kationi druge skupine. Pri tim uvijetima ne talože ostali odabrani kationi.
2. Kada odvojimo katione druge skupine, preostale katione možemo taložiti većim koncentracijama sulfidnog iona.
3. Za Fe^{2+} potrebno iznad $8\cdot10^{-17}$ M. Pri tim uvjetima taložili bi i kationi četvrte skupine. Zato je bilo potrebno pronaći drugi taložni reagens za treću skupinu.
4. Kada odvojimo katione treće skupine, možemo taložiti katione četvrte skupine visokim koncentracijama sulfidnog iona.

POSTUPAK TALOŽENJA SULFIDA KATIONA II SKUPINE S $(NH_4)_2S$

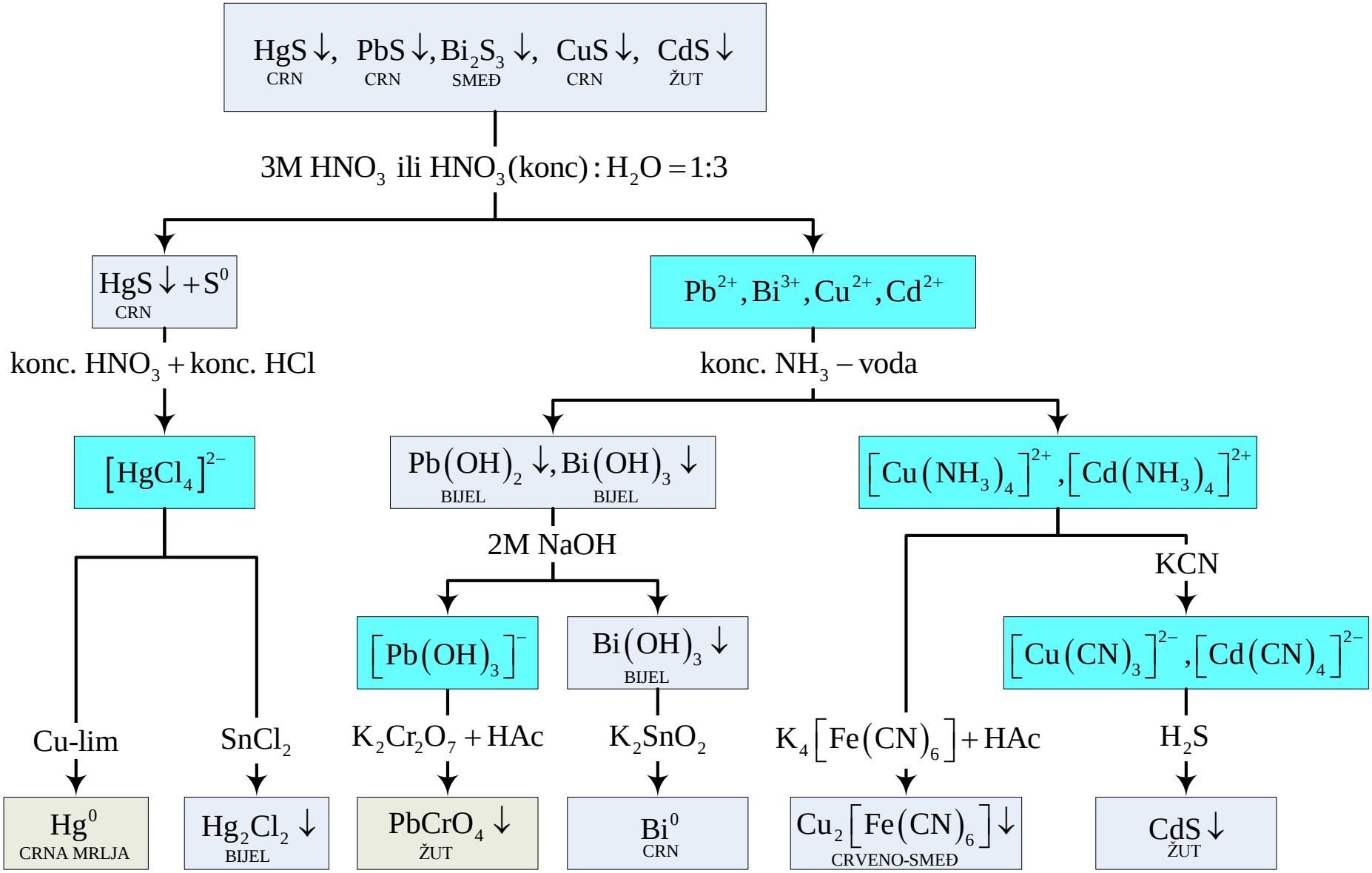
1. Uliti u kivetu, koja ima skalu s oznakom volumena, 1 mL (ako nema skale 30 kapi) otopine iza taloženja I. skupine ili izvorne otopine ako nije bilo prve skupine.

2. Otopini zatim dodati nekoliko kapi (10) amonijevog sulfida $c((NH_4)_2S) = 3M$ protresajući kivetu.

3. Reagens dodavati do potpunog taloženja tj. dok se talog više ne stvara.

4. Centrifugirati.

Kationi II A skupine



II A SKUPINA – Hg^{2+}

ŽIVA(II), Hg^{2+}

$$Hg^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{CRNI}}{HgS\downarrow}$$

$$3HgS + 12Cl^- + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftarrows 3\left[HgCl_4\right]^{2-} + 3S^0 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

r: $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftarrows NO\uparrow + 2H_2O$ / ·2

o: $S^{2-} \rightleftarrows S^0 + 2e^-$ / ·3 /+

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

$$2\left[HgCl_4\right]^{2-} + Sn^{2+} \rightleftarrows \underset{\text{BIJELI}}{Hg_2Cl_2\downarrow} + Sn^{4+} + 6Cl^-$$

r: $2\left[HgCl_4\right]^{2-} + 2e^- \rightleftarrows Hg_2Cl_2\downarrow + 6Cl^-$

o: $Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2e^-$ /+

$$2\left[HgCl_4\right]^{2-} + Sn^{2+} \rightleftarrows Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{4+} + 6Cl^-$$

$$Hg_2Cl_2\downarrow + Sn^{2+} \rightleftarrows \underset{\text{CRNA}}{2\,Hg^0\downarrow} + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

r: $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Hg^0 + 2Cl^-$

o: $Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2e^-$ /+

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

II A SKUPINA – Hg^{2+}

ŽIVA(II), Hg^{2+}

$$[HgCl_4]^{2-} + Cu \underset{CRN}{\rightleftarrows} Hg\downarrow + Cu^{2+} + 4Cl^-$$

II A SKUPINA – Hg^{2+}

ŽIVA(II), Hg^{2+}

ZLATOTOPKA:

o: $Cl^- \rightleftarrows Cl^0 + e^-$ / ·3

r: $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftarrows NO\uparrow + 2H_2O$

$$\underbrace{3Cl^- + NO_3^-}_{(3\ :\ 1)} + 4H^+ \rightleftarrows NO\uparrow + 3Cl^0 + 2H_2O$$

$HgS\downarrow + 2Cl^0 + 2Cl^- \rightleftarrows S^0 + [HgCl_4]^{2-}$

o: $S^{2-} \rightleftarrows S^0 + 2e^-$

r: $Cl^0 + e^- \rightleftarrows Cl^-$ / ·2

$S^{2-} + 2Cl^0 \rightleftarrows S^0 + 2Cl^-$

II A SKUPINA – Pb^{2+}

OLOVO, Pb^{2+}

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{CRN}}{PbS\downarrow}$$

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

r : $NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} \rightleftarrows NO\uparrow + 2H_2O$ / ·2

o: $S^{2-} \rightleftarrows S^{0} + 2e^{-}$ / ·3

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

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

$$Pb(OH)_2 + OH^{-} \rightleftarrows Pb(OH)_3^{-}$$

$$2Pb(OH)_3^{-} + Cr_2O_7^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{ŽUT}}{2PbCrO_4\downarrow} + H_2O + 4OH^{-}$$

Dodatak CH_3COOH pomiče reakciju u desno!!!

II A SKUPINA – Bi^{3+}

BIZMUT, Bi^{3+}

$$Bi^{3+} + S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{SMEĐ}}{Bi_2S_3}\downarrow$$

$$Bi_2S_3 + 8H^+ + 2NO_3^- \rightleftarrows 2Bi^{3+} + 3S^0 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$r: NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftarrows NO\uparrow + 2H_2O \quad / \cdot 2$$

$$o: S^{2-} \rightleftarrows S^0 + 2e^- \quad / \cdot 3$$

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

$$Bi^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows \underset{\text{BIJELI}}{Bi(OH)_3}\downarrow$$

$$2Bi(OH)_3 + 3Sn(OH)_3^- + 3OH^- \rightleftarrows \underset{\text{CRN}}{2Bi^0} + 3Sn(OH)_6^{2-}$$

$$r: Bi(OH)_3 + 3e^- \rightleftarrows Bi^0 + 3OH^- \quad / \cdot 2$$

$$o: [Sn(OH)_3]^- + 3OH^- \rightleftarrows [Sn(OH)_6]^{2-} + 2e^- \quad / \cdot 3$$

$$2Bi(OH)_3 + 3[Sn(OH)_3]^- + 3OH^- \rightleftarrows 2Bi^0 + 3[Sn(OH)_6]^{2-}$$

II A SKUPINA – Bi^{3+}

BIZMUT, Bi^{3+}

Priprava $\left[Sn(OH)_3\right]^-$:

$$SnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Sn(OH)_2 + 2Na^+ + 2Cl^-$$

$$Sn(OH)_2 + OH^- \rightarrow \left[Sn(OH)_3\right]^-$$

II A SKUPINA – Cu^{2+}

BAKAR, Cu^{2+}

$$Cu^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{CRN}}{CuS\downarrow}$$

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

r : $NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} \rightleftarrows NO\uparrow + 2H_2O$ / ·2

o: $S^{2-} \rightleftarrows S^{0} + 2e^{-}$ / ·3

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

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows \underset{\text{PLAV}}{\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}}$$

$$2\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + K_4\left[Fe(CN)_6\right] \rightleftarrows \underset{\text{CRVENO-SMEĐ}}{Cu_2\left[Fe(CN)_6\right]\downarrow} + 8NH_3 + 4K^{+}$$

II A SKUPINA – Cd^{2+}

KADMIJ, Cd^{2+}

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

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

$$r: NO_3^{-} + 4H^{+} + 3e^{-} \rightleftarrows NO\uparrow + 2H_2O \quad / \cdot 2$$

$$o: S^{2-} \rightleftarrows S^{0} + 2e^{-} \quad / \cdot 3$$

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

$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows \underset{\text{BEZBOJAN}}{\left[Cd(NH_3)_4\right]^{2+}}$$

$$2\left[Cd(NH_3)_4\right]^{2+} + 4CN^{-} \rightleftarrows 2\left[Cd(CN)_4\right]^{2-} + 8NH_3$$

$$\left[Cd(CN)_4\right]^{2-} + H_2S \rightleftarrows \underset{\text{ŽUT}}{CdS\downarrow} + 4CN^{-} + 2H^{+}$$

II A SKUPINA – Cd^{2+}

KADMIJ, Cd^{2+} uz BAKAR, Cu^{2+}

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}$$
PLAV

$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows \left[Cd(NH_3)_4\right]^{2+}$$
BEZBOJAN

DODAJE SE KCN!

$$\left[Cd(NH_3)_4\right]^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows Cu(CN)_2\downarrow + 4NH_3$$
BEZBOJAN — ŽUT

$$\left[Cd(NH_3)_4\right]^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows \left[Cd(CN)_4\right]^{2-} + 4NH_3$$
BEZBOJAN

$$Cu(CN)_2\downarrow \rightleftarrows CuCN\downarrow + \frac{1}{2}(CN)_2\uparrow$$
BIJELI

$\Downarrow$
PLIN DICIJAN

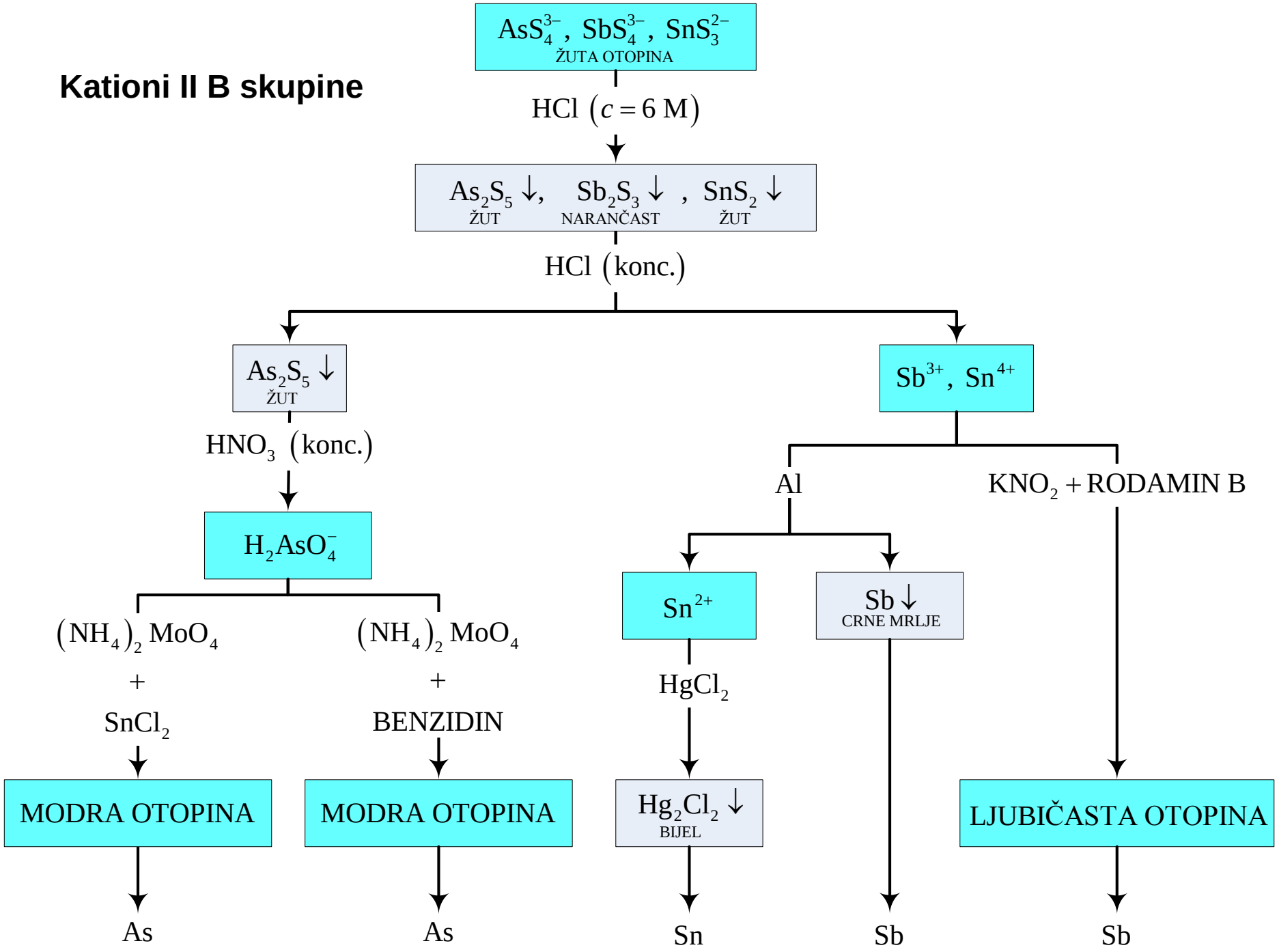
$$CuCN\downarrow + 2CN^- \rightleftarrows \left[Cu(CN)_3\right]^{2-}$$
BEZBOJAN

$\Downarrow$
IZNIMNO STABILAN!!!

DODAJE SE VODENA OTOPINA H_2S!

$$\left[Cd(CN)_4\right]^{2-} + H_2S \rightleftarrows CdS\downarrow + 2CN^- + 2HCN$$
ŽUT

Kationi II B skupine



II B SKUPINA – As(V)

ARSEN(V)

$$2H_3AsO_4 + 5S^{2-} + 10H^+ \rightleftarrows \underset{\text{ŽUT}}{As_2S_5}\downarrow + 8H_2O$$

$$As_2S_5\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2AsS_4^{3-} + 3S^0$$

II B SKUPINA – As(V)

ARSEN(V)

$$2H_3AsO_4 + 5S^{2-} + 10H^+ \rightleftarrows \underset{\text{ŽUT}}{As_2S_5}\downarrow + 8H_2O$$

$$As_2S_5\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2AsS_4^{3-} + 3S^0$$

$$\overset{(+5)}{?}As_2\ \overset{(-2)}{S_5}\downarrow + \overset{(-1)}{?}\ S_2^{2-} \rightleftarrows \overset{(+5)}{?}As\ \overset{(-2)}{S_4^{3-}} + \overset{(0)}{?}\ S^0$$

$$r:\ \overset{(-1)}{S_2^{2-}} + 2e^- \rightleftarrows 2\ \overset{(-2)}{S^{2-}}$$

$$o:\ \overset{(-1)}{S_2^{2-}} \rightleftarrows 2\ \overset{(0)}{S^0} + 2e^- \quad /+$$

$$2S_2^{2-} \rightleftarrows 2S^{2-} + 2S^0\ /:2$$

$$S_2^{2-} \rightleftarrows S^{2-} + S^0$$

II B SKUPINA – As(V)

ARSEN(V)

$$2H_3AsO_4 + 5S^{2-} + 10H^+ \rightleftarrows \underset{\text{ŽUT}}{As_2S_5}\downarrow + 8H_2O$$

$$As_2S_5\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2AsS_4^{3-} + 3S^0$$

Znamo da po jednoj molekuli As_2S_5 trebaju nastati dva iona kompleksa AsS_4^{3-}, a zato su potrebna tri dodatna atoma sumpora oksidacijskog stanja (– 2)!

To znači da u sustavu disproporcioniraju tri S_2^{2-} iona.

$$3S_2^{2-} \rightleftarrows 3S^{2-} + 3S^0$$

$$As_2S_5\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2AsS_4^{3-} + 3S^0$$

+ NASTAVAK

II B SKUPINA – As(III)

ARSEN(III)

$$2H_3AsO_3 + 3S^{2-} + 6H^+ \rightleftarrows \underset{\text{ŽUT}}{As_2S_3\downarrow} + 6H_2O$$

$$As_2S_3\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2AsS_4^{3-} + S^0$$

II B SKUPINA – As(III)

ARSEN(III)

$$2H_3AsO_3 + 3S^{2-} + 6H^+ \rightleftarrows \underset{\text{ŽUT}}{As_2S_3}\downarrow + 6H_2O$$

$$As_2S_3\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2AsS_4^{3-} + S^0$$

$$\overset{(+3)}{?}As_2\ \overset{(-2)}{S_3}\downarrow + \overset{(-1)}{?}S_2^{2-} \rightleftarrows \overset{(+5)}{?}As\ \overset{(-2)}{S_4^{3-}} + \overset{(0)}{?}S^0$$

$$\text{o: } \overset{(+3)}{As_2}\ \overset{(-2)}{S_3}\downarrow + 5S^{2-} \rightleftarrows 2\overset{(+5)}{As}\ \overset{(-2)}{S_4^{3-}} + 4e^-$$

$$\text{r: } \overset{(-1)}{S_2^{2-}} + 2e^- \rightleftarrows 2\,\overset{(-2)}{S^{2-}} \quad /\cdot 2$$

Ako izjednačimo elektrone vidimo da redukcijom nastaje svega 4 iona S^{2-}. Očito postoji još jedna oksidoredukcija, a to je disproporcioniranje disulfida: $S_2^{2-} \rightleftarrows S^{2-} + S^0$.

II B SKUPINA – As(III)

ARSEN(III)

$$2H_3AsO_3 + 3S^{2-} + 6H^+ \rightleftarrows \underset{\text{ŽUT}}{As_2S_3}\downarrow + 6H_2O$$

$$As_2S_3\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2AsS_4^{3-} + S^0$$

o: $\overset{(+3)}{As_2}\ \overset{(-2)}{S_3}\downarrow + 5S^{2-} \rightleftarrows \overset{(+5)}{2As}\ \overset{(-2)}{S_4^{3-}} + 4e^-$ } (1)

r: $\overset{(-1)}{S_2^{2-}} + 2e^- \rightleftarrows 2\overset{(-2)}{S^{2-}}$ /·2 }

$S_2^{2-} \rightleftarrows S^{2-} + S^0$ } (2) /

+

$As_2S_3\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2AsS_4^{3-} + S^0$

+ NASTAVAK

NASTAVAK ZA ARSEN(III) I ARSEN(V)

$$2AsS_4^{3-} + 6H^+ \rightleftarrows As_2S_5 \downarrow + 3H_2S \uparrow$$

$$As_2S_5 \downarrow + 10H^+ + 10NO_3^- \rightleftarrows 2H_3AsO_4 + 10NO_2 \uparrow + 5S^0 + 2H_2O$$

o: $As_2S_5 + 8H_2O \rightleftarrows 2H_3AsO_4 + 5S^0 + 10e^- + 10H^+$

r : $NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftarrows NO_2 \uparrow + H_2O$ / ·10

$As_2S_5 + 10H^+ + 10NO_3^- \rightleftarrows 2H_3AsO_4 + 10NO_2 + 5S^0 + 2H_2O$

$$H_3AsO_4 + 3NH_4^+ + 12MoO_4^{2-} + 21H^+ \rightleftarrows (NH_4)_3[AsMo_{12}O_{40}] \downarrow + 12H_2O$$

žuti amonij-dodekamolibdenato-arsenat

Molibdat nastojati dodati u suvišku
jer se nastali talog otapa u suvišku arsenata!!!

$+ SnCl_2 \rightarrow$ modra otopina

II B SKUPINA – Sb(V) & Sb(III)

ANTIMON(III) i ANTIMON(V)

$$2Sb^{3+} + 3S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{NARANČAST}}{Sb_2S_3}\downarrow$$

$$Sb_2S_3\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2SbS_4^{3-} + S^0$$

$$2H_3SbO_4 + 5S^{2-} + 10H^+ \rightleftarrows \underset{\text{NARANČAST}}{Sb_2S_5}\downarrow + 8H_2O$$

$$Sb_2S_5\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2SbS_4^{3-} + 3S^0$$

$$2SbS_4^{3-} + 6H^+ \rightleftarrows Sb_2S_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 2S^0$$

II B SKUPINA – Sb(V) & Sb(III)

ANTIMON(III) i ANTIMON(V)

$$2Sb^{3+} + 3S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{NARANČAST}}{Sb_2S_3}\downarrow$$

$$Sb_2S_3\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2SbS_4^{3-} + S^0$$

$$2H_3SbO_4 + 5S^{2-} + 10H^+ \rightleftarrows \underset{\text{NARANČAST}}{Sb_2S_5}\downarrow + 8H_2O$$

$$Sb_2S_5\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2SbS_4^{3-} + 3S^0$$

$$2SbS_4^{3-} + 6H^+ \rightleftarrows Sb_2S_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 2S^0$$

$$\overset{(+5)}{?}Sb\ \overset{(-2)}{S_4^{3-}} \downarrow\rightleftarrows \overset{(+5)}{?}Sb_2\ \overset{(-2)}{S_3}\downarrow + ?H_2S\uparrow + \overset{(0)}{?}S^0$$

$$\text{r: } \overset{(+5)}{2SbS_4^{3-}} + 4e^- \rightleftarrows \overset{(+3)}{Sb_2S_3} + 5S^{2-}$$

$$\text{o: } \overset{(-2)}{S^{2-}} \rightleftarrows \overset{(0)}{S^0} + 2e^- \quad /\cdot 2$$

$$2SbS_4^{3-} \rightleftarrows Sb_2S_3 + 3S^{2-} + 2S^0$$

Očito uz svaki reducirani kation antimona oksidira se jedan S^{2-} ion. Ostatak sulfidnih iona ne! Dakle, po svakom izreagiranom kompleksnom ionu u sustavu ostaju 3 neoksidirana sulfidna iona.

$$2SbS_4^{3-} + 6H^+ \rightleftarrows Sb_2S_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 2S^0$$

II B SKUPINA – Sb(V) & Sb(III)

ANTIMON(III) i ANTIMON(V)

$$2Sb^{3+} + 3S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{NARANČAST}}{Sb_2S_3}\downarrow$$

$$Sb_2S_3\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2SbS_4^{3-} + S^0$$

$$2H_3SbO_4 + 5S^{2-} + 10H^+ \rightleftarrows \underset{\text{NARANČAST}}{Sb_2S_5}\downarrow + 8H_2O$$

$$Sb_2S_5\downarrow + 3S_2^{2-} \rightleftarrows 2SbS_4^{3-} + 3S^0$$

$$2SbS_4^{3-} + 6H^+ \rightleftarrows Sb_2S_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 2S^0$$

$$Sb_2S_3\downarrow + 6H^+ \rightleftarrows 2Sb^{3+} + 3H_2S\uparrow$$

$$Sb^{3+} + Al^0 \rightleftarrows \underset{\substack{\text{CRNE}\\\text{KRPICE}}}{Sb^0} + Al^{3+}$$

$$Sb^{3+} + KNO_2 + \text{RODAMIN B} \rightarrow$$ ljubičasta otopina

II B SKUPINA – Sn^{2+} & Sb^{4+}

KOSITAR Sn^{2+}

$$Sn^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{SMEĐ}}{SnS\downarrow}$$

$$SnS\downarrow + S_2^{2-} \rightleftarrows SnS_3^{2-}$$

o: $\overset{(+2)}{SnS} + 2S^{2-} \rightleftarrows \overset{(+4)}{SnS_3^{2-}} + 2e^-$

r: $\overset{(-1)}{S_2^{2-}} + 2e^- \rightleftarrows 2\overset{(-1)}{S^{2-}}$ /+

$$SnS + S_2^{2-} \rightleftarrows SnS_3^{2-}$$

i

KOSITAR Sn^{4+}

$$Sn^{4+} + 2S^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{ŽUT}}{SnS_2\downarrow}$$

$$SnS_2\downarrow + S_2^{2-} \rightleftarrows SnS_3^{2-} + S^0$$

o: $\overset{(-1)}{S_2^{2-}} \rightleftarrows 2\overset{(0)}{S^0} + 2e^-$

r: $\overset{(-1)}{S_2^{2-}} + 2e^- \rightleftarrows 2\overset{(-2)}{S^{2-}}$ /+

$$S_2^{2-} \rightleftarrows S^0 + S^{2-}$$

$$SnS_3^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow$$

$$SnS_2\downarrow + 4H^+ \rightleftarrows Sn^{4+} + 2H_2S\uparrow$$

$$3Sn^{4+} + 2Al^0 \rightleftarrows 3Sn^{2+} + 2Al^{3+}$$

$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightleftarrows Sn^{4+} + \underset{\text{BIJEL}}{Hg_2Cl_2\downarrow} + 2Cl^-$$

o: $Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2e^-$

r: $2HgCl_2 + 2e^- \rightleftarrows Hg_2Cl_2\downarrow + 2Cl^-$ /+

$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \rightleftarrows Sn^{4+} + Hg_2Cl_2\downarrow + 2Cl^-$$

KATIONI III SKUPINE

taložni reagens NH_4OH/NH_4Cl

Taložni reagens : $NH_3 + H_2O$ (NH_4OH)

$K_B=1{,}8\cdot10^{-5}$

- dovoljno da se istalože hidroksidi III, IV skupine i Mg^{2+}
- potrebna manja koncentracija OH^- iona (niži pH)

$NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

$\uparrow$

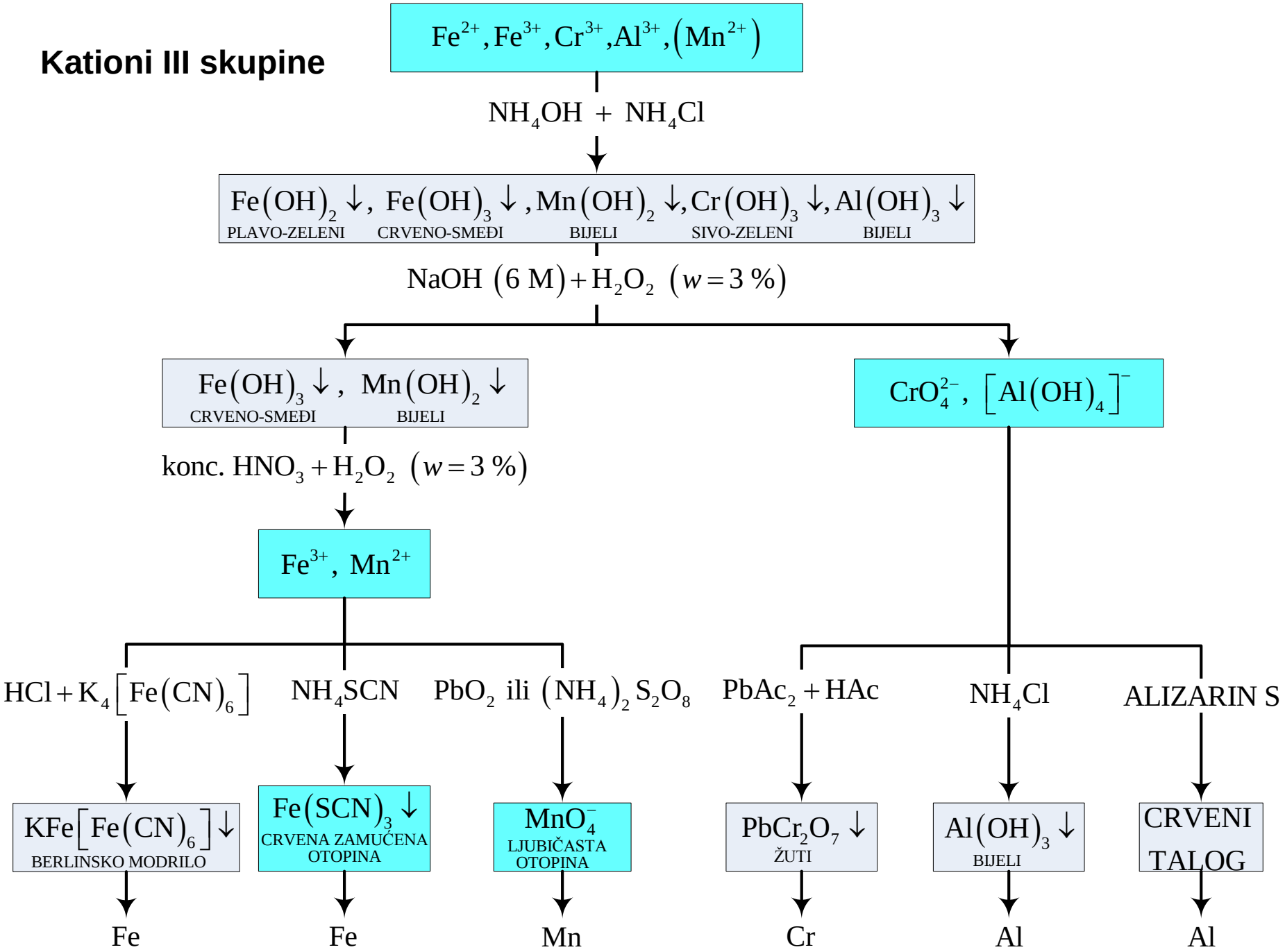
NH_4^+ (iz NH_4Cl) potiskuje ionizaciju otopljenog amonijaka

- pufer sistem NH_4OH / NH_4Cl

$$\left[OH^-\right] = K_B \cdot \frac{\left[NH_4OH\right]}{\left[NH_4^+\right]}$$

Hidroksidi III skupine kationa teže topljivi (manja K_{pt}) od hidroksida viših skupina

Kationi III skupine



III SKUPINA – Fe^{2+} & Fe^{3+}

ŽELJEZO Fe^{2+} i Fe^{3+}

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

CRVENO-SMEĐI

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

PLAVO-ZELENI

$$2Fe(OH)_2 + H_2O_2 \rightleftarrows 2Fe(OH)_3 \downarrow$$

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

$$Fe^{3+} + K_4\left[Fe(CN)_6\right] \rightleftarrows KFe\left[Fe(CN)_6\right] + 3K^+$$

BERLINSKO MODRILO

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

CRVENI TALOG

Ovisno o količini dodanog tiocijanata umjesto $Fe(SCN)_3$ taloga mogu nastati kompleksi identičnog obojenja u rasponu od $[FeSCN]^{2+}$ do $\left[Fe(SCN)_6\right]^{3-}$.

III SKUPINA – Mn^{2+}

MANGAN Mn^{2+}

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows \underset{\text{BIJELI TALOG}}{Mn(OH)_2}\downarrow$$

1. Ako $Mn(OH)_2$ ne oksidira:

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

Oksidacija s PbO_2:

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \rightleftarrows \underset{\substack{\text{LJUBIČASTA}\\ \text{OTOPINA}}}{2MnO_4^-} + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

$$\text{o: } Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \quad /\cdot 2$$

$$\text{r: } PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O \quad /\cdot 5 \;\Big/ +$$

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

III SKUPINA – Mn^{2+}

MANGAN Mn^{2+}

Oksidacija s $(NH_4)_2S_2O_8$:

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

LJUBIČASTA OTOPINA

o: $Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$ /·2

r: $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$ /·5

+

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

MANGAN Mn^{2+}

2. Ako $Mn(OH)_2$ oksidira:

$$Mn(OH)_2 + O_2 \rightleftarrows \underset{\text{SMEĐI TALOG}}{MnO(OH)_2}\downarrow$$

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

Oksidacija s PbO_2:

$$2MnO^{2+} + 3PbO_2 \rightleftarrows \underset{\substack{\text{LJUBIČASTA}\\ \text{OTOPINA}}}{2MnO_4^-} + 3Pb^{2+}$$

$$\text{o: } MnO^{2+} + 3H_2O \rightarrow MnO_4^- + 6H^+ + 3e^- \quad /\cdot 2$$

$$\text{r: } PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O \quad /\cdot 3 \Big/ +$$

$$2MnO^{2+} + 3PbO_2 \rightleftarrows 2MnO_4^- + 3Pb^{2+}$$

III SKUPINA – Mn^{2+}

MANGAN Mn^{2+}

Oksidacija s $(NH_4)_2S_2O_8$:

$$2MnO^{2+} + 3S_2O_8^{2-} + 6H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^- + 6SO_4^{2-} + 12H^+$$

LJUBIČASTA OTOPINA

o: $MnO^{2+} + 3H_2O \rightarrow MnO_4^- + 6H^+ + 3e^-$ /·2

r: $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$ /·3

/ +

$$2MnO^{2+} + 3S_2O_8^{2-} + 6H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^- + 6SO_4^{2-} + 12H^+$$

III SKUPINA – Cr^{3+}

KROM Cr^{3+}

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows \underset{\text{SIVO-ZELEN}}{Cr(OH)_3\downarrow}$$

$$Cr(OH)_3\downarrow + OH^- \rightleftarrows \underset{\substack{\text{SMARAGDNO-ZELENA}\\ \text{OTOPINA (ORTOKROMIT)}}}{\left[Cr(OH)_4\right]^-}$$

$$2\left[Cr(OH)_4\right]^- + 3H_2O_2 + 2OH^- \rightleftarrows \underset{\text{ŽUTA OTOPINA}}{2CrO_4^{2-}} + 8H_2O$$

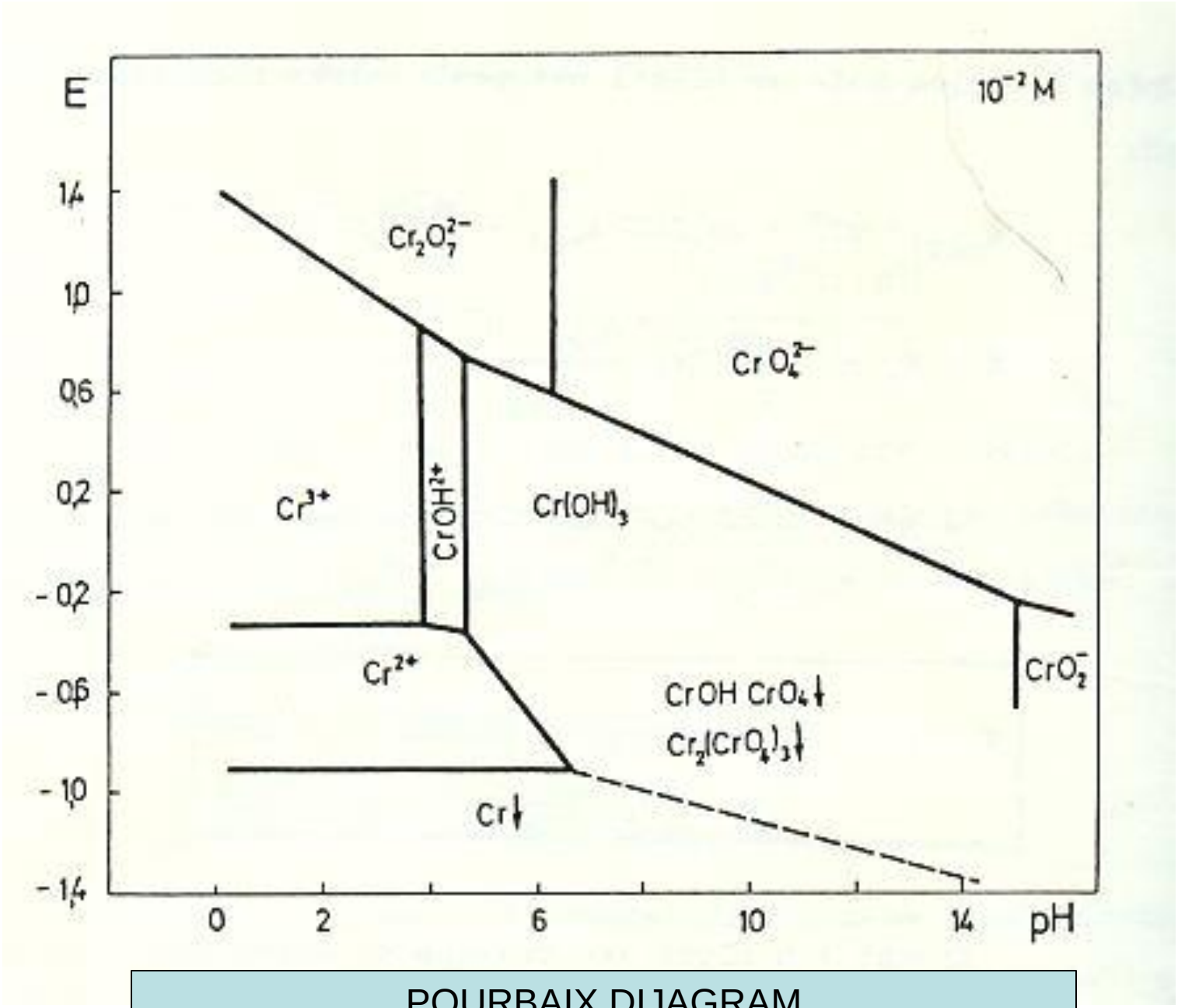
r: $H_2O_2 + 2e^- \rightleftarrows 2OH^-$ / ·3

o: $\left[Cr(OH)_4\right]^- + 4OH^- \rightleftarrows CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^-$ / ·2

$+$

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

$$Pb^{2+} + 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows \underset{\text{ŽUTI TALOG}}{PbCr_2O_7\downarrow} + H_2O$$



POURBAIX DIJAGRAM

III SKUPINA – Al^{3+}

ALUMINIJ Al^{3+}

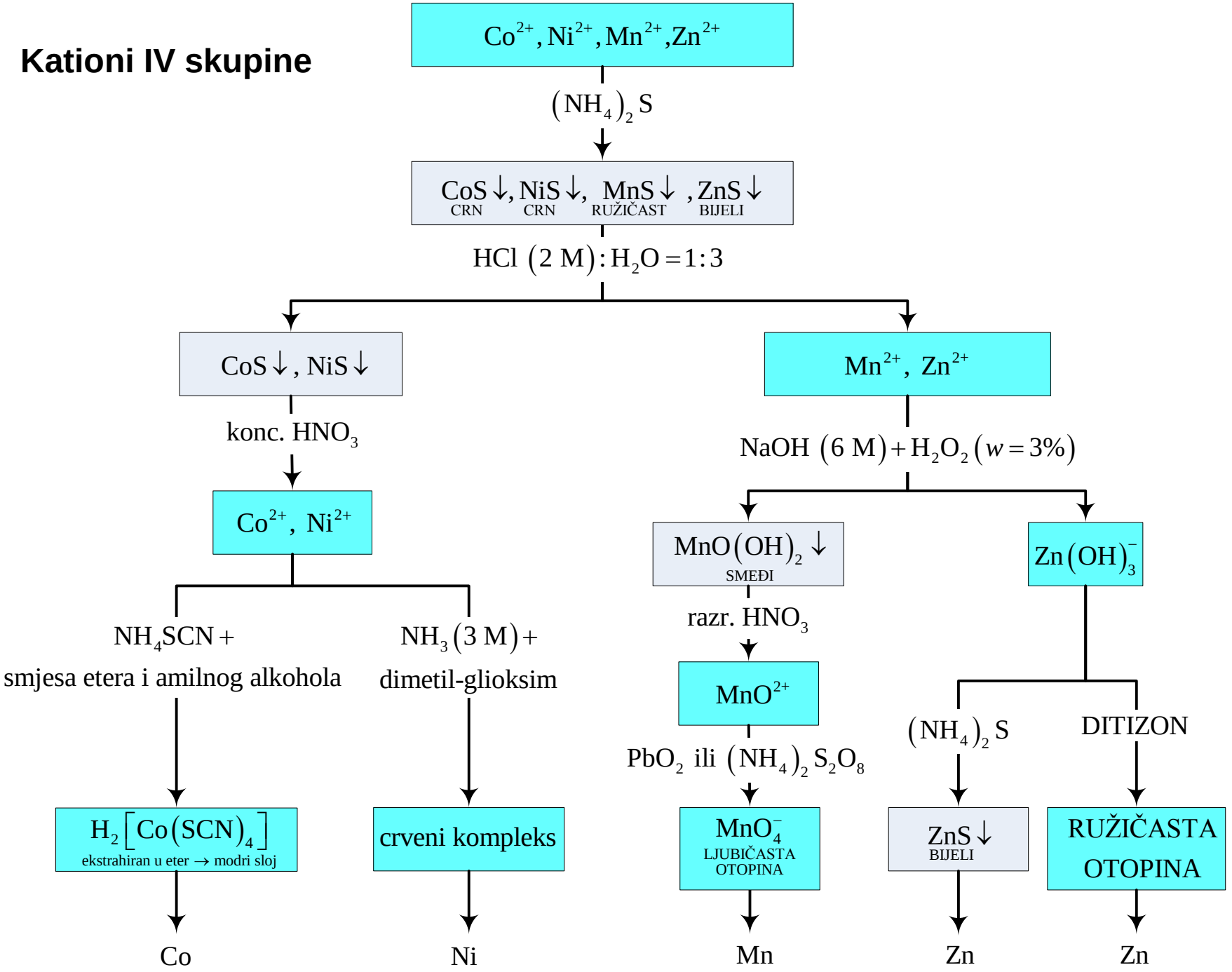
$$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows \underset{\text{BIJEL}}{Al(OH)_3\downarrow}$$

$$Al(OH)_3\downarrow + OH^- \rightleftarrows \underset{\text{ALUMINAT}}{\left[Al(OH)_4\right]^-}$$

a) $$\left[Al(OH)_4\right]^- + NH_4^+ \rightleftarrows \underset{\text{BIJEL}}{Al(OH)_3\downarrow} + NH_4OH$$

b) $$\left[Al(OH)_4\right]^- + \text{ALIZARIN S} \rightarrow \text{ crveni talog}$$

Kationi IV skupine



IV SKUPINA – Co^{2+}

KOBALT Co^{2+}

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

$$CoS\downarrow + 4H^+ + 2NO_3^- \rightleftarrows Co^{2+} + S^0 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

r: $NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftarrows NO_2\uparrow + H_2O$ / ·2

o: $S^{2-} \rightleftarrows S^0 + 2e^-$ /+

$$2NO_3^- + 4H^+ + S^{2-} \rightleftarrows 2NO_2\uparrow + 2H_2O + S^0$$

$$Co^{2+} + 4NH_4SCN \rightleftarrows H_2\left[Co(SCN)_4\right] + 2NH_3 + 2NH_4^+$$

– otapa se u smjesi amilnog alkohola i etera

– nastaje modri prsten

IV SKUPINA – Ni^{2+}

NIKAL Ni^{2+}

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

$$NiS\downarrow + 4H^{+} + 2NO_3^{-} \rightleftarrows Ni^{2+} + S^{0} + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

r: $NO_3^{-} + 2H^{+} + e^{-} \rightleftarrows NO_2\uparrow + H_2O$ / ·2

o: $S^{2-} \rightleftarrows S^{0} + 2e^{-}$ /+

$$2NO_3^{-} + 4H^{+} + S^{2-} \rightleftarrows 2NO_2\uparrow + 2H_2O + S^{0}$$

$$Ni^{2+} + NH_3 + \text{ dimetil glioksim} \rightleftarrows \text{Ni-kompleks crvene boje}$$

IV SKUPINA – Mn^{2+}

MANGAN Mn^{2+}

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

$$MnS\downarrow + 2H^{+} \rightleftarrows Mn^{2+} + H_2S\uparrow$$

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

$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 \rightleftarrows \underset{\text{SMEĐI TALOG}}{MnO(OH)_2}\downarrow + H_2O$$

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

Daljnji dokaz s PbO_2 ili $(NH_4)_2S_2O_8$ kao i u trećoj skupini.

IV SKUPINA – Zn^{2+}

CINK Zn^{2+}

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

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

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

$$Zn(OH)_2 + OH^{-} \rightleftarrows \left[Zn(OH)_3\right]^{-}$$

a) $$\left[Zn(OH)_3\right]^{-} + H_2S \rightleftarrows \underset{\text{BIJEL}}{ZnS\downarrow} + OH^{-} + H_2O$$

b) $$\left[Zn(OH)_3\right]^{-} + \text{DITIZON} \rightarrow \text{ružičasta otopina}$$

KATIONI V SKUPINE

taložni reagens $(NH_4)_2CO_3$

Taložni reagens $(NH_4)_2CO_3$

- podesiti koncentraciju karbonatnih iona u otopini
- prevelika koncentracija – istaložit će se Mg^{2+} (VI skupina)
- dodatak amonijevih soli – utječe na pH – veća ili manja konc. CO_3^{2-}
- u otopini – pufer sistem NH_4OH/NH_4^+
- otopina $(NH_4)_2CO_3$ – pufer sistem
- hidroliza $(NH_4)_2CO_3$

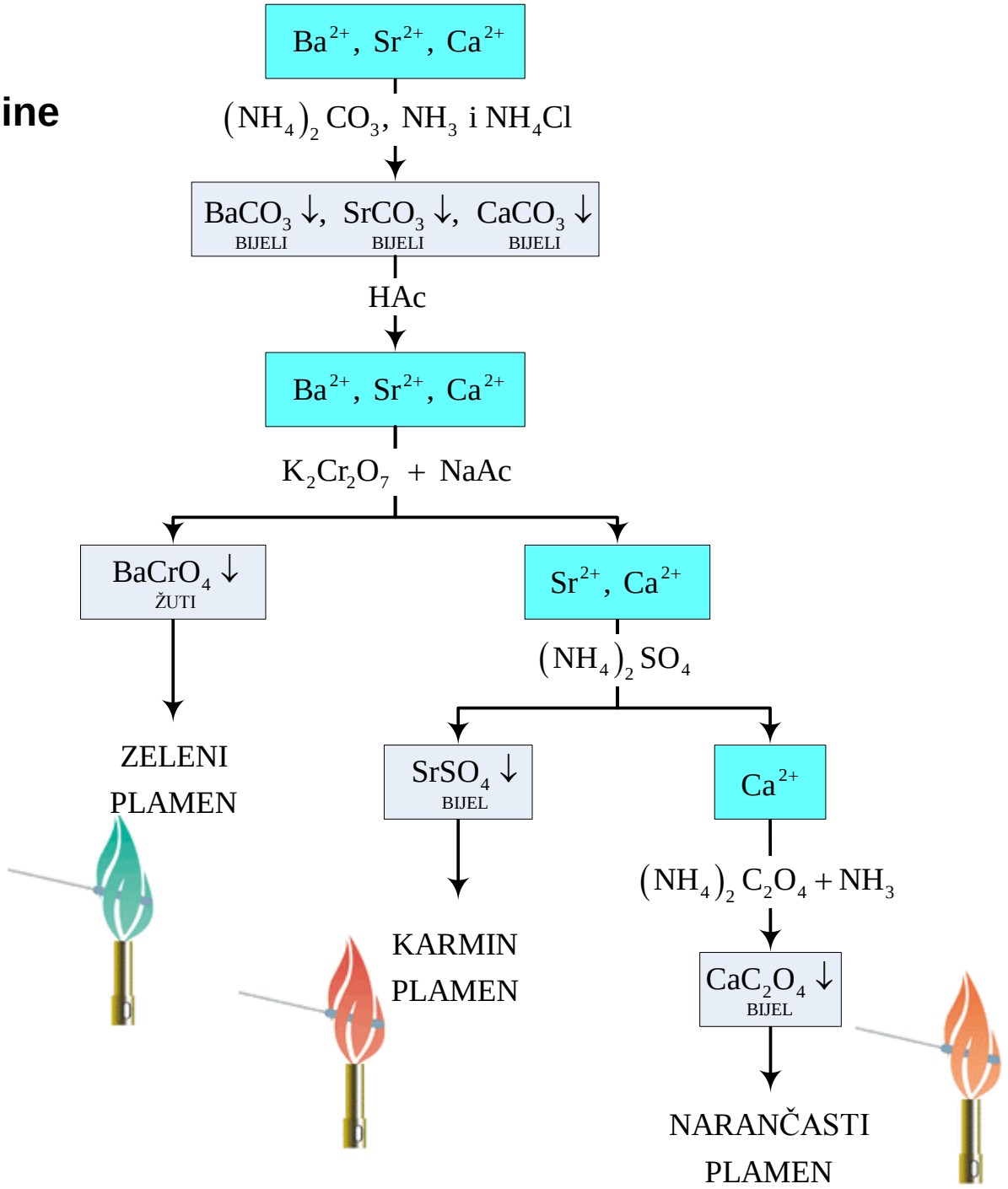
$$2NH_4^+ + CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + NH_4^+ + NH_4OH$$

$$\left[OH^-\right] = K_B \cdot \frac{\left[NH_4OH\right]}{\left[NH_4^+\right]}$$

- karbonati V skupine talože kod pH=9,2 (Mg taloži između pH=9,3 i 12)
- u otopini: amonijak, amonijska sol, CO_3^{2-} i HCO_3^-

$$HCO_3^- + OH^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

Kationi V skupine



V SKUPINA – Ba^{2+}

BARIJ Ba^{2+}

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{BIJELI}}{BaCO_3}\downarrow$$

$$BaCO_3\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows Ba^{2+} + H_2CO_3 \rightleftarrows Ba^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

Dodatakom CH_3COONa uklanjamo protone:

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

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2\,\underset{\text{ŽUTI}}{BaCrO_4}\downarrow + 2H^+$$

\+

$HCl \Rightarrow$ zeleni plamen

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{BIJELI}}{BaSO_4}\downarrow$$

V SKUPINA – Sr^{2+}

STRONCIJ Sr^{2+}

$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{BIJELI}}{SrCO_3}\downarrow$$

$$SrCO_3\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows Sr^{2+} + H_2CO_3 \rightleftarrows Sr^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

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

+

$HCl \Rightarrow$ karmin (crvena) boja plamena

V SKUPINA – Ca^{2+}

KALCIJ Ca^{2+}

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows \underset{\text{BIJELI}}{CaCO_3}\downarrow$$

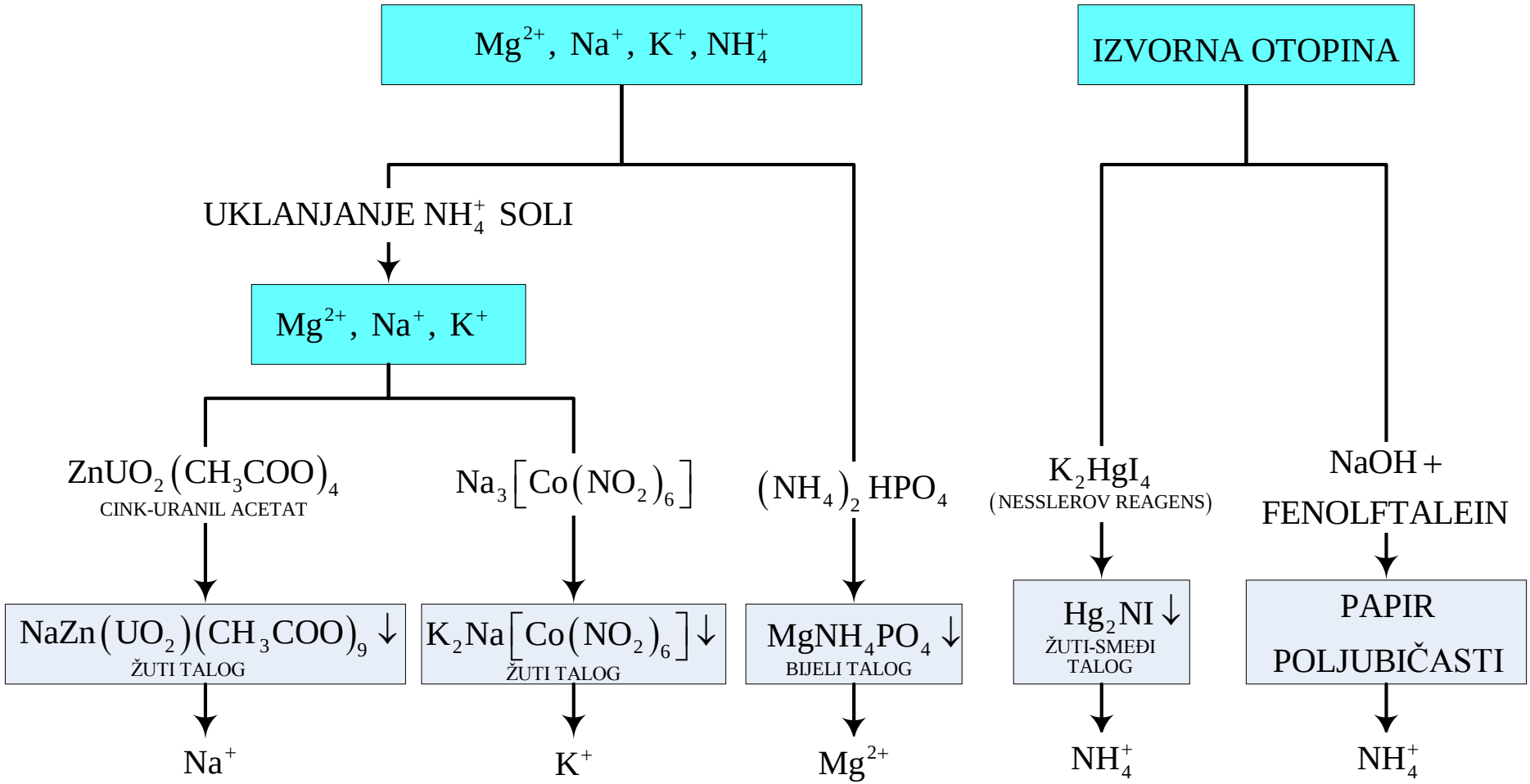
$$CaCO_3\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + H_2CO_3 \rightleftarrows Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

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

+

$HCl \Rightarrow$ narančasto-crvena boja plamena

Kationi VI skupine



VI SKUPINA

AMONIJ NH_4^+ (Određuje se u izvornoj otopini!!!)

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_3 \uparrow + H_2O$$

$$NH_4^+ + 2\left[HgI_4\right]^{2-} + 4OH^- \rightleftarrows \underset{\substack{(\text{jodid Millonove baze})\\ \text{ŽUTO-SMEĐ}}}{Hg_2NI \downarrow} + 7I^- + 4H_2O$$

MAGNEZIJ Mg^{2+}

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} + 6H_2O \rightleftarrows \underset{\text{BIJELI}}{MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \downarrow} + H^+$$

KALIJ K^+

$$2K^+ + Na_3\left[Co\left(NO_2\right)_6\right] \rightleftarrows \underset{\text{ŽUTI}}{K_2Na\left[Co\left(NO_2\right)_6\right] \downarrow} + 2Na^+$$

NATRIJ Na^+

$$Na^+ + Zn^{2+} + 3UO_2^{2+} + 8CH_3COO^- + CH_3COOH + 6H_2O \rightleftarrows \ldots$$

$$\ldots \underset{\text{BLIJEDO-ŽUT}}{NaZn(UO_2)_3 \cdot (CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O \downarrow} + H^+$$

Literatura

Novo izdanje:

Z. Šoljić, Kvalitativna kemijska analiza anorganskih tvari, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb,2003.

- sistematska analiza kationa (od 55. do 177. str.)

Staro izdanje:

I. Eškinja, Z. Šoljić, Kvalitativna anorganska kemijska analiza

- sistematska analiza kationa (od 38. do 169. str.)