

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

ZAVOD ZA OPĆU I ANORGANSKU KEMIJU

VJEŽBE IZ ANORGANSKE KEMIJE

INTERNA SKRIPTA

Priredio:

Prof. dr. sc. MIHAEL TKALČEC

Uredila:

Dr. sc. BISERKA TKALČEC

ZAGREB, veljača, 2009.

POKUSI	RADNO MJESTO	strana
VJEŽBA 1	1, 9, 17, 25	
- Dobivanje vodika reakcijom aluminija i natrijeva hidroksida		1
- Dobivanje joda redukcijom kalijeva jodata		5
- Dobivanje i svojstva kisika		5
- Svojstva oksida i hidroksida metala		7
*Preparacija natrijeva tiosulfata (započeti odmah)		9
VJEŽBA 2	2, 10, 18, 26	
- Dobivanje srebrova tiosulfata i njegov raspad		11
- Dobivanje i svojstva dušika		12
- Dobivanje amonijaka		13
*Dobivanje natrijeva karbonata (započeti odmah)		16
VJEŽBA 3	3, 11, 19, 27	
- Dobivanje olovnog(IV) oksida, olovni akumulator		18
-*Dobivanje olovnog (II) klorida		19
-*Dobivanje borne kiseline		19
VJEŽBA 4	4, 12, 20, 28	
*Dobivanje kalijeva aluminijeva sulfata dodekahidrata		20
- Dobivanje bakrova(I) oksida		30
* Dobivanje bakrova(I) klorida		30
- Dobivanje tetraaminbakrova(II) sulfata monohidrata		31
VJEŽBA 5	5, 13, 21, 29	
- Dobivanje natrijeva kromata		23
-*Dobivanje kromova(III) oksida		24
-*Preparacija kalijeva kromova alauna		25
- Taloženje i svojstva manganova(II) hidroksida		25
- Dobivanje kalijeva manganata i kalijeva permanganata		26
VJEŽBA 6	6, 14, 22, 30	
- Redukcija otopine vanadijevih soli u Jonesovom reduktoru		22
-*Preparacija željezovog(II) sulfata heptahidrata (započeti odmah)		26
- Taloženje i svojstva željezovog(III) hidroksida		27
- Dobivanje kalijeva željezovog(III) heksacianoferata(II)		28
VJEŽBA 7	7, 15, 23, 31	
*Preparacija Mohrove soli (započeti odmah)		28
- Kompleksi kobalta		29
- Dobivanje živina(II) jodida		34
- Dobivanje živina(II) oksida		34
VJEŽBA 8 Zadnji stol u stud. praktikumu	8, 16, 24, 32	
- rade zajedno po dva studenta svaku titraciju		
- Titracija otopine fosforne kiseline otopinom natrijeva hidroksida (8, 16), (24, 32)		35
- Titracija srebrova nitrata otopinom kalijeva jodida (24, 32), (8, 16)		37

Kod eksperimenata označenih * dobiveni preparat se predaje voditelju vježbi na kraju vježbi.

1. ELEMENTI GLAVNIH SKUPINA

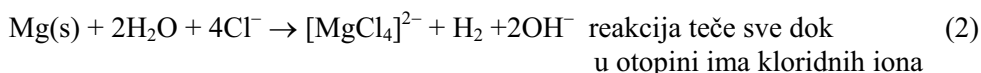
1.1. ⇒ Vodik

Vodik je zapaljiv plin bez boje, mirisa i okusa. Približno 14 puta je lakši od zraka. **Smjesa zraka i vodika je eksplozivna.** Vodik se dobiva redukcijom spojeva u kojima je njegov oksidacijski broj I, kao što su to H_2O ili H_3O^+ ion u vodenim otopinama kiselina. Vodik se može dobiti i oksidacijom hidrida, spojeva vodika s elementima male elektronegativnosti u kojima je oksidacijski broj vodika $-I$ (u tu se svrhu rabi CaH_2 , koji je najjeftiniji). Redoks potencijal redoks sustava $H^+/1/2H_2$ ovisi o pH otopine, *Slika 1*. Stoga mogućnost dobivanja vodika reakcijom kiseline, vode ili lužine s metalom ovisi i o standardnom redukcijском potencijalu redoks para metalni ion/metal te o topljivosti nastalog metalnog iona u otopini. Kako redoks potencijal porastom pH postaje sve negativniji, sve je manji broj metala s dovoljno negativnim redoks potencijalom, koji u neutralnim i lužnatim otopinama mogu reagirati s vodom. Hidroksidi metala koji pritom nastaju moraju biti topljivi u vodi ($NaOH$), ili reagirati s lužinom ($Al(OH)_3$ u lužnatom mediju), pri čemu nastaju topljivi hidrokso kompleksi metala. Reakciju omogućuje i prisustvo tvari koja s metalnim ionom tvori topljivi kompleks. Tako magnezij reagira s vodom u kojoj je otopljen natrijev klorid, jer umjesto netopljivog magnezijava hidroksida na površini magnezija nastaje u vodi topljivi magnezijev kloro kompleks.

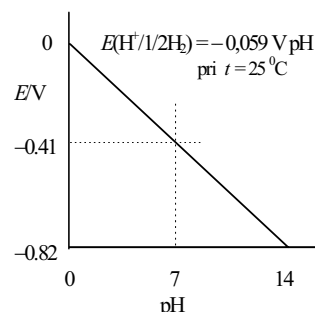
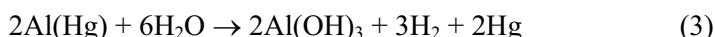
	A_r	χ
H	1,008	2,4

$$E^0(H^+/1/2H_2) = 0 \text{ V} \quad (\text{po definiciji})$$

$$E^0(1/2H_2/H^-) = -2,25 \text{ V}$$



Zaštitni sloj oksida može se skinuti mehaničkim čišćenjem metalne površine. Ako se očišćeni metal amalgamira sa živom, na površini metala nastaje sloj amalgama koji priječi taloženje metalnog oksida, odnosno hidroksida. Stoga amalgamirani metali (dovoljno negativnog redukcijского potencijala) također reagiraju i s vodom i s otopinama lužina. Reakcije amalgamiranog aluminijsa i magnezija s vodom pokazuju se na predavanju:



Slika 1. Ovisnost redoks potencijala sustava $H^+/1/2H_2$ o pH otopine

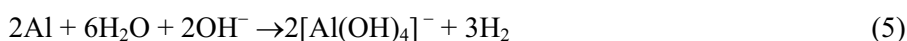
1.1.1. ♦ POKUS: Dobivanje vodika

a) Dobivanje vodika reakcijom aluminijsa i otopine natrijeva hidroksida

Postupak: U epruvetu staviti zrnca aluminijske krupice i dodati oko 5 mL 10%-tne otopine natrijeva hidroksida. Reakcija je u početku veoma spora jer se najprije otapa zaštitni sloj aluminijske oksida koji prekriva aluminij. Nakon nekog vremena reakcija teče sve burnije uz razvijanje vodika, što se vidi po stvaranju mjehurića.

$$E^0(Al^{3+}/Al) = -1,663 \text{ V}$$

$$E^0(Mg^{2+}/Mg) = -2,363 \text{ V}$$



b) Reakcija magnezija i otopine natrijeva hidroksida

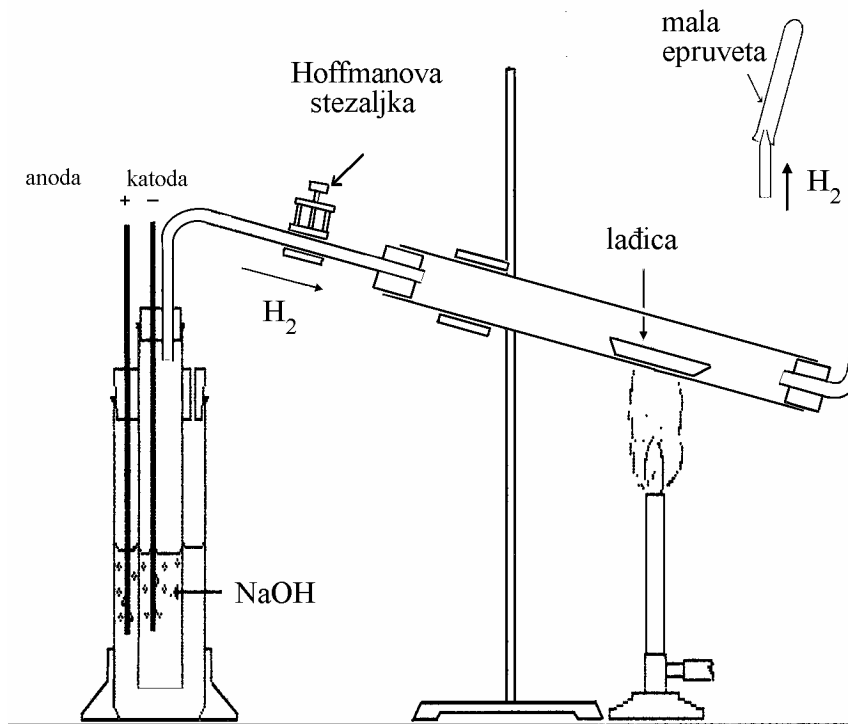
Postupak: ♦(1.) U epruvetu staviti komadić magnezija i dodati oko 5 mL 10%-tne otopine natrijeva hidroksida. Uslijed reakcije magnezija s natrijevim hidroksidom, magnezij se ubrzo prekrije magnezijevim hidroksidom. Tako nastaje zaštitni sloj, jer je magnezijev hidroksid netopljiv u lužini. ♦(2.) U otopinu dodati malo 5%-tne otopine natrijeva klorida. Dodatkom otopine natrijeva klorida reakcija magnezija s natrijevim hidroksidom se nastavlja, jer nastaje u vodi topljivi kloro kompleks magnezija. Razvija se vodik, što se vidi po stvaranju mjehurića.

Pokus se pokazuje na predavanju.



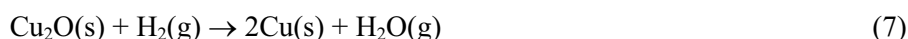
1.1.2. ♦ POKUS: Redukcija vodikom

Postupak: ♦(1.) Na željezni stalak učvrstiti cijev od teško taljivog stakla tako da bude malo nagnuta, kako bi se brže ispunila vodikom. ♦(2.) Na analitičkoj vagi izvagati najprije praznu lađicu, a zatim lađicu s uzorkom. ♦(3.) Staviti lađicu s uzorkom u cijev na stalku, kao što je prikazano na Slici 2. Cijev s desne strane zatvoriti gumenim čepom kroz koji prolazi uska savinuta cijev. ♦(4.) Za razvijanje vodika koristi se elektrolitska ćelija prikazana na Slici 2. U ćeliji se nalazi 20 %-tna vodena otopina NaOH (dodaje se radi povećanja električne provodnosti), a elektrode su od nikla. ♦(5.) U lađici stola nalazi se priključni kabel. Crveni priključak spaja se na anodu (+), dok se crni priključak spaja na katodu (-) elektrolitske ćelije. Kabel se priključuje na ispravljač koji se nalazi na stolu tako da se anoda spoji s pozitivnim polom, a katoda s negativnim polom ispravljača. **PAZITI DA SE KONTAKTI PRIKLJUČAKA MEĐUSOBNO NE DODIRNU JER ĆE DOĆI DO KRATKOG SPOJA NA ISPRAVLJAČU!!!** ♦(6.) Izvor vodika povezati sa cijevi od teško taljivog stakla. Kontrolni preklopnik ispravljača treba postaviti u položaj "STALAN NAPON" i ispravljač uključiti. Ako nešto nije u redu s aparaturom, zasvijetli jedna od signalnih dioda; dioda označena s I << zasvijetli ako je struja premala, a dioda označena s I >> ako je struja



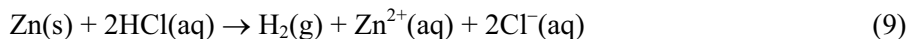
Slika 2. Aparatura za redukciju s vodikom

prevelika. ♦(7.) Provjeriti aparaturu i ispraviti pogrešku pa pritisnuti tipku **RESET**. Ako dioda i dalje svijetli pozvati nastavnika. Podesiti jačinu struje tako da kazaljka instrumenata označenog sa “ I “ pokazuje na **oznaku 5 na skali**, što odgovara jačini struje od **2 A**. **Ako se tijekom rada elektrolitska ćelija previše zagrije** i razvijanje vodika postane preburno (otpor elektrolita se zagrijavanjem smanjuje), smanjiti struju i ćeliju ohladiti vodom kako je prikazano na *Slici 2*. ♦(8.) Nakon deset minuta vodik hvatati u malu epruvetu i **izvesti probu na praskavac**. Proba na praskavac izvodi se na sljedeći način: Uхватiti epruvetu između kažiprsta i srednjeg prsta tako da bude otvorom okrenuta prema dolje. Otvor epruvete staviti na vrh savinute cijevi da se puni vodikom (*Slika 2*). Nakon nekog vremena začepiti otvor palcem, epruvetu prinijeti plameniku, okrenuti je otvorom prema gore i maknuti palac. Ako se čuje prasak ili fijuk, znači da u epruveti još ima praskavca (smjesa vodika i zraka). ♦(9.) **Tek kad je proba na praskavac negativna, može se cijev početi zagrijavati plamenikom**. Redukcija smjese oksida CuO i Cu₂O zbiva se prema jednadžbama:



Završetak redukcije vidi se po promjeni boje uzorka u lađici, koja iz crne boje oksida prelazi u crvenu boju bakra. ♦(10.) Nakon toga prekinuti zagrijavanje. **Aparatura se ne smije rastaviti prije nego što se potpuno ohladi u struji vodika**. ♦(11.) Tek tada izvaditi lađicu i izvagati. ♦(12.) Ispravljač isključiti, a cijev za dovod vodika zatvoriti Hofmanovom stezaljkom. Iz dobivenih rezultata izračunati empirijsku formulu oksida.

Vodik potreban za redukciju može se dobiti i reakcijom cinka i klorovodične kiseline prema sljedećem postupku: U generator za razvijanje plinova (u obliku U cijevi) staviti granule cinka i zatim generator učvrstiti pomoću hvataljke na željezni stalak. U drugi krak generatora uliti razrijeđenu klorovodičnu kiselinu (1 : 1). Otvor generatora začepiti gumenim čepom. Vodik nastaje prema jednadžbi:

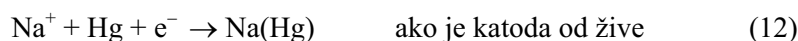
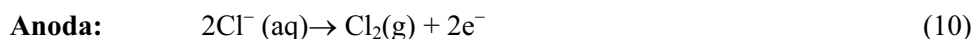


1.2. ⇒ 17. Skupina elemenata

1.2.1. ♦POKUS: Dobivanje klora, broma i joda

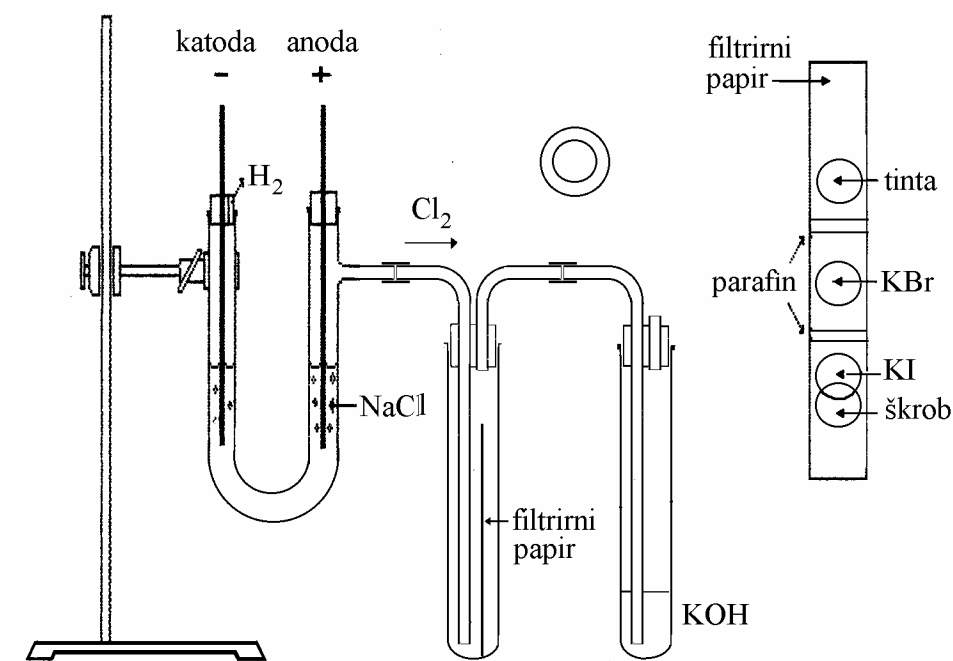
U laboratoriju se **klor** najčešće dobiva oksidacijom spojeva u kojima je oksidacijski broj klora –I. To su, primjerice HCl, NaCl, a kao oksidacijsko sredstvo rabe se KMnO₄, MnO₂ ili se oksidacija provodi na anodi (u laboratorijski dnevnik napišite odgovarajuće jednadžbe reakcija). Za dobivanje **broma** iz bromida, odnosno **joda** iz jodida, oksidacijsko sredstvo može biti i klor. **Dobivanje klora elektrolizom otopine NaCl** je vrlo važan industrijski postupak kojim se osim klora može dobiti NaOH, odnosno NaClO₃, što ovisi o uvjetima tijekom elektrolize. Prilikom elektrolize vodene otopine natrijeva klorida na elektrodama se zbivaju sljedeće reakcije:

	<i>A_r</i>	<i>χ</i>
F	18,998	4,0
Cl	35,45	3,2
Br	79,90	3,0
I	126,90	2,7
At	209,99	2,3



Ako je katoda od žive, radi velike prenapetosti za redukciju vodikova iona na živi, na katodi se reducira natrijev kation. Nastali natrij sa živom tvori amalgam.

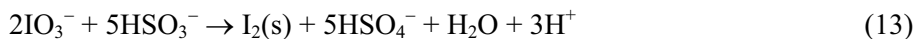
Postupak: ♦(1.) U staklenu U–cijev uliti do 1/2 njene visine otopinu natrijeva klorida i cijev pričvrstiti na stalak pomoću hvataljke (*Slika 3*). U oba kraka U-cijevi uroniti grafitne elektrode koje su provučene kroz čepove. ♦(2.) Od tehničara tražiti traku filter papira na koju je kistom nanešena otopina parafina u kloroformu, tako da je traka podijeljena na tri djela. Na donji dio papira kapnuti po kap otopine škroba i kalijeva jodida, na srednji dio kap otopine kalijeva bromida a na gornji dio trake kap razrijeđene tinte, kao što prikazuje *Slika 3*. ♦(3.) Izlaznu cijev iz epruvete spojiti s epruvetom koja sadrži otopinu NaOH. Priključiti elektrode na izvor istosmjernog napona i provesti elektrolizu. Pažljivo promatrati zbivanja. ♦(4.) Po završenom akesperimentu isključiti izvor istosmjerne struje i pažljivo izvaditi elektrode iz otopine. Pritom treba **paziti da se otopina što manje miješa**. Elektrode isprati običnom i destiliranom vodom, osušiti filter papirom i spremiti. ♦(5.) U anodni prostor i u epruvetu s NaOH dodati 2-3 kapi otopine anilinhidroklorida ($C_6H_5NH_3Cl$). Pojavljuje se tamno plavo obojenje, jer anilin reagira s hipokloritnim anionom koji nastaje prethodnim disproporcijom klorina u lužnatom mediju. ♦(7.) U katodni prostor kapnuti kap otopine indikatora fenolftaleina. Otopina pocrveni zbog prisustva OH^- iona. Zapisati sva zapažanja u dnevnik i objasniti odgovarajućim jednadžbama reakcija.



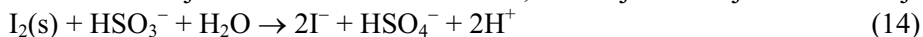
Slika 3. Aparatura za dobivanje klorina, broma i joda

1.2.2. ♦ POKUS: Dobivanje joda redukcijom kalijeva jodata

Jod je jedini od elemenata 17. skupine koji se nalazi u prirodi i u spojevima u kojima mu je oksidacijski broj pozitivan. Iz tih spojeva jod se dobiva redukcijom. Kao redukcijsko sredstvo koristi se HSO_3^- :

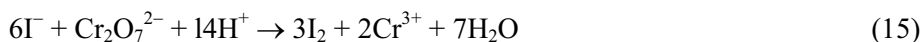


Ako se redukcijsko sredstvo doda u suvišku, nastali jod se dalje reducira do jodid iona:



Postupak: ♦(1.) U jednoj epruveti prirediti otopinu natrijeva hidrogensulfita zakiseljavanjem otopine natrijeva sulfita (0,1 M) razrijeđenom sumpornom kiselinom (1:4). ♦(2.) U drugu epruvetu uliti oko 2 mL 0,1 M otopine kalijeva jodata i iz prve epruvete polagano dodati približno jednaki volumen priređene otopine natrijeva hidrogensulfita. Reakcijom (13) se izlučuje jod. ♦(3.) Dio otopine iz druge epruvete prebaciti u treću epruvetu i dodati otopine natrijeva hidrogensulfita u suvišku. Otopina se obezboji, jer se jod dalje reducira u jodid ion prema jednadžbi (14).

♦(4.) Jod se može dobiti i oksidacijom spojeva u kojima mu je oksidacijski broj $-I$ (jodid). To se može pokazati ako se u otopinu u trećoj epruveti doda kristalić kalijeva dikromata i otopina zakiseli s malo razrijeđene sumporne kiseline. Dolazi do reakcije:



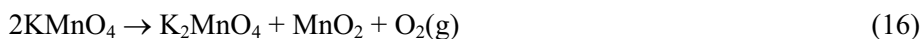
1.3. ⇒ 16. Skupina elemenata

1.3.1. ♦ POKUS: Dobivanje i svojstva kisika

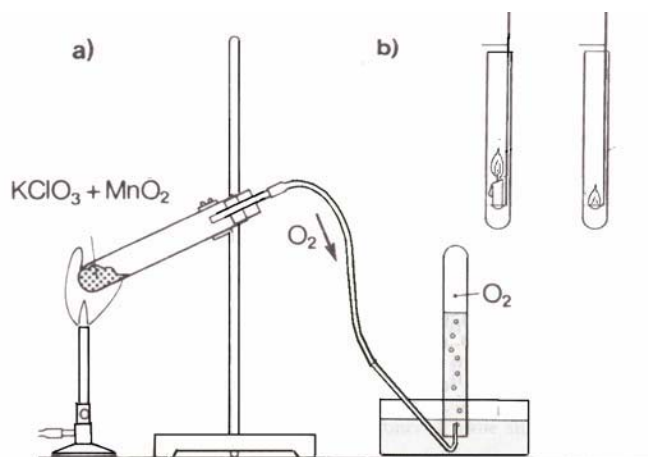
Kisik je plin bez boje, mirisa i okusa. Industrijski se dobiva frakcijskom destilacijom tekućeg zraka. Transportira se u čeličnim bocama pod tlakom od 150 bar ili ukapljen. Velike količine kisika troše se pri suvremenoj proizvodnji čelika.

Kisik se u laboratoriju može dobiti termičkim raspadom kalijeva permanganata ili kalijeva klorata kojemu je kao katalizator dodan MnO_2 :

	A_r	χ
O	15,999	3,4
S	32,066	2,6
Se	78,96	2,5
Te	127,60	2,1
Po	208,98	2,0



Postupak: ♦(1.) U epruvetu od teško taljivog stakla staviti nekoliko grama kalijeva permanganata ili smjese kalijeva klorata i manganova dioksida. Epruvetu u kosom položaju učvrstiti na stalak i začepiti gumenim čepom kroz koji je provučena kratka staklena cijev s gumenim nastavkom (Slika 4.). ♦(2.) Dvije velike epruvete za sakupljanje kisika napuniti do vrha vodom. Jednu pokriti staklenom pločicom i preokrenutu staviti u pripremljenu kristalizirku s vodom, a drugu odložiti. ♦(3.) **Epruvetu s kalijevim permanganatom pažljivo zagrijavati** plamenikom. Razvija se kisik koji potiskuje vodu iz epruvete u kristalizirki. ♦(4.) Kada se

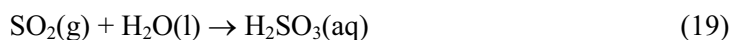


Slika 4. Dobivanje i svojstva kisika

epruveta ispunjen kisikom, izvaditi ju iz vode i prekriti staklenom pločicom ili satnim stakalcem. Na njeno mjesto uroniti drugu veliku epruvetu i nastaviti sa zagrijavanjem reakcijske smjese. ♦(5.) Maknuti satno stakalce s prve epruvete napunjene kisikom i u tu epruvetu uroniti tinjajuće drveće ili zapaljenu svijeću. U čistom kisiku tinjajuće drveće se zapali, a svijeća intenzivno gori. ♦(6.) Kada se druga epruveta napuni kisikom, prekinuti zagrijavanje i cijev izvaditi iz vode, kako hlađenjem epruvete u nju ne bi ušla voda. ♦(7.) Izvaditi drugu epruvetu iz vode, pokriti ju satnim stakalcem i prenijeti u digestor. ♦(8.) Na trenutak s epruvete maknuti pokrovno stakalce, uliti u epruvetu oko 2 mL destilirane vode i brzo unijeti željeznu žlicu s gorućim sumporom. Epruvetu ponovno poklopiti (Slika 4b). Sumpor u kisiku gori intenzivnim plavim plamenom:



Nastali sumporov dioksid otapa se u vodi stvarajući sumporastu kiselinu:



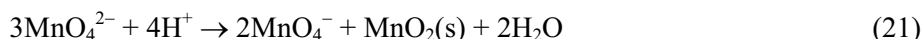
Sumporastu kiselinu možemo dokazati lakmus papirom. Nakon završenog eksperimenta epruvetu u digestoru napuniti do vrha vodom i oprati.

♦(9.) Umjesto sumpora, u epruvetu s kisikom može se staviti i užarena željezna vuna. Na željeznu žicu lagano namotati malo željezne vune, zažariti na plamenu i brzo unijeti u epruvetu napunjenu kisikom. Željezna vuna vrlo intenzivno izgara stvarajući mnogo iskrica:



♦(10.) Ako je kisik dobiven zagrijavanjem kalijeva permanganata, presuti mali dio krutine u drugu epruvetu i zagrijavati tako dugo dok sav kalijev permanganat ne izreagira. ♦(11.) Kada se sadržaj epruvete ohladi, sipati sadržaj epruvete u čašu s vodom kojoj je dodan natrijev hidroksid. Nakon miješanja, na dno čaše sedimentira crni manganov dioksid.

♦(12.) Dio otopine iz čaše prelići u drugu čašu i zakiseliti sa sumpornom kiselinom. Zelena boja manganata mijenja se u ljubičastu boju permanganata zbog reakcije disproporcioniranja:

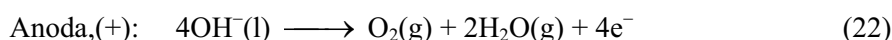


1.3.2. ♦POKUS: Svojstva oksida i hidroksida metala

Oksidi metala po svojim kiselo-baznim svojstvima mogu općenito biti: kiseli, amfoterni i bazični. Neki prijelazni elementi grade više od jednog oksida svaki. Oksid u kojem je oksidacijski broj dotičnog elementa manji je kemijski spoj ionskog značaja, a oksid dotičnog elementa u kojem je oksidacijski broj tog elementa veći je kemijski spoj kovalentnog značaja:

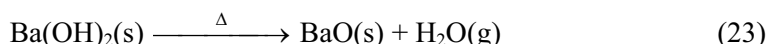
II	IV	VII
MnO	MnO ₂	Mn ₂ O ₇
bazični oksid	amfoteran oksid	kiseli oksid

Bazični oksidi većine metala vrlo su slabo topljivi u vodi. Stoga se njihovi hidroksidi pripravljaaju dodatkom lužine otopini metalnog iona, pri čemu se taloži također teško topljivi hidroksid. **Oksidi alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata**, osim berilijeva i magnezijeva oksida reagiraju s vodom. Reakcijom tih oksida s vodom nastaju hidroksidi metala. Vodene otopine tih hidroksida su jake lužine. **Hidroksidi alkalijskih elemenata** dobro su topljivi u vodi, dok topljivost **zemnoalkalijskih hidroksida** raste u skupini porastom atomskog broja. Isparavanjem otopine dobiju se čvrste soli, u čijoj kristalnoj rešetki nalazimo hidroksidni ion. Taline takvih soli vode struju, a njihovom elektrolizom se na anodi zbog oksidacije hidroksidnog iona razvija kisik:

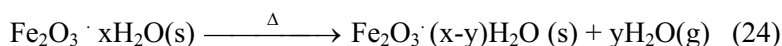


Alkalijski hidroksidi su vrlo stabilni i ne raspadaju se zagrijavanjem

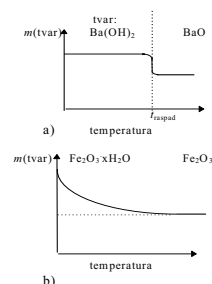
Mnogi elementi ne tvore hidrokside, nego **hidratizirane okside**. Tako je formulu željezova(III) hidroksida, Fe(OH)₃, ispravnije napisati kao Fe₂O₃ · xH₂O. Hidrokside od hidratiziranih oksida razlikujemo po njihovu ponašanju prilikom zagrijavanja (slika 5.). Masa **hidroksida** se prilikom zagrijavanja ne mijenja sve dok temperatura ne dosegne temperaturu njegova raspada (slika 5. a):



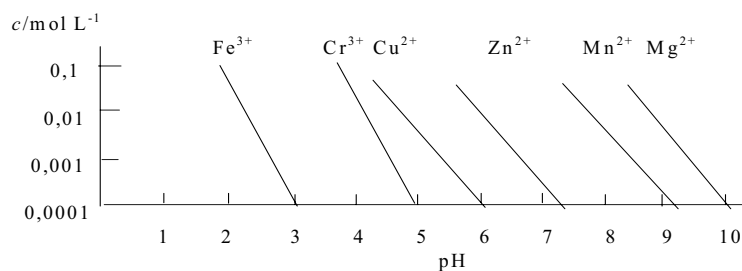
Hidratizirani oksidi porastom temperature polagano gube vodu, pa im se masa zagrijavanjem postupno smanjuje sve dok potpuno ne izgube vodu (slika 5.b):



Hidroksidi se razlikuju po topljivosti, a topljivost slabije topljivih hidroksida ovisi o pH otopine. Na slici 6. vidi se da topljivost hidroksida opada zaluzivanjem otopine. Povisi li se pH otopine za jedan, topljivost hidroksida dvovalentnih metala smanji se 100 puta. Kada otopina zaluzivanjem postane zasićena, hidroksid se taloži. Na slici 6. se vidi da se neki hidroksidi talože već u kiseljoj otopini, dok je za taloženje nekih drugih hidroksida potrebno otopinu jako zaluziti.



Slika 5. Ovisnost mase: a) hidroksida, b) hidratiziranog oksida, o temperaturi

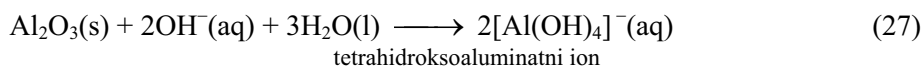
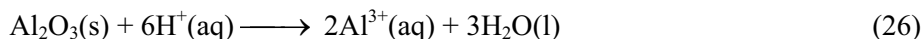


Slika 6. Ovisnost koncentracije kationa u otopini o pH otopine.

Postupak: ♦(1.) Malo kalcijeva oksida staviti u epruvetu s destiliranom vodom i promućkati. Staklenim štapićem prenijeti kapljicu otopine na lakmusov papir. Kalcijev oksid reagira s vodom tvoreći kalcijev hidroksid koji je slabo topljiv u vodi. Zbog toga nastaje razrijeđena lužnata otopina kalcijeva hidroksida, što smo dokazali promjenom boje lakmusova papira:

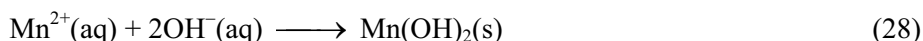


♦(2.) Žličicu aluminijeva oksida staviti u dvije epruvete. U jednu epruvetu dodati razrijeđenu otopinu sumporne kiseline, a u drugu otopinu natrijeva hidroksida:

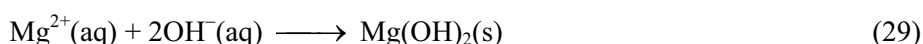


♦(3.) U dvije staklene čaše uliti po 100 mL destilirane vode. **a)** U jednu čašu kapalicom dodati oko 1 mL (20 kapi) otopine manganova(II) sulfata i otopinu promiješati. Kapalicu isprati destiliranom vodom. **b)** U drugu čašu kapalicom dokapati jednaki volumen magnezijeva klorida i otopinu promiješati. Kapalicu isprati destiliranom vodom. ♦(4.) U treću staklenu čašu uliti oko 20 ml destilirane vode i 1 mL otopine natrijeva hidroksida. Otopinu promiješati. **a)** U čašu s pripremljenom otopinom manganova(II) sulfata, odnosno magnezijeva klorida dodati kapalicom po jednu kap razrijeđene otopine natrijeva hidroksida iz treće čaše. Nakon svakog dodatka, obje otopine promiješati staklenim štapićem. Pri pojavi prvog taloga, odrediti univerzalnim indikatorskim papirićem pH otopine. **b)** U čašu, u kojoj se talog nije pojavio, dodati veće obroke natrijeve lužine masenog udjela $w=10\%$, do pojave taloga. Odrediti pH otopine.

Dodatkom natrijeve lužine, otopine postaju lužnatije. Kada se dosegne potrebna koncentracija hidroksidnih iona, taloži se hidroksid metala. Prvi se taloži slabije topljiv manganov(II) hidroksid smeđe crvene boje:

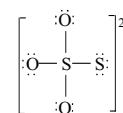


Magnezijev hidroksid (bijele boje) je topljiviji od manganova(II) hidroksida i ne taloži se dodatkom razrijeđene lužine. Taložuje se tek uz veliku koncentraciju hidroksidnih iona:



1.3.3. POKUS: Preparacija natrijeva tiosulfata

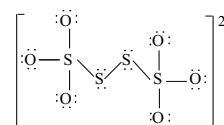
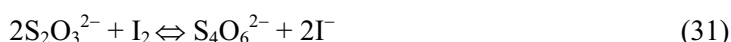
Natrijev tiosulfat rabi se za pripremu “fiksira” u fotografiji (vidi pokus: “Kompleksno otapanje srebrova(I) klorida u natrijevu tiosulfatu”). Natrijev tiosulfat poznat je i pod nazivom “antiklor” jer se u tekstilnoj industriji rabi za uklanjanje klora preostalog nakon izbjeljivanja tekstila klorom. Klor je jako oksidacijsko sredstvo i oksidira tiosulfat u sulfat:



Strukturna formula tiosumporna iona



Tiosulfat se rabi i za kvantitativno određivanje joda u kemijskoj analizi, a kako je jod slabije oksidacijsko sredstvo od klora nastaje tetratonat ion:



Strukturna formula tetratonatnog iona

Brom je po oksidacijskoj jakosti između klora i joda pa utrošak tiosulfata za titraciju iste množine broma ovisi o volumenu vode u kojoj se ta množina broma nalazi. Volumen utrošenog tiosulfata za titraciju iste množine broma može se razlikovati osam puta.

Objasnite kako ovisi utrošak tiosulfata za titraciju iste množine broma o volumenu vode u kojoj je ta množina otopljena. Napišite odgovarajuće jednačbe reakcija.

Natrijev tiosulfat se može dobiti kuhanjem otopine Na_2SO_3 sa sumporom u prahu.

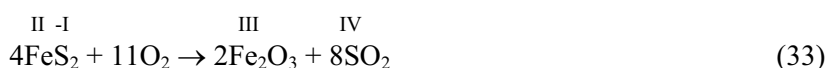


U reakciji se sulfidni ion oksidira elementarnim sumporom, pa je u tiosulfatnom ionu oksidacijski broj jednog atoma sumpora VI, a drugoga –II. U kiseloj sredini tiosulfatni ion nije stabilan jer nastaje nepostojana tiosumporna kiselina $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koja se raspada.

Postupak: ♦(1.) Otopiti u Erlenmeyerovoj tikvici 25 g natrijeva sulfita heptahidrata u 50 mL destilirane vode. Dodati u tikvicu 4 g sumpora u prahu i nekoliko kapi 10%-tne otopine natrijeva hidroksida. ♦(2.) Tikvicu zatim pokriti satnim staklom i lagano zagrijavati. Sadržaj tikvice treba lagano vrijeti 1 sat. Sumpor koji se uslijed vrenja tekućine sakupi na stijenci tikvice treba povremenim miješanjem vratiti u otopinu. Isparenu vodu treba nadoknaditi dolijevanjem svježe vode u količini koja je potrebna da volumen otopine bude jednak početnom volumenu. ♦(3.) Prekinuti zagrijavanje i neizreagirani sumpor odijeliti filtriranjem vruće otopine kroz naborani filter papir. ♦(4.) Tako dobivenu otopinu u čaši upariti na 20 mL i polagano hladiti. Pritom nastaju veliki kristali natrijevog tiosulfata pentahidrata. ♦(5.) Kristale odijeliti od otopine filtriranjem kroz Büchnerov lijevak. Osušene kristale odvagati i izračunati iskorištenje. **PREPARAT PREDATI.**

1.3.4. POKUS: Dobivanje sumporova dioksida

Sumporov dioksid, SO_2 , je otrovan plin neugodna, bockava mirisa. U vodi se lako otapa ($c(\text{SO}_2) \cong 2 \text{ mol/L}$ pri 15°C), a vodena otopina pokazuje kiselu reakciju. Industrijski se dobiva izgaranjem sumpora ili prženjem sulfidnih ruda, primjerice pirita:

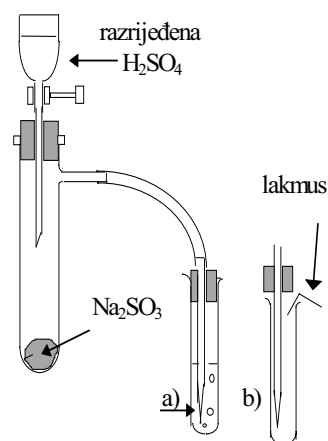


U gradovima i industrijskim područjima sumporov dioksid nastaje izgaranjem fosilnih goriva, ugljena i nafte, koja sadrže sumpor. Uz dim i maglu, SO₂ je glavni uzrok nastajanja “smoga”, za bilje i ljude štetne atmosfere koja djeluje i korozivno na konstrukcijske materijale, kamen, beton, željezo ...

Zadatak: Izračunajte masenu koncentraciju (mg/L) otopljenog sumporova dioksida u kišnici, ako je njegova masena koncentracija u zraku prije kiše iznosila 60 μg/m³, što je najveća dopuštena količina SO₂ u zraku. Kiša je uklonila sav sumporov dioksid koji se nalazio u sloju zraka visine 500 m, a ukupna količina kiše iznosila je 3 L/m²

U laboratoriju se sumporov dioksid najčešće dobiva djelovanjem kiseline na sulfite.

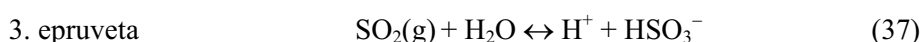
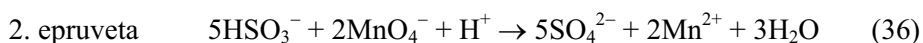
Postupak: ♦(1.) U generator za razvijanje plinova (velika epruveta za odsisavanje sa lijevkom za dokapavanje tekućine, slika 7a.) staviti oko 2 g natrijeva sulfita, epruvetu generatora začepiti čepom s lijevkom i učvrstiti epruvetu na stalak. Stegnuti Hofmanovu stezaljku na cijevi koja spaja lijevak s epruvetom generatora i u lijevak uliti razrijeđenu sumpornu kiselinu (1 : 4). ♦(2.) Pripremiti četiri epruvete, od kojih jedna mora biti suha. U prvu epruvetu staviti 1 mL vodene otopine joda, u drugu 1 mL vrlo razrijeđene zakiseljene otopine kalijeva permanganata, (navedene otopine su već pripremljene za taj pokus), a u treću epruvetu staviti malo destilirane vode (oko 1 mL) i dodati kap kiselobaznog indikatora metiloranža. ♦(3.) Na odvodnu gumenu cijev generatora učvrstiti gumenu cijev sa staklenim nastavkom i čepom. Staviti cijev u epruvetu s otopinom joda, tako da se epruveta začepi. (Topljivost sumporova dioksida u vodi je velika; 1 mL vode otopi 40 mL sumporova dioksida pri sobnoj temperaturi, pa epruveta s vodom ili vodenom otopinom neke tvari u koju uvodimo SO₂ može biti začepljena.) ♦(4.) Oprezno otpustiti Hofmanovu stezaljku, tako da sumporna kiselina vrlo polako dokapava na kristale natrijeva sulfita. Pritom se u epruveti razvija sumporov dioksid:



Slika 7. Uređaj za dobivanje SO₂



Razvijanje sumporova dioksida može se ubrzati tako da se epruveta generatora malo zagrije plamenikom. ♦(5.) Izvaditi cijev iz epruvete s otopinom joda i uvoditi sumporov dioksid u epruvetu s otopinom kalijeva permanganata, a zatim u epruvetu s destiliranom vodom. U epruvetama se zbivaju se sljedeće reakcije:

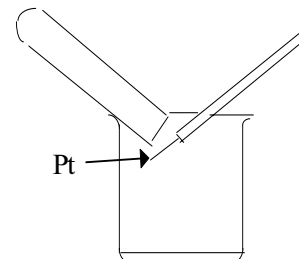


♦(6.) U četvrtu, suhu epruvetu također uvoditi sumporov dioksid, pri čemu se čep ne stavlja u otvor epruvete (slika 7 b). Sumporov dioksid uvoditi sve dok navlaženi lakmus papir prislomljen na otvor epruvete ne promijeni boju.

Sumporov dioksid koji se sakupio u epruveti može se oksidirati u sumporov trioksid s kisikom iz zraka:

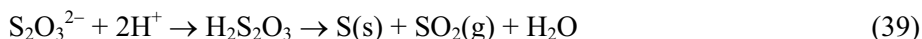


Zbog egzotermnosti reakcije povoljno je reakciju provesti na što nižoj temperaturi, jer se na višoj temperaturi ravnoteža pomiče na stranu reaktanata, tj. sumporov trioksid se raspada. Pri nižim temperaturama je brzina reakcije premala, pa se koriste katalizatori. Tako na pr. u prisutnosti platine reakcija teče dovoljno brzo već na 400 °C, a u prisutnosti željezova oksida na 600 °C. ♦(7) Sumporov dioksid je oko dva puta teži od zraka pa se može "izliti" iz jedne posude u drugu. "Izliti" sumporov dioksid iz epruvete preko, do crvenog žara ugrijane oksidirane željezne žice (ili zagrijane platinske žice ili zagrijanog platiniranog azbesta namotanog na željeznu žicu) u čašu od 150 mL. Uz slobodan pristup kisika nastaje sumporov trioksid koji s prisutnom vlagom u zraku daje bijelu maglu sumporne kiseline. Dodati u čašu malo vode i pričekati da se nastali SO₃ otopi u vodi. Nastanak sumporne kiseline u otopini dokaže se tako da se u čašu doda otopine barijeva klorida. Ako je prisutan sulfatni anion, nastaje netopljivi talog barijeva sulfata.



1.3.5. POKUS: Dobivanje tiosumporne kiseline i njen raspad

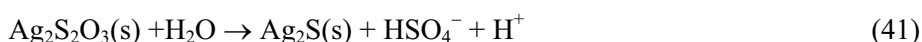
Tiokiseline su okso spojevi sumpora u kojima je jedan ili više atoma kisika zamijenjen atomom sumpora. Glavni predstavnici odvođe se od najjednostavnije tiosumporne kiseline. Tiosumporna kiselina, H₂S₂O₃, i njene kisele soli nisu poznati jer se razlažu pri nastajanju. Tako zakiseljavanjem otopine neutralne soli, natrijeva tiosulfata, nastaje tiosumporna kiselina koja se raspada.



Postupak: U epruvetu staviti oko 1 mL 18%-tne otopine natrijeva tiosulfata i isto toliko razrijeđene sumporne kiseline. Oslobađa se slaba i nepostojana tiosumporna kiselina, koja se polagano disproportionira na elementarni sumpor i sumporov dioksid. Sumpor se izlučuje u obliku mliječnog taloga, a iz otopine izlazi sumporov dioksid, koji je bockava mirisa.

1.3.6. POKUS: Dobivanje srebrova tiosulfata i njegov raspad

Postupak: ♦(1) U epruvetu staviti oko 1 mL 5%-tne otopine srebrova nitrata i isto toliko pripremljene otopine natrijeva tiosulfata. Epruvetu blago zagrijavati. Najprije nastaje bijeli talog srebrova(I) tiosulfata, koji lagano tamni jer se raspada na srebrov(I) sulfid i hidrogensulfatni ion:

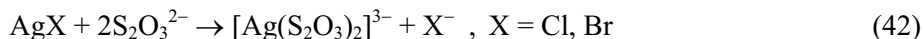


Ostaviti da se talog sedimentira. ♦(2) Kapaljkom prenijeti dio bistre otopine u drugu epruvetu i dodati otopine barijeva klorida pri čemu nastaje bijeli talog barijeva sulfata. Da bi se dokazalo da je nastali bijeli talog doista barijev sulfat, a ne barijev tiosulfat koji je također bijele boje,

otopini dodati malo razrijeđene klorovodične kiseline. Talog se ne mijenja, jer barijev sulfat nije topljiv u klorovodičnoj kiselini, dok barijev tiosulfat je.

1.3.7. POKUS: Kompleksno otapanje srebrova(I) klorida u natrijevu tiosulfatu

Tiosulfatni ion gradi stabilne kompleksne ione s ionima nekih metala. Najpoznatiji je kompleks s Ag^+ kationom. Tiosulfatni kompleks sa srebrom vrlo je stabilan, tako da višak tiosulfata otapa teško topljive srebrove halogenide, što se rabi u fotografskom procesu za postupak tzv. fiksiranja kojim se iz fotografske emulzije uklanja nerazvijeni srebrov halogenid.



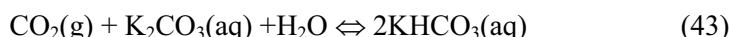
Postupak: ♦(1) U epruveti prirediti talog srebrova(I) klorida tako da se u razrijeđenu otopinu natrijeva klorida doda par kapi otopine srebrova(I) nitrata sve dok talog ne postane vidljiv. ♦(2) Dodati u epruvetu razrijeđene otopine natrijeva tiosulfata. Talog se otapa, jer nastaje topljivi srebrov tiosulfatni kompleks koji disocijacijom daje kompleksni ditiosulfatoargentatni(I) ion.

Zadatak: Otapanjem 150 g natrijeva tiosulfata pentahidrata u vodi pripravljena je 1L fiksira. Nakon uporabe u fiksiru je izmjerena koncentracija nekompleksiranog Ag^+ iona te je ustanovljeno da je $[\text{Ag}^+] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Izračunajte masu srebra u otopini i koncentraciju slobodnih tiosulfatnih iona. $K([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 4 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$

1.4. ⇒ 15. Skupina elemenata

1.4.1. POKUS: Dobivanje i svojstva dušika

Dušik je kemijski inertan plin bez boje, mirisa i okusa. Tehnički se dušik koji je onečišćen plemenitim plinovima dobiva isključivo iz zraka, pri čemu se kisik uklanja spajanjem s vodikom. Ugljikov dioksid uklanja se uvođenjem nastale plinske smjese u zasićenu otopinu kalijeva karbonata:



Otopina kalijeva karbonata se regenerira zagrijavanjem, jer se ravnoteža gornje reakcije povišenjem temperature pomiče na lijevu stranu.

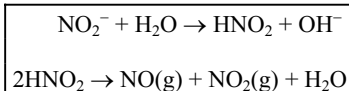
Čisti dušik dobiva se frakcijskom destilacijom tekućeg zraka, a transportira se u čeličnim bocama pod tlakom od 150 bar ili ukapljen.

U laboratoriju se dušik jednostavno može dobiti reakcijom amonijeva klorida i natrijeva nitrita prema jednadžbi:



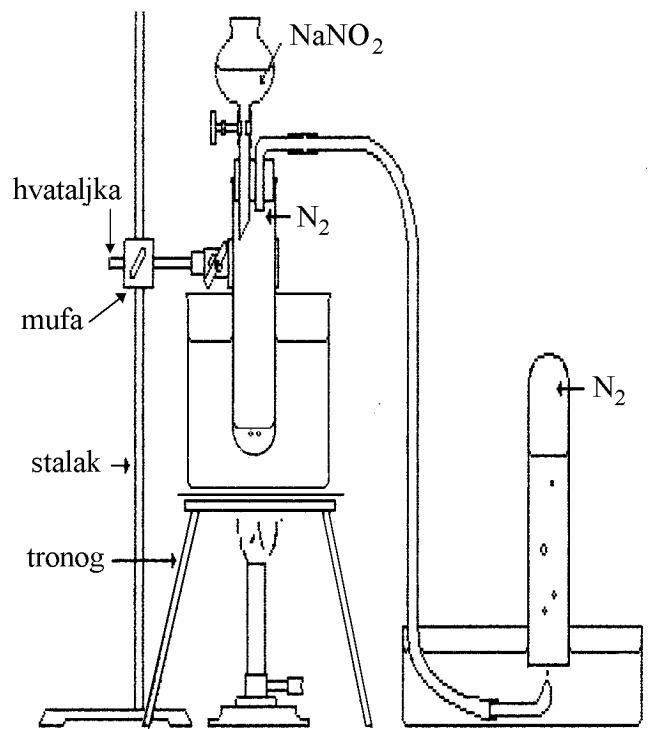
Postupak: ♦(1) Sastaviti aparaturu prema slici 8. U epruvetu s lijevkom za dokapavanje uliti zasićenu otopinu amonijeva klorida, a u lijevak za dokapavanje staviti zasićenu otopinu natrijeva nitrita (u 40 mL vode dodavati NaNO_2 dok ne zaostaje talog koji se ne otapa).

**Otopina nitrita mora biti svježe pripravljena jer su otopine nitrita nepostojane. Protolitičkom reakcijom nastaje vrlo nepostojana dušikasta (dioksodušična) kiselina koja se raspada disproporcioniranjem* ⇒⇒⇒⇒*



	A_r	χ
N	14,007	3,0
P	30974	2,2
As	74,92	2,2
Sb	121,76	2,0
Bi	208,98	2,0

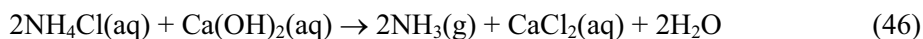
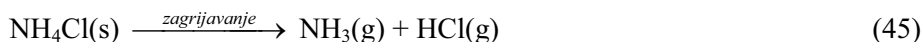
♦(2) Otopinu u epruveti zagrijati na vodenoj kupelji do 70 °C i tada polagano dokapavati otopinu natrijeva nitrita. Temperaturu treba stalno kontrolirati jer je reakcija u početku spora, a s vremenom sve burnija. Ako je reakcija preburna, ukloniti vodenu kupelj i epruvetu uroniti u hladnu vodu. Razvijeni dušik hvatati u preokrenutu epruvetu, prethodno napunjenu vodom. ♦(3) Nakon što se epruveta napuni dušikom, pod vodom pokriti otvor epruvete staklenom pločicom i epruvetu okrenuti. U epruvetu zatim uroniti zapaljenu svijeću koja se trenutno ugasi, jer dušik ne podržava gorenje.



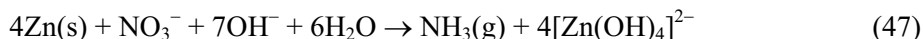
Slika 8. Aparatura za dobivanje dušika

1.4.2. POKUS: Dobivanje amonijaka

Amonijak se u laboratoriju može dobiti zagrijavanjem amonijevih soli neoksidirajućih kiselina ili zaluzivanjem njihovih vodenih otopina:



Jedna od reakcija koja se u laboratoriju rabi za dobivanja amonijaka (azana) je reakcija natrijeva nitrata sa cinkom iz Dewardove legure u lužnatom mediju.



Postupak: U epruvetu staviti oko 0,1 g Dewardove legure i oko 3 mL otopine natrijeva nitrata ($w(\text{NaNO}_3) = 10 \%$). Zatim u epruvetu oprezno dodati oko 3 mL otopine natrijeva hidroksida ($w(\text{NaOH}) = 15 \%$). Reakcija je u početku spora, ali se s vremenom odvija sve burnije, uz razvijanje topline. Reakcijom nastali amonijak osjeća se po karakterističnom bockavom mirisu, a dokazuje se navlaženim crvenim lakmus-papirom.

1.4.3. POKUS: Dobivanje smjese dušikova(II) i dušikova(IV) oksida

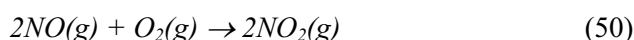
Djelovanjem jake kiseline (npr. sumporne kiseline) na nitrite nastaje nepostojana dušikasta kiselina koja se odmah raspada na dušikov(II) i dušikov(IV) oksid (tzv. *nitrozne plinove*) prema jednadžbi:



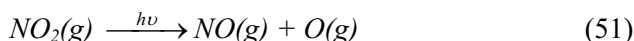
♣ Dušikovi oksidi zagađuju zrak u gradovima, gdje nastaju u automobilskim motorima spajanjem kisika i dušika (oko 2 g po kilometru pređenog puta):



Polaganom oksidacijom s kisikom iz zraka nastaje NO_2 :

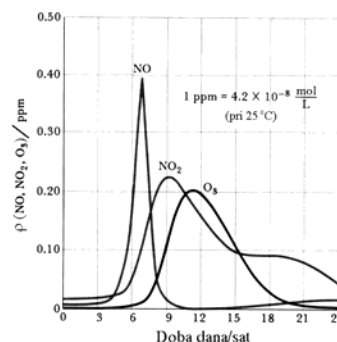


Djelovanjem sunčevog svjetla dušikov dioksid se raspada na dušikov oksid i atomni kisik koji s molekulskim kisikom daje ozon:

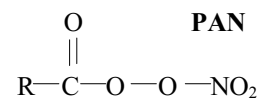


Ovisnost udjela gore navedenih tvari u zraku o dobu dana prikazuje slika 9.

Reakcijom ozona, dušikovitih oksida i nesagorelih ugljikovodika koje također ispuštaju automobili nastaju i mnogi drugi štetni spojevi čija je koncentracija najveća oko podneva. Najpoznatiji je PAN, peroksiacilnitrat, tvar koja jako nadražuje oči i otežava disanje. ♣



Slika 9.



R je dio molekule ugljikovodika npr: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_6$

Postupak: Pokus se izvodi u digestoru. U čašu od 150 mL uliti oko 1 mL svježije pripremljene otopine natrijeva nitrita, dodati približno isti volumen razrijeđene otopine sumporne kiseline i odmah poklopiti satnim stakalcem. Reakcijom nastaju otrovni nitrozni plinovi. Nakon završenog pokusa čašu u digestoru napuniti s vodom da se iz čaše istjeraju nitrozni plinovi.

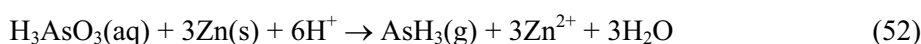


Dušikov(II) oksid je bezbojan i vrlo otrovan plin koji se s kisikom iz zraka vrlo lako oksidira u dušikov(IV) oksid. Dušikov(IV) oksid je plin smeđe boje, vrlo je otrovan.

1.4.4. POKUS: Dobivanje arsina

Arsin, (arsan), AsH_3 , je jedan od najjačih anorganskih otrovnih plinova a miriše na češnjak. Najjednostavnije se dobije djelovanjem klorovodične kiseline na cinkov arsenid, Zn_3As_2 , pa nastaje u industrijskim pogonima gdje se metali koji sadrže tragova arsena nagrizaju kiselinama. Dobiva se i redukcijom arsenitne kiseline, H_3AsO_3 , s nekim jakim redukcijskim sredstvom kao što je cink, u kiselom mediju prema jednadžbi:

Pokus se pokazuje na predavanju



Pri sobnoj temperaturi raspada se sporo na arsen i vodik, ali zagrijavanjem na 200 °C raspad je trenutn:

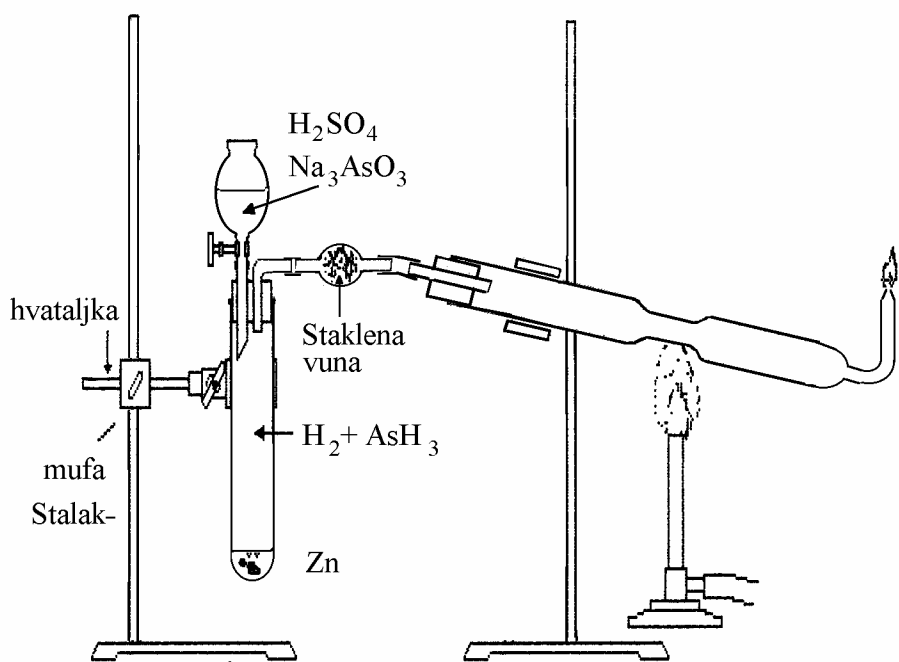


Na gornje dvije reakcije zasniva se vrlo osjetljiva metoda za dokazivanje arsena, tzv. **Marshova proba**.

Postupak: ♦(1) Pokus se izvodi u digestoru. U digestoru spojiti aparaturu kako je prikazano na *Slici 10*. U epruvetu s lijevkom za dokapavanje staviti granule cinka. U lijevak za dokapavanje uliti razrijeđenu otopinu sumporne kiseline i lagano dokapavati na granule cinka. Pri tome dolazi do razvijanja vodika prema jednadžbi:

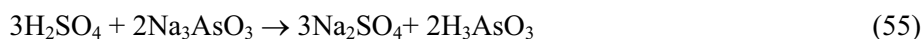


♦(2) Nakon otprilike 5 minuta razvijanja vodika, provjeriti da li je vodik potpuno istisnuo zrak (i kisik) iz aparature tzv. *probom na praskavac*. Ta proba izvodi se tako da se na otvor izlazne cijevi aparature prisloni otvor male epruvete, kako bi se u epruveti hvatali izlazni plinovi.



Slika 10. Aparatura za dokaz arsina

Epruveta se začepi palcem, a otvor epruvete brzo se prinese plamenu. Palac se brzo makne i ako je u aparaturi još prisutan kisik iz zraka, čut će se prasak ili fijuk (smjesa vodika i kisika naziva se plin praskavac). Kada nakon nekog vremena proba na praskavac bude negativna, upaliti vodik na izlaznoj cijevi. Aparaturu je potrebno ispuniti vodikom kako ne bi došlo do eksplozije praskavca prilikom zagrijavanja Marshove cijevi. ♦(3) Nakon potpunog istiskivanja zraka iz aparature pomoću vodika, u lijevak za dokapavanje dodati otopinu natrijeva arsenita koja u reakciji sa sumpornom kiselinom daje arsenitnu kiselinu prema jednadžbi:



Nastala arsenitna kiselina reducira se sa cinkom u kiselom mediju i daje arsin prema jednadžbi (53). Da se arsin razvija vidi se po promijeni boje plamena u plavo i pojavi bijelog dima, jer uz dovoljan pristup zraka dolazi do reakcije:

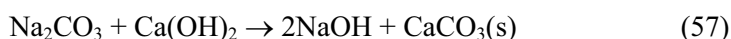


♦(4) Kada je razvijanje arsina očito, zagrijavati Marshovu cijev plamenikom kako je prikazano na *Slici 10*. Na stijenkama hladnog dijela cijevi izlučuje se sivi arsen u obliku arsenova ogledala, jer se arsin na užarenom dijelu cijevi raspada prema jednadžbi (54). ♦(5) Prekinuti zagrijavanje, pustiti aparaturu da se ohladi i zatim rastaviti i oprati aparaturu u digestoru.

1.5. ⇒ 14. Skupina elemenata

1.5.1. POKUS: Dobivanje natrijeva karbonata

Najvažnije soli ugljične kiseline su natrijev hidrogenkarbonat i natrijev karbonat. Te soli su od izuzetne važnosti u industrijskoj primjeni. **Natrijev hidrogenkarbonat**, poznat pod nazivom soda bikarbona, NaHCO_3 , upotrebljava se u pekarstvu kao osnovni sastojak raznih praškova za dizanje tijesta i u medicini za neutralizaciju suviška želučane kiseline (HCl) u želucu. **Natrijev karbonat**, Na_2CO_3 , upotrebljava se u proizvodnji stakla, sapuna, praška za pranje, u tekstilnoj industriji i u industriji papira. Iz otopine Na_2CO_3 se dodatkom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ priprema NaOH :



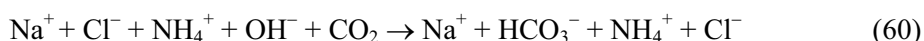
Otopina natrijeva karbonata djeluje jako lužnato zbog hidrolize:



Industrijski se Na_2CO_3 priprema **Solvayevim postupkom**, koji se provodi na sljedeći način: U zasićenu otopinu natrijeva klorida uvodi se amonijak, čime otopina postaje lužnata zbog sljedeće reakcije:



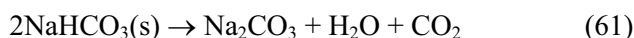
Amonijakalna otopina natrijeva klorida neutralizira se uvođenjem CO_2 do zasićenja, pri čemu dolazi do sljedeće reakcije:



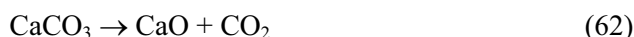
	A_r	χ
C	12,011	2,5
Si	28,086	1,9
Ge	72,61	2,0
Sn	118,71	1,9
Pb	207,19	2,3

Razmislite i odgovorite:
Zašto se NaHCO_3 ne taloži iz zasićene vodene otopine NaCl u koju se uvodi CO_2 jer i CO_2 reagira s vodom:
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

Otopina koja sadrži Na^+ , NH_4^+ , Cl^- i HCO_3^- ione se hladi, pri čemu se taloži najslabije topljiv natrijev hidrogenkarbonat, NaHCO_3 . Zagrijavanjem natrijeva hidrogenkarbonata, NaHCO_3 , (kalciniranje) dobije se natrijev karbonat prema jednadžbi:



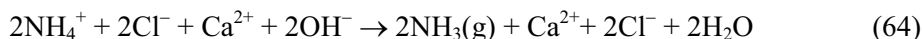
Oslobođeni CO_2 vraća se u proces, a gubitak se nadoknađuje prženjem vapnenca, tj. kalcijeva karbonata, CaCO_3 prema:



Dobiveni CaO (živo vapno) prevodi se u kalcijeva hidroksid (gašeno vapno):



koji se upotrebljava za oslobađanje amonijaka iz amonijeva klorida:

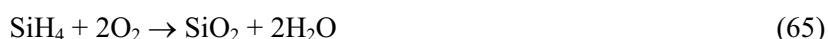


Regenerirani amonijak ponovo se uvodi u zasićenu otopinu natrijeva klorida i čitav proces se ponavlja. **Pojednostavljena laboratorijska** izvedba ovog postupka opisana je u nastavku.

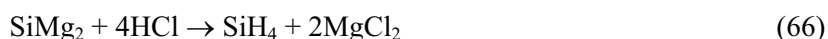
Postupak: ♦(1) U Erlenmeyerovoj tikvici otopiti 30 g natrijeva klorida u 100 mL vode i menzурom dodati 40 mL otopine amonijaka ($w = 25\%$, $\rho = 910 \text{ g/L}$). ♦(2) U otopinu u tikvici uvoditi CO_2 iz cilindra približno 30 minuta. Uvođenjem CO_2 u amonijakalnu otopinu natrijeva klorida taloži se slabo topljivi natrijev hidrogenkarbonat, koji nakon toga treba odijeliti filtriranjem kroz Büchnerov lijevak i osušiti između listića filter papira. ♦(3) Natrijev hidrogenkarbonat prenijeti u veliku porculansku zdjelicu i u zdjelici zagrijavati na plameniku na azbestnoj mrežici, uz mješanje staklenim štapićem. NaHCO_3 zagrijavanjem gubi vodu i CO_2 i prelazi u natrijev karbonat, Na_2CO_3 , (sodu). ♦(4) Nakon hlađenja dobiveni natrijev karbonat izvagati i izračunati iskorištenje. **PREPARAT PREDATI.**

1.5.2. POKUS: Dobivanje silana

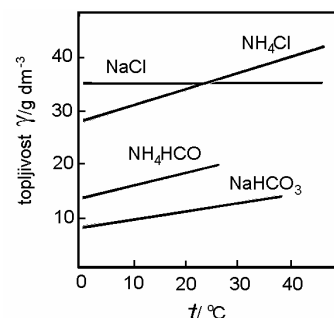
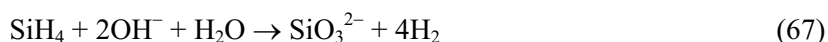
Silani su spojevi silicija s vodikom formule $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ u kojima je oksidacijski broj silicija negativan. Silan, SiH_4 , kao i ostali članovi reda do Si_6H_{14} , mogu se dobiti djelovanjem klorovodične kiseline na magnezijev silicid. Zagrijavanjem se viši članovi niza raspadaju na niže. Silan se lako oksidira kisikom iz zraka prema:



Dobivanje silana može se prikazati sljedećom jednadžbom:



Silani ne reagiraju s vodom, ali s razrijeđenim lužinama hidroliziraju uz razvijanje vodika i nastajanje silikata:



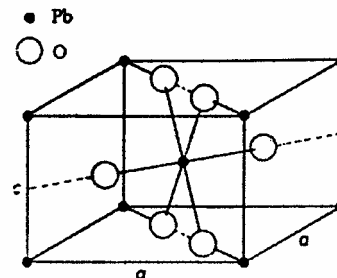
Slika 11. Topljivost amonijevih i natrijevih soli u ovisnosti o temperaturi

Pokus se pokazuje na predavanju

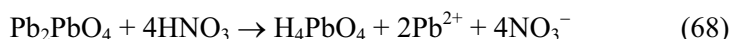
Postupak: U porculansku zdjelicu uliti koncentriranu klorovodičnu kiselinu i žličicom dodati vrlo malo magnezijeva silicida. Pri tome se razvija plinoviti silan, koji se u dodiru sa zrakom odmah zapali uz nastajanje mnogo malih iskrica, što je popraćeno pucketanjem.

1.5.3. POKUS: Dobivanje olovnog(IV) oksida. Olovni akumulator

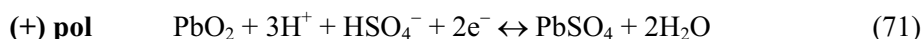
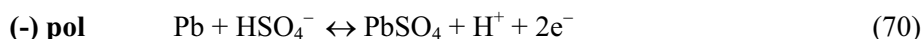
Od **oksida olova** važniji su Pb_3O_4 i PbO_2 . Pb_3O_4 je poznat pod trgovačkim imenom "minij" i zapravo je olovni(II) tetraoksoplumbat(IV), Pb_2PbO_4 . Upotrebljava se kao pigment u antikorozivnim temeljnim bojama za zaštitu željeznih predmeta od korozije. Djelovanjem razrijeđene dušične kiseline na olovni(II) tetraoksoplumbat(IV) nastaje nepostojan vodikov tetraoksoplumbat(IV), H_4PbO_4 , koja se raspada na olovni(IV) oksid i vodu.



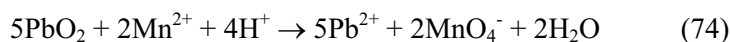
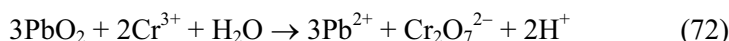
Struktura PbO_2



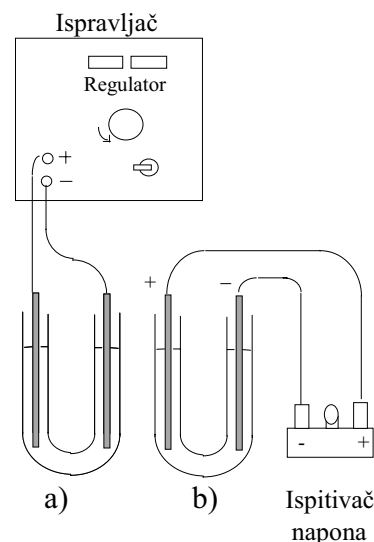
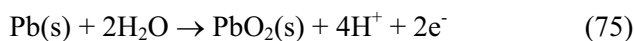
Olovni(IV) oksid je tamnosmeđi ili crni prah koji se javlja samo u jednoj modifikaciji sa strukturom rutila, TiO_2 . U vodi je vrlo slabo topljiv. Upotrebljava se uglavnom u proizvodnji olovnih akumulatora, u kojima je pozitivni pol PbO_2 (pri pražnjenju akumulatora katoda), dok je negativni pol (pri pražnjenju akumulatora anoda) spužvasto olovo. Elektrolit u olovnom akumulatoru je sumporna kiselina ($w = 33\%$). Ukupne reakcije na elektrodama za vrijeme pražnjenja i punjenja akumulatora mogu se prikazati sljedećim jednažbama:



Olovni(IV) oksid je jako oksidacijsko sredstvo u kiselom mediju pa vrlo lako oksidira kromov(III) kation u $Cr_2O_7^{2-}$, koncentriranu klorovodičnu kiselinu u klor, a manganov(II) kation u permanganatni anion, MnO_4^- , prema sljedećim jednažbama:



Postupak: ♦(1) U čašu uliti 20 ml sumporne kiseline, $\psi(H_2SO_4/H_2O) = 1 : 4$ i 20 mL vode. Promješati otopinu i uliti ju u U-cijev. Očistiti olovne elektrode i staviti ih u krakove U-cijevi. (2) U ladici stola nalazi se priključni kabel. Priključiti žice na elektrode i ispravljač. **Paziti da se kontakti priključaka međusobno ne dodiruju jer će pri uključenju ispravljača doći do kratkog spoje.** Kontrolni preklopnik ispravljača treba postaviti u položaj "STALNI NAPON", regulatorom postaviti napon na minimum i uključiti ispravljač. Ako nešto nije u redu s aparaturom, zasvijetli jedna od signalnih dioda na ispravljaču. Na elektrodi spojenoj na (-) pol ispravljača razvija se vodik a na elektrodi spojenoj na (+) pol ispravljača oksidira se olovo u olovni(IV) oksid i razvija se i nešto kisika:



Površina anode se postepeno prevlači slojem PbO₂ što se vidi po promjeni boje. ♦(3) Nakon 10–tak minuta isključiti ispravljač i zapamtiti koja je elektroda spojena na pozitivni pol izvora struje. ♦(4) Priključne žice odspojiti s ispravljača i spojiti na ispitivač napona. Ispitivač napona svijetli ako se (+) pol ispitivača spoji s elektrodom koja je bila spojena na pozitivni pol izvora struje. Po boji vidimo da je na toj elektrodi nastao sloj olovnog(IV) oksida. Da se zaista radi o PbO₂ možemo pokazati ako na opranu elektrodu prislonimo navlaženi KI–škrob papir koji se oboji plavo, jer nastaje elementarni jod koji sa škrobom daje plavi kompleks. ♦(5) Elektrodu sa slojem PbO₂ spojiti na (–) pol ispravljača, a drugu elektrodu na (+) pol. Uključiti ispravljač i promotriti što se zbiva. Napisati odgovarajuće jednadžbe reakcija.

Ispitivač napona je mala poluvodička dioda koja svijetli samo ako je ispravno priključena, tj. (+) pol ispitivača spojen je s (+) polom izvora struje a (–) pol ispitivača s (–) polom izvora struje.

Ispitivač napona ne smije se priključiti na ispravljač.

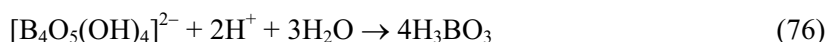
1.5.4. POKUS: Dobivanje olovnog(II) klorida

Postupak: ♦(1) Olovo u granulama, mase 1,5 g, staviti u čašu od 150 mL, u kojoj se nalazi cca 10 mL otopine dušične kiseline, $\psi(\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}) = (1:1)$. Čašu poklopiti satnim staklom i zagrijati do vrenja u digestoru. Olovo se brzo otapa. *Olovo se ne otapa u konc. HNO₃ jer je olovni nitrat u konc. kiselini netopljiv.* ♦(2) Nakon što se olovo otopilo, dodati malo vode da se otope eventualno nastali bijeli kristali olovnog nitrata a ohlađenu otopinu profiltrirati kroz naobrani filtrirni papir. ♦(3) Otopiti u što manje vode 1 g NaCl i uliti u dobivenu otopinu olovnog(II) nitrata. Istaloženi olovni(II) klorid odijeliti od otopine dekantiranjem. ♦(4) Na talog dodati 50 mL vode i ugrijati do vrenja. Kada se sav PbCl₂ otopi, ostaviti da se polaganim hlađenjem iskristalizira PbCl₂. ♦(5) Ohlađenu otopinu profiltrirati kroz Büchnerov lijevak i isprati sa 10 mL destilirane vode prethodno ohlađene u hladnjaku. Kristale izvagati i izračunati iskorištenje. **PREPARAT PREDATI.**

1.6. ⇒ 13. Skupina elemenata

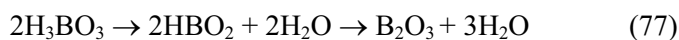
1.6.1. POKUS: Dobivanje borne kiseline

Borna kiselina, H₃BO₃, je kod sobne temperature kruta tvar ljuskastih sjajno bijelih kristala masnog opipa. Ovakav oblik kristala nastaje kao posljedica sp²-hibridizacije atoma bora pri čemu nastaje slojevita struktura u kojoj su molekule H₃BO₃ povezane vodikovom vezom, slika 12. Borna kiselina dobiva se zakiseljavanjem sa klorovodičnom ili sumpornom kiselinom vruće koncentrirane otopine boraksa prema:



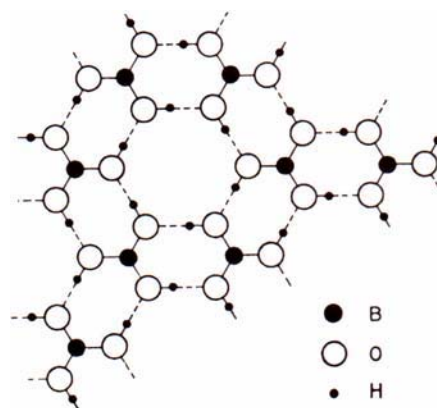
	A_r	χ
B	10,81	2,0
Al	26,982	1,6
Ga	69,73	1,8
In	114,82	1,8
Tl	204,38	2,0

Hlađenjem iz otopine kristalizira slabo topljiva borna kiselina. Zagrijavanjem borna kiselina gubi vodu postupno prelazeći najprije u metabornu kiselinu, HBO_2 , a tek jačim ili duljim zagrijavanjem u borov(III) oksid:

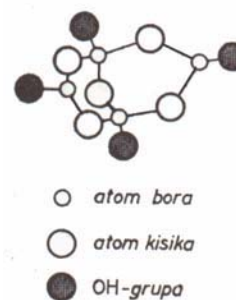


Dehidracija je praćena kondenzacijom kao i kod ortosilicijske kiseline, H_4SiO_4 . Prema tome metabornatna kiselina nije monomolekulski već visoko polimerizirani spoj, $(\text{HBO}_2)_n$.

Postupak: ♦(1) Zagrijati u čaši 25 mL vode do vrenja a zatim uz miješanje otopiti 10 g boraksa, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i dodati oko 15 mL otopine klorovodične kiseline ($w(\text{HCl}) = 25\%$) koja je u suvišku. **Otopina mora biti kisela**, provjeriti lakmus papirom. Čašu poklopiti satnim stakalcem i ostaviti da se polagano hladi. ♦(2) Izlučene kristale borne kiseline odijeliti od otopine filtriranjem kroz Büchnerov lijevak. Kristale isprati destiliranom vodom, vagati i izračunati stupanj iskorištenja. **PREPARAT PREDATI.**



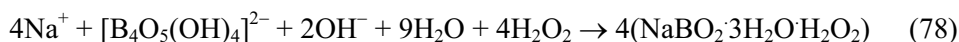
Slika 12. Slojevita struktura H_3BO_3



Slika 13. Struktura ionsa $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$

1.6.2. POKUS: Dobivanje natrijeva perborata

Natrijev metaborat tetrahidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) kristalizira u velikim triklnskim kristalima kada se otopina boraksa kojoj je dodana ekvivalentna količina natrijeva hidroksida ohladi ispod $53,6^\circ\text{C}$. Natrijev metaborat je u vodi daleko topljiviji od boraksa. Ako se takvoj otopini doda H_2O_2 nastaje aditivni spoj metaborata i vodikova peroksida, natrijev perborat ($\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$). Perborati su sastojci sredstava za pranje i bijeljenje.



Postupak: ♦(1) Odvagati 3,8 g boraksa ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) i 0,8 g natrijeva hidroksida, NaOH , i otopiti ih u 26 mL vode. U otopinu dodati 4,1 mL vodikova peroksida, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,3$. ♦(2) Čašu s dobivenom otopinom staviti u hladnjak zajedno sa još jednom čašom s 20 mL destilirane vode za ispiranje. Nakon pola sata izluče se kristali natrijeva perborata. ♦(3) Izlučene kristale odfiltrirati na sinter lijevku i isprati s ohlađenom destiliranom vodom i malo etanola. Kristale ostaviti da se osuše na satnom staklu. Odvagati i izračunati iskorištenje. **PREPARAT PREDATI.**

1.6.3. POKUS: Dobivanje aluminijeva kalijeva sulfata dodekahidrata

Većina **sulfata metala** su topljive soli osim metala II skupine te Pb , Ag i Hg(I) . Osim običnih sulfata poznate su i dvostruke soli, *alauni* sastava $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ u koje spada aluminijev kalijev sulfat dodekahidrat i *šeniti* sastava $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

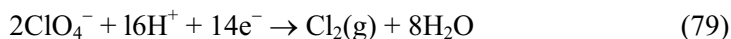
Postupak: ♦(1) Masu od 4 g aluminijeva sulfata 18 hidrata otopiti u što manje vode, ili uzeti odgovarajući volumen zasićene vodene otopine. Zakiseliti sa 1 mL otopine sumporne kiseline, $v(\text{H}_2\text{SO}_4)/v(\text{H}_2\text{O}) = 1/4$. ♦(2) U drugoj čaši otopiti 1,2 g kalijeva sulfata u što manje vode i dobivenu otopinu uliti u otopinu aluminijeva sulfata. ♦(3) Upariti do pojave tankog sloja

kristalića na površini tekućine. Ostaviti da se hlađenjem iskristalizira aluminijev kalijev sulfat dodekahidrat, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. ♦(4) Kristale odfiltrirati preko Buchnerovog lijevka i izvagati. Izračunati iskorištenje. **PREPARAT PREDATI.**

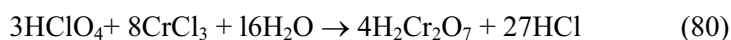
1.7. ⇒ 1. i 2. Skupina elemenata

Pokus: Dobivanje natrijeva perklorata

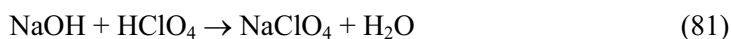
Natrijev perklorat, $NaClO_4$, je natrijeva sol perklorne kiseline, $HClO_4$, koja je najjača od svih anorganskih kiselina. Perkloratni anion je prema tome vrlo slaba baza pa sa metalnim ionima tvori najmanje stabilne komplekse. Zbog toga se natrijev perklorat rabi kao inertna sol kojom se održava konstantna ionska jakost u otopinama u kojima se ispituju ravnoteže metalnih kompleksa. Natrijev perklorat upotrebljava se i kao efikasan biljni otrov. Perklorna kiselina je oksidacijsko sredstvo pa je i perkloratni ion potencijalno dobro oksidacijsko sredstvo.



Međutim redukcija perklorata je tako spora da se ne može ni primijetiti. Tako otopina natrijeva perklorata koja sadrži Cr^{3+} ione može tjednima stajati a da se ne primijeti stvaranje dikromat iona, dok će perklorna kiselina oksidirati Cr^{3+} kation prema:



Velika stabilnost perkloratnog iona tumači se simetričnošću molekule, jer su četiri atoma kisika tetraedarski smještena oko atoma klora. Natrijev perklorat može se dobiti neutralizacijom natrijeva hidroksida s perklornom kiselinom:



Postupak: ♦(1) Oko 2 g natrijeva hidroksida otopiti u približno 15 mL vode. Zatim polako uz miješanje kapalicom dodavati otopinu perklorne kiseline do približno neutralne reakcije (kontrola uz univerzalni indikator papir). ♦(2) Otopinu upariti do pojave sirupaste površine i ohladiti. Stvorene kristale natrijeva perklorata odfiltrirati preko Buchnerovog lijevka. Kristale vagnuti i izračunati iskorištenje. **PREPARAT PREDATI.**

	A_r	χ
Li	6,941	1,0
Na	22,990	0,9
K	39,098	0,8
Rb	85,468	0,8
Cs	132,91	0,8
Fr	223,02	0,7

	A_r	χ
Be	9,012	1,6
Mg	24,305	1,3
Ca	40,078	1,0
Sr	87,62	1,0
Ba	137,33	0,9
Ra	226,03	9,9

2. PRIJELAZNI ELEMENTI

2.1. ⇒ 4. i 5. Skupina elemenata

2.1.1. POKUS: Dobivanje peroksotitanil iona

Djelovanjem vodikova peroksida na titanilov ion dolazi do reakcije:

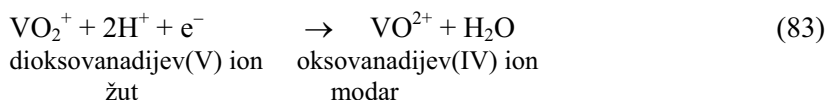


Reakcija je vrlo osjetljiva i služi za dokazivanje i kvantitativno određivanje i vodikova peroksida i titana.

Postupak: U epruvetu uliti otopinu titanilova sulfata i dodati nekoliko kapi otopine vodikova peroksida ($w = 3\%$). Otopina se oboji žuto-smeđe od nastalih peroksititanilovih iona.

2.1.2. POKUS: Redukcija otopine vanadijevih soli u Jonesovom reduktoru

Vanadij gradi spojeve s oksidacijskim brojevima II, III, IV i V. Svi su ti spojevi karakteristično obojeni, a oni manjih oksidacijskih brojeva su jaka redukcijska sredstva. U Jonesovom reduktoru moguće je izvesti selektivnu redukciju prema:



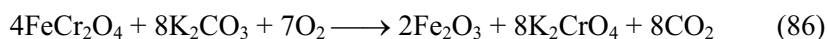
Redukcija do oksidacijskog broja II ide samo sa snažnim reducensima kao što je cink ili dvovalentni krom. **U Jonesovom reduktoru reducens su granule cinka.**

Postupak: ♦(1) U čašu od 150 mL ulije se otopina natrijeva tetraoksovanadata(V), Na_3VO_4 , i zakiseli koncentriranom klorovodičnom kiselinom. Otopina poprimi žutu boju od nastalih dioksovanadijevih(V) iona. ♦(2) Oko 3 mL te otopine odlije se u epruvetu, a ostatak prelije preko granula cinka u Jonesovom reduktoru. U pripremljene epruvete hvataju se frakcije modre, zelene i ljubičaste otopine vanadijevih iona. ♦(3) U druge tri epruvete doda se po 3 mL otopine kalijeve permanganata i u svaku doda po jedna frakcija otopine vanadijevih iona. U sva tri slučaja dolazi do obezbojenja tj. redukcije permanganata u manganov(II) kation.

2.2. ⇒ 6. Skupina elemenata

2.2.1. POKUS: Dobivanje natrijeva kromata

Krom je jedan od manje rasprostranjenih elemenata. Glavna mu je ruda kromit FeCr_2O_4 , koja je zapravo kompleksni oksid $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$. U postupku dobivanja elementarnog kroma iz kromita vrši se zagrijavanje s kalijevim karbonatom u prisutnosti zraka:



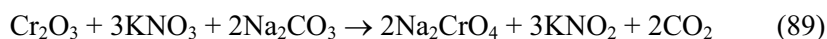
Otapanjem u vodi, zakiseljavanjem, uparavanjem otopine i kristalizacijom dobiva se $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Zagrijavanjem smjese kalijeva dikromata i amonijeva klorida dobiva se kromov(III) oksid:



Nakon odijeljivanja u vodi topljivog KCl, elementarni krom se dobiva redukcijom Cr_2O_3 s aluminijem. U postupku dobivanja natrijeva kromata na vježbama, umjesto kromita se uzima kromov(III) oksid, a za pospješivanje oksidacije dodaje se kalijev nitrat. Kalijev nitrat kod žarenja prelazi u kalijev nitrit uz otpuštanje kisika:

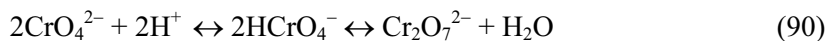


Postupak: ♦(1) U porculanski lončić staviti smjesu od 1 g Cr_2O_3 , 5 g Na_2CO_3 i 1 g KNO_3 i zagrijavati najprije lagano, a zatim snažno nekih 5 min. Dolazi do reakcije:

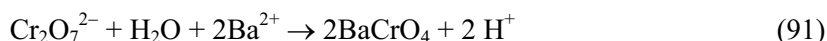


Boja smjese mijenja se iz zelene u žutu, jer dolazi do oksidacije zelenog Cr_2O_3 u žuti Na_2CrO_4 .

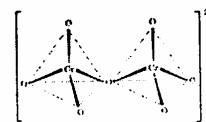
♦(2) Dobivenu talinu kratko vrijeme hladiti, a zatim zajedno s lončićem uroniti u čašu sa vrelom vodom. Nastaje žuta otopina. ♦(3) Dio te otopine odliti u epruvetu i zakiseliti sa razrijeđenom sumpornom kiselinom (1 M). Dolazi do promjene boje iz žute u narančastu, jer su žuti kromatni anioni stabilni samo u lužnatom mediju. U kiselom mediju kromatni anioni prelaze preko hidrogenkromatnog aniona dehidracijom i kondenzacijom u narančasti dikromatni anion:



Položaj ravnoteže ovisi o pH medija, i dodatkom lužine ravnoteža se pomiče nalijevo, odnosno narančasta boja dikromatnog aniona prelazi ponovno u žutu boju kromatnog iona. Zbog navedenih ravnoteža može se iz neutralnih otopina dikromata, dodatkom pogodnog kationa, istaložiti netopljivi barijev kromat:



Topljivost $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u g/100 mL vode	
0°C	4,9
100°C	102



Strukturalna formula iona $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

2.2.2. POKUS: Dobivanje kromova(VI) oksida

Dodatkom viška koncentrirane sumporne kiseline zasićenoj otopini natrijeva dikromata nastaju crvenosmeđi kristali kromova(VI) oksida. Zapravo, zbog dehidratacijskog djelovanja koncentrirane sumporne kiseline nastaju kondenzacijom najprije različiti polikromati, a kao konačni produkt dehidratacije i kondenzacije iskristalizira CrO₃. Kromov(VI) oksid je slabo topljiv u koncentriranoj sumpornoj kiselini, a vrlo lako topljiv u vodi. Vodena otopina ovog oksida, kromna kiselina, H₂CrO₄, vrlo je jako oksidacijsko sredstvo. (Za čišćenje laboratorijskog posuđa služi krom-sumporna kiselina, koja se priprema miješanjem istih volumena zasićene vodene otopine kalijeva dikromata i koncentrirane sumporne kiseline uz hlađenje).

Oksidi kroma

CrO ₃	kiseli
Cr ₂ O ₃	amfoteran
CrO	bazični

Postupak: U čašu od 150 mL uliti oko 10 mL zasićene otopine kalijeva dikromata i uz miješanje oprezno dodati koncentrirane sumporne kiseline. Otopinu hladiti uranjanjem čaše u kristalizirku sa hladnom vodom. Boja otopine postupno prelazi iz narančaste u crveno-smeđu i nastaju igličasti kristali kromova(VI) oksida:

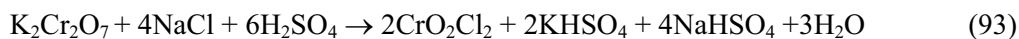


Nakon završenog pokusa **otopinu ne bacati u izljev**, nego u pripremljenu bocu za krom-sumpornu kiselinu.

2.2.3. POKUS: Dobivanje kromilova(VI) klorida

Kromilov(VI) klorid (kao i kromilov(VI) fluorid) je kovalentni spoj koji, iako je to u imenu navedeno, ne sadrži kromilov kation, CrO₂²⁺. Na sobnoj temperaturi je crveno-smeđa tekućina, čije su pare otrovne kao i ostali spojevi kroma(III).

Postupak: Smjesu od 0,1 g krutog kalijeva dikromata i 0,1 g natrijeva klorida staviti u suhu Erlenmeyerovu tikvicu i potresti da se sastavni dijelovi smjese dobro izmješaju. Smjesi menzuroom dodati 1 mL koncentrirane sumporne kiseline, tikvicu pokriti malim satnim staklom i lagano zagrijavati plamenikom (digestor!). Dolazi do reakcije:



Nastaju crveno-smeđe pare kromilova(VI) klorida, koje se na hladnijim dijelovima tikvice kondenziraju u sitne kapljice.

2.2.4. POKUS: Dobivanje kromova(III) oksida

Kromov(III) oksid se može dobiti redukcijom kalijeva dikromata sa sumporom prema jednadžbi:



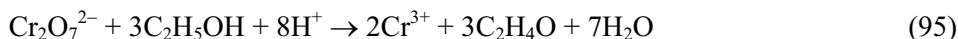
Postupak: ♦ **(1)** U porculanski lončić staviti smjesu od 2,5 g usitnjenog kalijeva dikromata i 0,5 g sumpora u prahu. Lončić pomoću glinenog trokuta smjestiti na tronog i snažno zagrijavati. Nakon 5-10 min. u lončiću nastaje zeleni kromov(III) oksid. **(2)** Nakon hlađenja smjesu usitniti staklenim štapićem i prebaciti u čašu od 150 mL sa destiliranom vodom. Natrijev sulfat, koji nastaje reakcijom se otapa, a zaostaje netopljivi kromov(III) oksid, kojeg treba odijeliti

filtriranjem kroz Büchnerov lijevak. Osušeni kromov(III) oksid vagnuti i izračunati iskorištenje. **PREPARAT PREDATI.**

2.2.5. POKUS: Preparacija kalijeva kromova alauna

Veliku skupinu izomorfni kristala čine **alauni** koji kristaliziraju u oktaedrima, a imaju općenitu najjednostavniju formulu: $M^I M^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gdje M^I može biti Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl, NH_4^+ a M^{III} može biti Al, Cr, Fe, V, Ga, In itd. U vodenim otopinama disociraju na odgovarajuće katione te SO_4^{2-} . **Kalijev krom alaun** se može dobiti ako kromov(III) sulfat kristalizira iz otopina koje sadrže kalijev sulfat. Nastaju tamno ljubičasti kristali kalijeva krom alauna.

Postupak: ♦(1) U 20 ml destilirane vode otopiti 5 g kalijeva dikromata. Menzурom odmjeriti 4 mL koncentrirane sumporne kiseline, ($w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,96$, $\rho_{\text{otop}} = 1,84$ g/mL). ♦(2) Čašu s otopinom kalijeva dikromata smjestiti u kristalizirku sa hladnom vodom i veoma polagano, uz stalno miješanje dodavati kiselinu. ♦(3) Otopini zatim dodati, kap po kap, 5 mL etanola ($w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,96$, $\rho_{\text{otop}} = 0,810$ g/mL), također uz stalno miješanje. Dolazi do redukcije kroma iz oksidacijskog broja VI u III prema jednadžbi:



Tijekom reakcije dodatkom alkohola boja otopine se mijenja od narančaste, preko crvenosmeđe do maslinasto-zelene, koja potječe od redukcijom nastalih kromovih(III) kationa. Etanol se oksidira u acetaldehid koji se prepoznaje mirisu po voću. ♦(4) Iz otopine se stajanjem preko noći izluče ljubičasti kristali kalijeva kromova alauna. Kristale filtrirati kroz stakleni sinter lijevak, , vagnuti i izračunati stupanj iskorištenja. **PREPARAT PREDATI.**

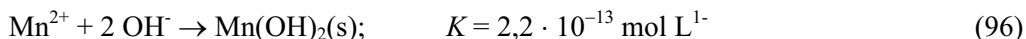
Svi kompleksni spojevi kroma(III) imaju koordinacijski broj šest, d^2sp^3 hibridizaciju, paramagnetični su i obojeni. Prikažite elektronsku konfiguraciju iona $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Spoj koji prikazujemo jednostavnom formulom $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ima više strukturalnih hidratnih izomera. Napišite tri primjera.

2.3. ⇒ 7. Skupina elemenata

2.3.1. POKUS: Taloženje i svojstva manganova(II) hidroksida

Otapanjem u vodi topljivih spojeva mangana(II) nastaje hidratizirani svjetloružičasti $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, koji je u vodenim otopinama neobično stabilan. Tek s najjačim oksidacijskim sredstvima može se ovaj ion oksidirati u spojeve većeg oksidacijskog broja. Djelovanjem lužina na otopine koje sadrže Mn^{2+} kation taloži se bijeli **manganov(II) hidroksid $\text{Mn}(\text{OH})_2$** , koji zbog svog kovalentnog karaktera nije stabilan i lako prelazi u stabilniji spoj, MnO_2 , kovalentnog karaktera.

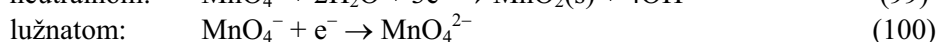
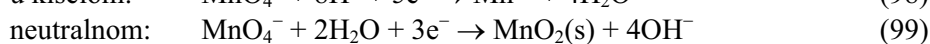
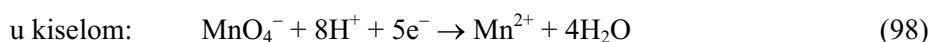


Postupak: ♦(1) U čašu od 150 mL uliti oko 10 mL otopine manganova(II) sulfata i lagano dodati razrijeđenu otopinu natrijeva hidroksida. Najprije nastaje bijeli talog manganova(II) hidroksida, koji oksidacijom kisikom iz zraka poprima smeđu boju. Primarno nastaje permanganska kiselina H_4MnO_4 , koja otpuštanjem vode prelazi u konačni produkt, hidrat manganova(IV) oksida. ♦(2) Dio taloga prelići u dvije epruvete. U jednu dodati 3%-tne otopine

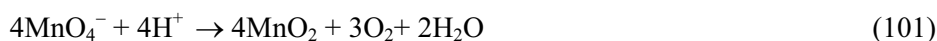
H_2O_2 . Oksidacija se odvija gotovo trenutno. ♦(3) Čašu sa ostatkom taloga zagrijavati. Proces oksidacije teče znatno brže nego u epruveti koja se ne zagrijava.

2.3.2. POKUS: Dobivanje kalijeva manganata i kalijeva permanganata

Kalijev manganat se može dobiti taljenjem spojeva mangana(IV) s kalijevim hidroksidom u prisutnosti oksidacijskog sredstva. Manganati su stabilni samo u alkalnom mediju, zelene su boje. U kiselom mediju disproporcioniraju se na spojeve oksidacijskog broja VII (permanganate) i IV (hidratizirani manganov(IV) oksid). Osim disproporcioniranjem manganata, **permanganat** se može dobiti i njihovom oksidacijom na anodi. Permanganatni ion je jedno od najjačih uobičajenih oksidacijskih sredstava. Redukcija permanganatnog iona ovisi o pH:

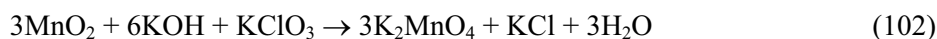


Permanganatni ion je stabilan u širokom području pH, polagano se raspada, posebno pod utjecajem svjetlosti, prema jednadžbi:



Gornja se reakcija usporava u neutralnom i slabo lužnatom mediju, pa se otopine permanganata čuvaju u tamnim bocama, a pH otopine mora biti nešto iznad 7. Permanganatni ion oksidira gumu i papir pa se čuva u boci sa staklenim čepom a vodena otopina permanganata se filtrira kroz sinter lijevak.

Postupak: ♦(1) Staviti na željezni lim malo smjese MnO_2 , KClO_3 i KOH (U omjeru 10 g MnO_2 , 13 g KOH i 5 g KClO_3). Lim postaviti na tronog i zagrijavati plamenikom. Nastaje talina, koja se prestankom zagrijavanja skruti. Zagrijavanjem dolazi do reakcije:



♦(2) Reakcijsku smjesu nakon zagrijavanja (zagrijava se do prestanka izlaženja vodene pare) smrviti i otopiti u 10 mL destilirane vode. Bistru tamnozelenu otopinu odekantirati i zakiseliti razrijeđenom sumpornom kiselinom. Dolazi do disproporcioniranja manganata i nastaje permanganatni anion, ljubičaste boje (reakcija (21), str. 7).

2.4. ⇒ 8. 9. i 10. Skupina elemenata

2.4.1. POKUS: Preparacija željezova(II) sulfata heptahidrata

Postupak: ♦(1) Odvagati 2 g željeza u prahu (ferrum reductum) ili željezne vune na elektronskoj vagi. Prah navlažiti vodom u čaši i dodati 10 mL razrijeđene otopine sumporne kiseline. $(v(\text{H}_2\text{O})/v(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{konc.}} = 4 : 1)$. ♦(2) Lagano zagrijati u digestoru i ostaviti dok se svo željezo ne otopi. ♦(3) Vruću otopinu profiltrirati kroz filter papir na običnom lijevku, a filtrat otpariti na pola volumena. Paziti da temperatura ne pređe 60°C , jer iznad te temperature iz otopine kristalizira $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. ♦(4) Filtrat ostaviti da se lagano hladi, pri čemu se iskristaliziraju svjetlo zeleni kristali $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Kristale ofiltrirati, vagati i izračunati iskorištenje. **PREPARAT PREDATI.**

2.4.2. POKUS: Taloženje i svojstva željezova(III) hidroksida

Željezov(II) hidroksid nastaje kao bijeli talog ako se vodenoj otopini Fe^{2+} iona doda lužine:



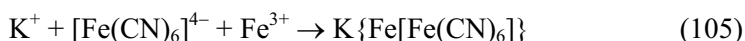
Bijeli talog se dobiva samo ako se taloženje provodi bez prisustva kisika. Uz prisustvo kisika ispada zelenkasti talog koji ubrzo posmeđi jer nastaje hidratizirani željezov(III) oksid.

Napišite jednadžbu oksidacije $\text{Fe}(\text{OH})_2$ u hidratizirani željezov(III) oksid.

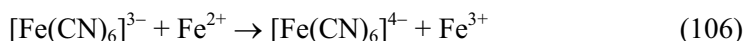
Postupak: U epruvetu staviti malo kristaliziranog željezova(II) sulfata i otopiti u destiliranoj vodi. Dodatkom natrijeva hidroksida (razrijeđena otopina) nastaje bijelo-zelenkasti talog, koji stajanjem oksidira sa kisikom iz zraka u smeđi hidratizirani željezov(III) oksid. Zagrijavanjem se taj proces ubrzava.

2.4.3. POKUS: Ciano kompleksi željeza

Od niskospinskih stabilnih kompleksa željeza(II) najznačajniji su ciano kompleksi i njihovi derivati. **Kalijeva sol $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$** poznat je pod nazivom *žuta krvna sol*. Vodene otopine heksacianoferata(II) i heksacianoferata(III) služe kao vrlo osjetljivi reagensi za dokazivanje Fe^{2+} i Fe^{3+} kationa. Zanimljivo je da u oba slučaja nastaje tamnomodra koloidna otopina ili talog potpuno istog sastava i strukture:



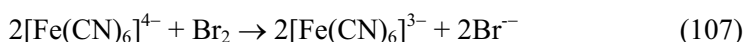
Nastajanje spojeva istog sastava objašnjava se time da u prvoj reakciji kompleksni anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, koji zbog manje stabilne strukture djeluje kao slabo oksidacijsko sredstvo, oksidira Fe(II) u Fe(III), pa su uvjeti u obje reakcije jednaki.



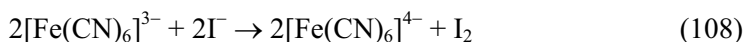
Proučite odgovarajuće gradivo i prikazite elektronske konfiguracije iona: Fe^{2+} , Fe^{3+} , te cijepanje odgovarajućih orbitala u slabom i jakom ligandnom polju. Odgovorite zašto je ion $[\text{FeF}_6]^-$ jako paramagnetičan a po strukturi analogan ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ nije. Kakva su magnetska svojstva iona $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$.

2.4.4. POKUS: Oksidoredukcijska svojstva ciano kompleksa željeza

Postupak: ♦(1) U epruvetu uliti otopinu kalijeva heksacianoferata(II), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, i dodati bromne vode. Dolazi do oksidacije heksacianoferata(II) u heksacianoferat(III), što se vidi po promjeni boje otopine od žute do zelenkaste:



♦(2) U sljedeću epruvetu uliti otopinu kalijeva heksacianoferata(III), zakiseliti sa razrijeđenom sumpornom kiselinom i dodati otopine kalijeva jodida. Dolazi do oksidacije jodidnog iona u jod:



Na temelju standardnih redukcijskih potencijala odgovorite koji je kompleks željeza stabilniji $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ili $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
 $E^0/V = 0,771$
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
 $E^0/V = 0,36$

♦(3) Otopini dodati kloroforma u kojem se nastali jod otapa (otopina joda u kloroformu je ljubičaste boje).

2.4.5. POKUS: Dobivanje kalijeva željezova(III) heksacianoferata(II)

Postupak: ♦(1) U jednu od dvije epruvete uliti otopinu kalijeva heksacianoferata(II), a u drugu kalijeva heksacianoferata(III). Prvoj dodati otopinu željezovog(III) klorida, a drugoj otopinu željezovog(II) sulfata u omjeru volumena nešto manjem od 1, tako da otopina kompleksnih iona bude u suvišku. U oba slučaja nastaje tamnomodra koloidna otopina kompleksa istog sastava $K\{Fe[Fe(CN)_6]\}$. ♦(2) Dio tih otopina prebaciti u druge dvije epruvete i dodati dvovalentnih, odnosno trovalentnih željeznih iona u suvišku; nastaju modri talozi.

Kompleksni spoj $KFeFe(CN)_6 \cdot H_2O$ poznat je pod nazivom prusko plavo i Turnbullovo plavo, rabi se za proizvodnju tinte. Prostorna rešetke je kocka u čijem se centru nalazi ion kalija, na uglovima su ioni Fe^{2+} i Fe^{3+} koji su međusobno povezani CN skupinama.



Nastale komplekse nazivao je Davidson superkompleksima. Smatra se da postoji mezomerija, te da se dvovalentni i trovalentni željezni ioni međusobno izmjenjuju prijelazom elektrona.

2.4.6. POKUS: Preparacija Mohrove soli

Mohrova sol se može dobiti ako željezov(II) sulfat kristalizira iz otopine koja sadrži amonijev sulfat. Nastali **šenit** ima sastav $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Postupak: ♦(1) 5 g željezova(II) sulfata heptahidrata otopiti u čaši od 150 mL u 20 mL destilirane vode, kojoj je dodano nekoliko kapi koncentrirane sumporne kiseline. ♦(2) Otopinu zagrijati na $70^\circ C$, zatim dodati 2,5 g amonijeva sulfata i miješati staklenim štapićem da se kristali potpuno otope. Otopinu ispariti na polovinu početnog volumena. ♦(3) Nakon hlađenja iskristaliziraju svjetlo-zeleni kristali Mohrove soli. Kristale odvojiti od otopine filtriranjem kroz Büchnerov lijevak, prebaciti na filter papir, zatim vagati i izračunati stupanj iskorištenja. **PREPARAT PREDATI.**

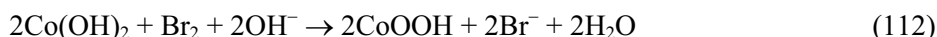
2.4.7. POKUS: Taloženje i svojstva kobaltova(III) hidroksida

Najveći broj kobaltovih spojeva pripada oksidacijskim brojevima II i III. Dodavanjem alkalijskih hidroksida otopini koja sadrži Co^{2+} kation taloži se kobaltov(II) hidroksid:



Istaloženi hidroksid je modre ili ružičaste boje, što ovisi o veličini čestica. Čestice modre boje su manje pa prelaze stajanjem u veće čestice ružičaste boje. Duljim stajanjem na zraku kobaltov(II) hidroksid polako se oksidira u hidratizirani smeđi ili crni $CoOOH$ (odnosno $Co_2O_3 \cdot H_2O$).

Mnogo brže možemo tu oksidaciju provesti bromom u lužnatom mediju, ili otopinom hipoklorita:



Postupak: ♦(1) U epruvetu uliti otopine kobaltova(II) klorida. Dodatkom natrijeva hidroksida(razr.) taloži se kobaltov(II) hidroksid. ♦(2) Dio taloga prenijeti u drugu epruvetu i dodati bromne vode. Oksidacija je gotovo trenutna i nastaje hidratizirani CoOOH, smeđe ili crne boje.

2.4.8. POKUS: Kompleksi kobalta

Komplekse kobalta(II) možemo uglavnom podijeliti u tri skupine: komplekse s **1**) kvadratnom, **2**) tetraedarskom i **3**) oktaedarskom strukturom. **Tetraedarski kompleksi** poznati su s halogenidnim ionom i tiocijanatnim ionom. Modre su boje i svi pripadaju visokospinskim kompleksima. Vodene otopine soli kobalta(II) obojene su ružičasto jer sadrže ružičasti kompleksni ion, heksaakvakobaltov(II) kation:



To je vrlo slabi kompleks koji dodatkom kalijeva tiocijanata prelazi u kompleks tamno-modre boje, tetratiocijanatokobaltov(II) anion:



Razrjeđivanjem s velikom količinom vode gornja se ravnoteža pomiče na lijevu stranu, te ponovno dobivamo akvakompleks, ružičaste boje.

Kompleksi kobalta(II) su manje stabilni od kompleksa kobalta(III), jaka su redukcijska sredstva. Tako se $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{2-}$ vrlo lako oksidira u neobično stabilan $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. Tu oksidaciju može izvesti i vodik iz vode. Napišite elektronsku konfiguraciju iona Co^{3+} te cijepanje odgovarajućih orbitala u jakom ligandnom polju.

Postupak: ♦(1) U epruvetu uliti otopinu kobaltova(II) klorida i dodati kristale kalijeva tiocijanata. Boja postaje sve intenzivnija kako se kristali otapaju. ♦(2) Dobivenu otopinu uliti u čašu od 150 mL u kojoj se nalazi destilirana voda. Modra boja trenutno prelazi u ružičastu zbog stvaranja akva kompleksa.

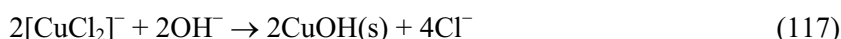
2.5. ⇒ 11. Skupina elemenata

2.5.1. POKUS: Dobivanje bakrova(I) oksida

Bakrov(I) oksid, Cu₂O, je kristalinična tvar crvene boje, iako mu boja varira od žutonarančaste do tamnosmeđe, ovisno o uvjetima dobivanja. Može se dobiti zagrijavanjem bakrova(II) oksida prema jednadžbi:



ili dodatkom lužine otopini diklorokupratnog(I) aniona pri čemu se smatra da primarno nastaje žuti talog bakrova(I) hidroksida koji grijanjem prelazi u crveni bakrov(I) oksid:



Do sada nije potvrđeno da CuOH zaista i postoji. Moguće je da je to žuti oblik bakrova(I) oksida koji grijanjem prelazi u crveni. Ta se reakcija koristi kao tzv. **Fehlingova proba za dokazivanje i određivanje šećera u krvi i urinu**. Proba se izvodi tako da se otopini koja sadrži bakrove(II) katione doda tartaratni ion, C₄H₄O₆²⁻, i otopina zaluži. Zbog prisustva tartaratnog iona ne taloži se dodatkom lužine Cu(OH)₂ već se stvara tartarato kompleks bakara(II) koji je modre boje. Kada se ta otopina pomiješa s otopinom koja se ispituje na šećer, eventualno prisutan šećer reducira Cu(II) kompleks u Cu(I) ion, koji s prisutnim OH⁻ ionom daje žuti talog. Žuti talog daljnjim kuhanjem prelazi u crveni bakrov(I) oksid.

Postupak: ♦(1) U veliku epruvetu uliti oko 5 mL otopine Fehling I (7 g CuSO₄·5H₂O/100 mL H₂O) i malo razrijediti s vodom. Toj otopini dodati otopinu Fehling II (35 g Seignettove soli, KNaC₄H₄O₆ i 11 g NaOH otopljenih u 100 mL H₂O), pri čemu nastaje intenzivno modra boja tartarato kompleksa bakra(II). ♦(2) Dodatkom oko 0,2 g glukoze, C₆H₁₂O₆, taloži se žuti talog, koji daljnjim zagrijavanjem prelazi u crveni bakarov(I) oksid.

2.5.2. POKUS: Dobivanje bakrova(I) klorida

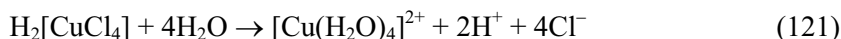
Bakrov(I) klorid može se pripremiti iz bakrova(II) oksida i koncentrirane otopine klorovodične kiseline:



U suvišku klorovodične kiseline nastaje maslinastozeleni kloro kompleks bakra(II):



Razrijedi li se tako nastala otopina kloro kompleksa bakra(II) sa vodom doći će do prijelaza maslinastozelene boje u svijetlomodru zbog stvaranja akvakompleksa bakra(II):



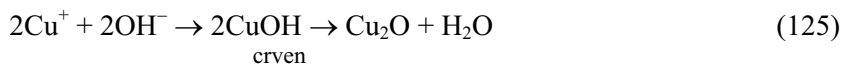
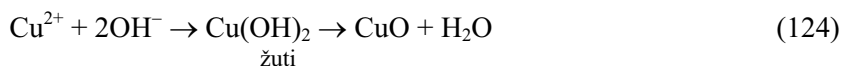
Doda li se otopini kloro kompleksa bakra(II), bakrenih strugotna ili bakrene žice doći će do redukcije bakra(II) u bakar(I):



Razrijeđivanjem kloro kompleksa bakra(I), koji je bezbojan, sa vodom dolazi do taloženja bijelog bakrova(I) klorida, Cu_2Cl_2 :



Kvalitativno mogu se kationi bakra(II) i bakra(I) dokazati prema:



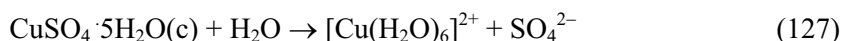
Postupak: ♦(1) Otopiti 2 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 4 g NaCl u 20 mL vode. ♦(2) Otopinu uliti u Erlenmayerovu tikvicu i dati strugotine bakra. ♦(3) Tikvicu zatvoriti probušenim čepom da se smanji ulazak zraka u tikvicu i zagrijavati do potpunog obezbojenja. ♦(4) Ako je otopina već gotovo uparena i još uvijek tamna, dodati iz boce štrcaljke kroz rupu od čepa destilirane vode i zakiseliti otopinu s nekoliko kapi octene kiseline, CH_3COOH . Zagrijavanjem dolazi do sljedeće redoks reakcije:



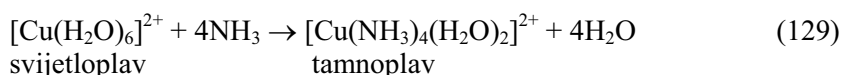
pri čemu se otopina zamuti od izlučenog bakrova(I) klorida (Cu_2Cl_2). ♦(5) Preliti otopinu u čašu, čašu poklopiti satnim staklom i staviti u hladnu vodu. Hlađenjem otopine zakiseljene spar kapi razrijeđene octene kiseline izlučuje se bijeli talog Cu_2Cl_2 , koji je u hladnoj vodi slabo topljiv (6,2 mg u 100 mL vode). ♦(6) Ako se u otopini nalazi otopljen kisik dolazi do oksidacije u bazični klorid a boja taloga postaje zelenkasta. ♦(7) Talog ofiltrirati preko Büchnerovog lijevka. Izvagati i izračunati iskorištenje. **PREPARAT PREDATI.**

2.5.3. POKUS: Dobivanje tetraaminbakrova(II) sulfata monohidrata

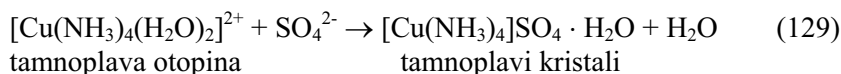
Otapanjem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u vodi stvaraju se akvakompleksi Cu(II) iona prema:



Dodatkom amonijaka dolazi do reakcije izmjene liganada:



Dodatkom etanola smanjuje se topljivost nastalog kompleksa te se on iskristalizira kao $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



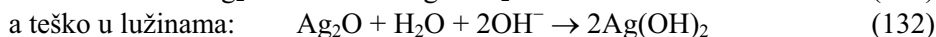
Postupak: ♦(1) Odvagati na tehničkoj vagi masu od 5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, otopiti u približno 5 mL destilirane vode. ♦(2) U **digestoru** otopini dodati, kap po kap, 10 mL otopine amonijaka ($w(\text{NH}_3) = 0,25$, $\rho_{\text{otop.}} = 0,910 \text{ g/mL}$) uz miješanje staklenim štapićem. Tamnoplava boja otopine potječe od aminokompleksa bakrova(II) iona. ♦(3) Otopini dodati, kap po kap, 10 mL etanola uz miješanje i ostaviti da se talog sedimentira. Nastale kristale filtrirati preko Büchnerovog lijevka, vagati i izračunati iskorištenje. **PREPARAT PREDATI.**

2.5.4. POKUS: Dobivanje srebrova(I) oksida i diaminosrebrova(I) kationa

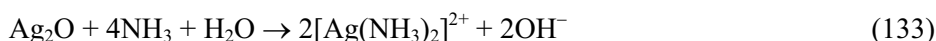
Srebrov(I) oksid može nastati ako se otopini srebrova(I) iona doda lužine:



Tom reakcijom najvjerojatnije **ne** nastaje AgOH kao intermedijer. Srebrov(I) hidroksid može se dobiti jedino zaluživanjem alkoholne otopine srebrova(I) iona. Srebrov(I) oksid je smeđi talog i ima isključivo bazična svojstva tj. lako se otapa u kiselinama:



U suvišku amonijaka dolazi do kompleksnog otapanja pri čemu nastaje diaminosrebrov(I) kation:



Postupak: ♦(1) U tri epruvete uliti oko 2 mL otopine srebrova nitrata. U prve dvije epruvete dodati razrijeđenu otopinu natrijeva hidroksida, a u treću epruvetu dodati razrijeđenu otopinu amonijaka. U sve tri epruvete nastaje smeđi talog srebrova(I) oksida. ♦(2) U prvu epruvetu dodati klorovodičnu kiselinu. Talog se otapa. ♦(3) U drugu epruvetu dodati suvišak otopine natrijeva hidroksida. Talog se ne otapa odnosno otapa se vrlo slabo. ♦(4) U treću epruvetu dodati suvišak otopine amonijaka. Talog se kompleksno otapa.

2.5.5. POKUS: Priprava srebrnog zrcala

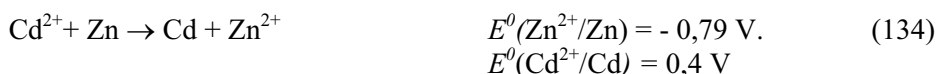
Postupak: ♦(1) Epruvetu prije eksperimenta vrlo pažljivo oprati kromsumpornom kiselinom. Nakon pranja **kromsumporna kiselinu vratiti u bocu, a epruvetu dobro isprati običnom a zatim destiliranom vodom**. ♦(2) Nakon toga u epruvetu uliti oko 2 mL otopine srebrova nitrata i dodati toliko amonijaka da se nastali talog otopi. ♦(3) Sada vrlo polagano dodati formaldehid, tako da se slijeva uz stijenku koso položene epruvete koja se lagano rotira. Epruveta se može lagano zagrijavati uranjanjem u čašu sa vrućom vodom. Na stijenke epruvete izlučuje se elementarno srebro u obliku sjajnog zrcala.

Krom sumporna kiselina je smeđe-crvena higroskopska uljasta tekućina koja jako nagriza kožu. Kada se boja promijeni u zelenu nije više za uporabu. Pripravljaju se polaganim otapanjem 25 g usitnjena kalijeva dikromata u 100 mL na 100 °C zagrijane koncentrirane sumporne kiseline.
--

2.6. ⇒ 12. Skupina elemenata

2.6.1. POKUS: Reakcije cinkovih(II) i kadmijevih(II) kationa

Doda li se otopini kadmijeva(II) kationa elementarni cink, doći će do izlučivanja elementarnog kadmija:



Prema tome će cink, kao neplemenitiji metal i kao jače redukcijsko sredstvo reducirati kadmijev(II) ion u kadmij. Nastali ioni cinka mogu se dokazati dodatkom svježe pripravljene sumporovodične vode:



Kadmijevi ioni stvaraju sa H_2S žuti talog kadmijeva sulfida:



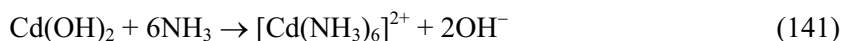
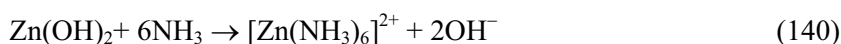
Ioni cinka i kadmija daju s OH^- ionima bijeli talog odgovarajućeg hidroksida:



U suvišku hidroksidnog iona Zn(OH)_2 se otapa dok se Cd(OH)_2 ne otapa:



U suvišku amonijaka i Zn(OH)_2 i Cd(OH)_2 se otapaju jer nastaju odgovarajući kompleksi amonijaka:



Postupak: ♦(1) U šest epruveta staviti po 2 mL otopine i to u prve četiri otopinu kadmijeva sulfata, a u preostale dvije otopinu cinkova sulfata. ♦(2) U prvu epruvetu dodati oko 0,5 g cinkovog praha uz mućkanje. Dolazi do izlučivanja kadmija prema (134). Kadmij se ofiltrira a u filtratu se dokazuju cinkovi(II) ioni dodatkom svježe sumporovodične vode. Nastaje bijeli talog ZnS . ♦(3) U drugu epruvetu dodati svježu sumporovodičnu vodu. Nastaje žuti talog CdS . ♦(4) U treću epruvetu dodati razrijeđenu otopinu natrijeva hidroksida. Nastaje bijeli talog Cd(OH)_2 , koji se ne otapa u suvišku natrijeva hidroksida. ♦(5) U četvrtu epruvetu dodati razrijeđenu otopinu amonijaka. Nastaje bijeli talog Cd(OH)_2 , koji se u suvišku amonijaka otapa. ♦(6) U petu epruvetu dodati razrijeđenu otopinu natrijeva hidroksida. Nastaje bijeli talog Zn(OH)_2 , koji se otapa u suvišku natrijeva hidroksida. ♦(7) U šestu epruvetu dodati razrijeđenu otopinu amonijaka. Nastaje bijeli talog Zn(OH)_2 , koji se otapa u suvišku amonijaka.

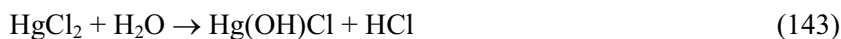
2.6.2. POKUS: Dobivanje živina(II) klorida

Živin(II) klorid može se dobiti zagrijavanjem smjese živina(II) sulfata i natrijeva klorida:



Živin(II) klorid zagrijavanjem sublimira pa se katkad naziva i "sublimat". Topljiv je u vodi, **vrlo je otrovan**. U razrijeđenim otopinama upotrebljava se kao antiseptik pod nazivom "sublimat"

pastile" u smjesi sa natrijevim kloridom. Otopina živina(II) klorida djeluje korozivno na metale zbog hidrolize:



Dodatkom natrijeva klorida potiskuje se hidroliza jer nastaje stabilniji kloro kompleks:



Postupak: U suhoj epruveti pomiješati 0,5 g živina(II) sulfata i 0,5 g natrijeva klorida. Epruvetu lagano zagrijavati. Iz reakcijske smjese sublimira živin(II) klorid i ponovno kristalizira na hladnijim dijelovima epruvete.

2.6.3. POKUS: Dobivanje živina(II) jodida

Živin(II) jodid dolazi u dvije modifikacije, crvenoj i žutoj. Točka pretvorbe je pri 126 °C:



Crveni živin(II) jodid nastaje trljanjem elementarne žive i joda u tarioniku. Taloženjem iz vodenih otopina nastaje žuti talog koji postupno pocrveni:



Lako se otapa u suvišku jodidnih iona dajući vrlo stabilan tetrajodomerkuratni(II) ion:



Zalužena otopina koja sadrži tetrajodomerkuratne(II) ione naziva se Nesslerov reagens i upotrebljava se za dokazivanje i određivanje amonijaka. Reakcijom s amonijakom nastaje smeđi talog, **jodid Millonove baze**, $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$:

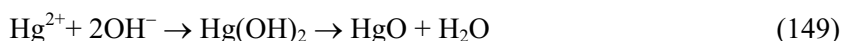


U kristalnoj rešetki jodida Millonove baze nalazimo kation $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ u kojem je dušikov atom smješten u središtu tetraedra, a živini atomi se nalaze u uglovima tetraedra.

Postupak: ♦(1) U epruvetu uliti oko 2 mL otopine živina(II) klorida ($w = 3\%$), kojoj se doda isti volumen otopine kalijeva jodida ($w = 3\%$). Najprije nastaje narančasto-crveni talog živina(II) jodida, koji se u suvišku jodida kompleksno otapa. ♦(2) Otopinu zaluziti dodatkom razrijeđene otopine natrijeva hidroksida. Ta otopina naziva se Nesslerov reagens. ♦(3) Otvoru epruvete sa Nesslerovim reagensom prinijeti izlaznu cijev ispiralice sa amonijakom. U prisutnosti tragova amonijaka nastaje smeđa koloidna otopina jodida Millonove baze.

2.6.4. POKUS: Dobivanje živina(II) oksida

Živin(II) oksid postoji u crvenom i žutom obliku. To međutim nisu dvije alotropske modifikacije nego je razlika u boji povezana sa veličinom čestica. Crveni živin(II) oksid je krupnozrnat, a žuti živin(II) oksid je sitnozrnati. Dobiva se dodatkom suviška OH^- iona otopini koja sadrži katione žive(II):



Postupak: ♦(1) U epruvetu uliti otopinu živina(II) klorida ($w = 3 \%$) i dodati razrijeđenu otopinu natrijeva hidroksida. Najprije nastaje talog živina(II) hidroksida, koji spontanom dehidracijom prelazi u žuti živin(II) oksid. ♦(2) Zagrijavanjem žuti živin(II) oksid prelazi u crveni zbog toga što dolazi do stvaranja krupnozrnatih čestica.

2.6.5. POKUS: Titracija otopine fosforne kiseline otopinom natrijeva hidroksida

Elektrodni potencijal redoks sustava kojeg čine pogodni metalni oksid i metal ovisi o pH otopine jer u redoks reakciji sudjeluju vodikovi ioni. Pokažimo to na primjeru redoks sustava antimonov(III) oksid/antimon :



čiji je elektrodni potencijal dan izrazom:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{6F} \log\left(\frac{a(\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})) \cdot a(\text{H}^+)^6}{a(\text{Sb}(\text{s}))^2}\right) \quad (151)$$

Kako je $a(\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s})) = a(\text{Sb}(\text{s})) = 1$, $\text{pH} = -\log(a(\text{H}^+))$, standardni elektrodni potencijal E^0 ($\text{Sb}_2\text{O}_3/2\text{Sb}$) = 0,145 V to je pri 25 °C:

$$E = 0,145\text{V} - 0,059\text{V} \cdot \text{pH} \quad (152)$$

Vidimo da elektrodni potencijal redoks sustava antimonov(III) oksid/antimon linearno ovisi o pH otopine i to je pozitivniji što je pH manji.

Redoks potencijal redoks sustava se mjeri galvanskim člankom koji se sastoji od ispitivanog redoks sustava (u ovom slučaju antimonova elektroda) i referentnog redoks sustava (referentna elektroda). **Elektrodni potencijal referentnog sustava je stalan** (ne mijenja se tijekom mjerenja), **jer je stalan sastav i koncentracija otopine referentnog sustava**. U tu se svrhu može rabiti nekoliko pogodnih redoks sustava, a jedan od njih je **redoks sustav srebrov klorid/srebro** koji se nalazi u **otopini stalne koncentracije kloridnih iona**:



Redoks potencijal tog sustava u zasićenoj otopini kalijeva klorida pri 25 °C, mjereno prema standardnoj vodikovoj elektrodi iznosi: $E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,196\text{V}$.

Kako je potencijal redoks sustava srebrov klorid/srebro pozitivniji od potencijala redoks sustava antimonov oksid/antimon **redoks sustav srebrov klorid/srebro je katoda**, a **redoks sustav antimonov(III) oksid/antimon je anoda**. Elektromotorna sila tog članka pri 25 °C jednaka je:

$$\begin{aligned} E_{\text{MS}} &= E_{\text{k}} - E_{\text{a}} = E(\text{AgCl}/\text{Ag}) - E(\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}) \\ &= 0,196\text{V} - (0,145\text{V} - 0,059\text{V} \cdot \text{pH}) \end{aligned} \quad (154)$$

$$E_{\text{MS}} = 0,05\text{V} + 0,059\text{V} \cdot \text{pH} \quad (155)$$

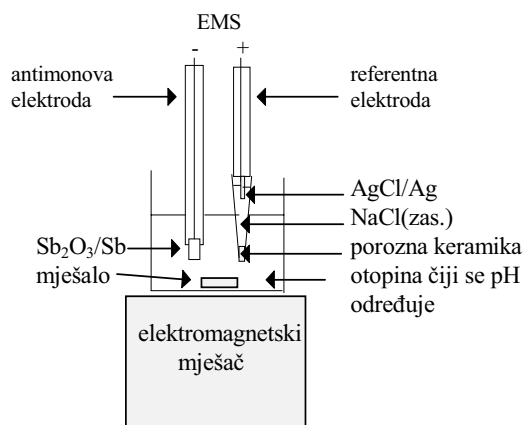
Izvedbu gore opisanog članka prikazuje Slika 14. ♦(1) Antimonova elektroda izrađena je od metalnog antimona kojem je površina prekrivena tankim slojem antimonova(III) oksida. Elektroda je uronjena u otopinu kojoj želimo odrediti pH. ♦(2) Referentna elektroda srebrov klorid/srebro izvedena je od srebrne žice čija je površina prekrivena tankim slojem srebra

klorida. Srebrna žica prevučena slojem AgCl uronjena je u zasićenu otopinu natrijeva klorida.
 ♦(3) Navedeni polučlanci odijeljeni su poroznim keramičkim sinterom.

Elektromotorna sila članka ovisi o pH ispitivane otopine i za deseterostruko povećanje pH raste za 0,059 V. Kako ta promjena elektromotorne sile najčešće odstupa od navedene teorijske vrijednosti, mjerenje pH se zasniva na baždarenju s otopinama poznatog pH.

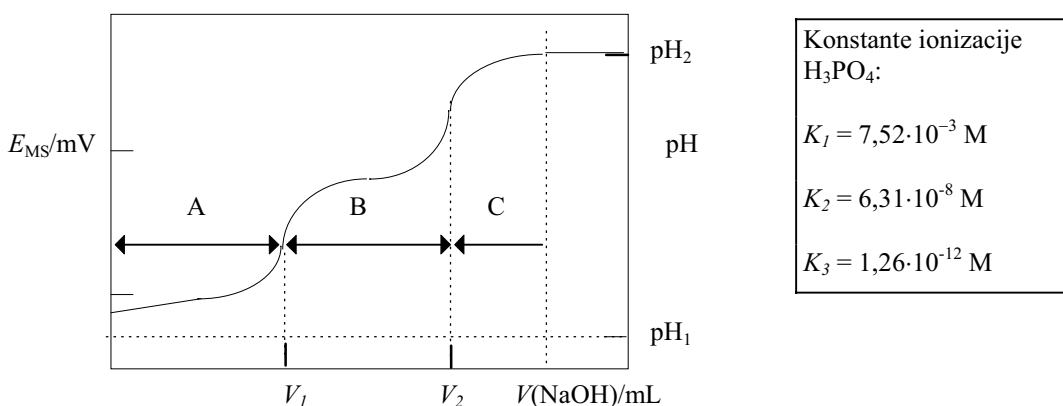
Antimonovu elektrodu rabit ćemo pri **titraciji otopine fosforne kiseline otopinom natrijeva hidroksida.**

Postupak. ♦(1) U plastičnu posudicu elektromagnetske birete uliti otopinu natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ M}$ do oznake na posudi. ♦(2) **Pokrenuti program “Baždarenje birete”** i **sljediti upute na ekranu.** Baždarenjem se iz odvage ispuštene tekućine i gustoće te tekućine (zapisana je u programu) **programski izračunava volumen pojedinog dodatka.** ♦(3) Nakon završenog baždarenja dopuniti otopinu u bireti do oznake i ponoviti postupak baždarenja da se provjeri rad birete. Kada je bireta izbaždarena, dopuniti biretu do oznake. ♦(4) U čašicu od 25 mL trbušastom pipetom otpipetirati 5 mL otopine fosforne kiseline množinske koncentracije, $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,01 \text{ M}$. ♦(5) U istu čašicu uroniti elektrode i staviti magnetsko miješalo, zatim čašicu staviti na elektromagnetski mješač. Staviti vrh biretine kapilare tik iznad površine tekućine u čašici (ne uroniti!). ♦(6) **Pokrenuti program “Potenciometrijska titracija”** i **sljediti upute na ekranu.** Zapisati u dnevnik vrijednosti dodanog volumena otopine natrijeva hidroksida i izmjerenu EMS koje se ispisuju na ekranu tijekom titracije. **Nakon završene titracije pozvati voditelja vježbi** i pokazati dobiveni prikaz na ekranu. ♦(7) Izliti lužinu iz lijevka birete, lijevak oprati vodom i u njega uliti vodu. ♦(8) **Pokrenuti program “Ispiranje birete”** da se iz cijevi ispere lužina.



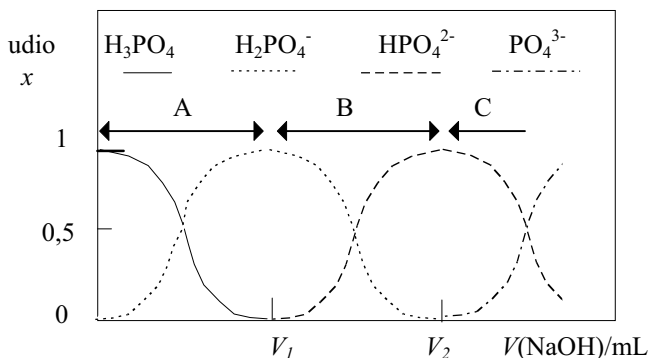
Slika 14. Članak za mjerenje pH

♦(9) **Nacrtaťi ovisnost EMS o volumenu dodane lužine** na milimetarskom papiru. ♦(10) Iz poznate koncentracije (0,01 M) i prve ionizacijske konstante fosforne kiseline **izračunati početnu pH vrijednost otopine fosforne kiseline** (pH_1 na Slici 15).



Slika 15. Promjena pH pri titraciji H_3PO_4 s NaOH

- ♦(11) Iz dodanog volumena natrijeva hidroksida i odgovarajuće ionizacijske konstante fosforne kiseline **izračunati pH vrijednost otopine po završetku titracije (pH₂ na Slici 15).**
 ♦(12) Nacrtati podjelu na y osi u pH jedinicama i **zapisati izračunate vrijednosti pH na grafički prikaz.** ♦(13) **Napisati referat i zajedno sa grafom predati ga na kraju vježbi.**



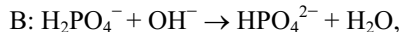
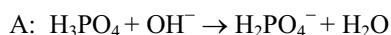
Slika 16. Ovisnost udjela pojedinih vrsta pri titraciji H₃PO₄ o volumenu dodane otopine NaOH

Upute za pokretanje programa i upis odvage

Pri izboru programa tipkom "NE" pomiče se po izborniku programa prema dolje a tipkom "DA" prema gore. Tipkom "CR" pokreće se željeni program.

Pri upisu mase tipkom "DA" povećava se brojčana vrijednost svake znamenke počev od najznačajnije a tipkom "NE" njena se brojčana vrijednost smanjuje, Tipkom "CR" prelazi se na upis sljedeće znamenke.

Na dobivenom prikazu uočljiva su tri dijela obilježena na slikama 15. i 16. slovima A, B i C



na slici je prikazan samo prvi dio područja C

2.6.6. POKUS: Titracija otopine srebrova nitrata otopinom kalijeva jodida

Elektrodni potencijal redoks sustava kojeg čine srebror ion i srebro ovisi o koncentraciji Ag⁺ iona u otopini



Elektrodni potencijal dan je izrazom:

$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{2,3RT}{F} \log(a(\text{Ag}^+)) \quad (157)$$

Standardni elektrodni potencijal jednak je $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ V}$ pa je pri 25 °C:

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pAg} \quad (158)$$

gdje je:

$$\text{pAg} = -\log(a(\text{Ag}^+)). \quad (159)$$

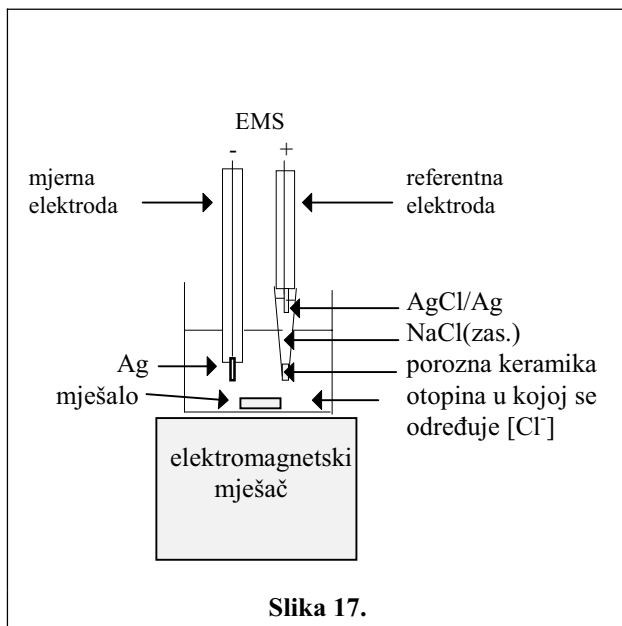
Izračunajte:

U literaturi nalazimo da je elektrodni potencijal redoks sustava: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}(\text{s})$ jednak $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ V}$, a $K_{\text{pt}}(\text{AgI}) = 8,3 \cdot 10^{-17} \text{ M}^2$.

Izračunajte $E^0(\text{AgI}/\text{Ag})$ redoks sustava $\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-$

Uzmite u obzir da se standardni elektrodni potencijal određuje pri jediničnim aktivitetima svih vrsta pa je $a(\text{I}^-) = 1$. Umjesto aktiviteta jododnih iona uvrstite koncentraciju $c(\text{I}^-) = 1 \text{ M}$.

R: $-0,150 \text{ V}$, literaturni podatak $-0,152 \text{ V}$



Redoks potencijal redoks sustava se mjeri galvanjskim člankom, Slika 17, koji se sastoji od ispitivanog redoks sustava (u ovom slučaju srebrova elektroda) i referentnog redoks sustava (referentna elektroda). **Elektrodni potencijal referentnog sustava je stalan** (ne mijenja se tijekom mjerenja), **jer je stalan sastav i koncentracija otopine referentnog sustava**. U tu se svrhu može rabiti nekoliko pogodnih redoks sustava, a jedan od njih je **redoks sustav srebrov klorid/srebro** koji se nalazi u **otopini stalne koncentracije kloridnih iona**:



Redoks potencijal tog sustava u zasićenoj otopini kalijeva klorida pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, mjeren prema standardnoj vodikovoj elektrodi iznosi: $E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,196 \text{ V}$.

Kako je potencijal redoks sustava srebrov(I) ion /srebro pozitivniji od potencijala redoks sustava srebrov klorid/srebro, u ispitivanom članku je **redoks sustav srebrov(I) ion /srebro katoda**, a **redoks sustav srebrov klorid/srebro je anoda**. Elektromotorna sila tog članka pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ jednaka je:

$$\begin{aligned} E_{\text{MS}} &= E_{\text{k}} - E_{\text{a}} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E(\text{AgCl}/\text{Ag})_{\text{ref}} = \\ &= (0,799 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pAg}) - 0,196 \text{ V} \end{aligned} \quad (161)$$

$$E_{\text{MS}} = 0,603 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \text{pAg} \quad (162)$$

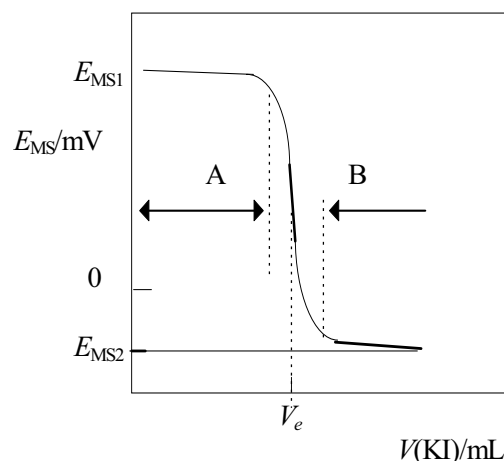
Smanjenjem koncentracije Ag^+ iona pAg se povećava pa napon članka postaje manji.

Postupak. ♦(1) U plastičnu posudicu elektromagnetske birete uliti otopinu kalijeva jodida, $c(\text{KI}) = 0,1 \text{ M}$ do oznake na posudi. ♦(2) **Pokrenuti program “Baždarenje birete” i slijediti upute na ekranu.** Baždarenjem se iz odvage ispuštene tekućine i njezine gustoće (zapisana je u programu) programski izračunava volumen pojedinog dodatka. ♦(3) Nakon završenog baždarenja dopuniti otopinu u bireti do oznake i ponoviti postupak baždarenja da se provjeri rad birete. Kada je bireta izbaždarena, dopuniti biretu do oznake. ♦(4) U čašicu od 25 mL trbušastom pipetom otpipetirati 10 mL otopine srebrova nitrata množinske koncentracije, $c(\text{AgNO}_3) = 0,005 \text{ M}$ koji sadrži $0,1 \text{ M NaNO}_3$ radi veće vodljivosti elektrolita. ♦(5) U istu čašicu uroniti elektrode i staviti magnetsko mješalo a čašicu staviti na elektromagnetski mješač. Staviti vrh biretine kapilare tik iznad površine tekućine u čašici (ne uroniti!). ♦(6) **Pokrenuti program “Potenciometrijska titracija” i slijediti upute na ekranu.** Zapisati u dnevnik vrijednosti dodanog volumena otopine kalijeva jodida i izmjerenu EMS koje se ispisuju na ekranu tijekom titracije. **Nakon završene titracije pozvati asistenta** i pokazati dobiveni prikaz na ekranu. ♦(7) **Pokrenuti program “Mjerenje potencijala”, pričekati da se napon članka ustali** i dodati u čašicu oko pola grama krutog natrijeva tiosulfata pentahidrata. Pričekati da se kristali otope. Zapisati novi potencijal. ♦(8) Izliti otopinu kalijeva jodida iz lijevka birete, lijevak oprati vodom i u njega uliti destiliranu vodu. ♦(9) **Pokrenuti program “Ispiranje birete”** da se iz cijevi ispere preostala otopina kalijeva jodida.

♦(10) **Nacrtati ovisnost E_{MS} o volumenu dodane otopine kalijeva jodida na milimetarskom papiru.**

Ovisnost E_{MS} o volumenu dodanog KI koja se dobiva titracijom prikazana je na *Slici 18*. Vidljiva su dva titracijska područja (A i B) u kojima se E_{MS} malo mijenja s dodatkom KI i područje između A i B, u kojem je promjena E_{MS} skokovita (mali dodatak KI izaziva veliku promjenu E_{MS}).

U **titracijskom području A** u otopini je **višak Ag^+ iona**, dok je u **području B** u otopini **višak jodidnih iona**. Točka ekvivalencije nalazi se u infleksiji krivulje a utrošeni volumen kalijeva jodida je **ekvivalentni volumen, V_e** .



Slika 18.

♦(11) **Iz razlike $E_{\text{MS1}} - E_{\text{MS2}}$ izračunajte koliko je puta koncentracija Ag^+ iona u otopini prije titracije (početna) veća od koncentracije Ag^+ iona na kraju titracije.** Pri izračunavanju možete rabiti sljedeći izraz:

$$\frac{c(\text{Ag}^+)_1}{c(\text{Ag}^+)_2} = \text{anti log} \frac{E_{\text{MS1}} - E_{\text{MS2}}}{0,059 \text{ V}} \quad (163)$$

♦(12) **Napišite u referatu izvod kojim se dobiva gornja jednadžba i zajedno s grafičkim prikazom predajte referat na kraju vježbi asistentu.**

Dodatkom natrijeva tiosulfata pentahidrata u otopinu srebrov jodid se otapa jer nastaje topljivi srebrov kompleks s tiosulfatnim anionom.. Po promjeni potencijala zaključiti o promjeni koncentracije srebrova iona u otopini.

POKUS _____
Ime i prezime _____ Grupa _____

Jednadžbe reakcija:

Stehiometrijski omjer množina reaktanata - prema jednadžbi reakcije:

$n(\text{_____}) : n(\text{_____}) : n(\text{_____}) = \text{_____} : \text{_____} : \text{_____}$

Stvarni omjer množina reaktanata - iz odvaga (zaokružite mjerodavni reaktant):

$n(\text{_____}) : n(\text{_____}) : n(\text{_____}) = \text{_____} : \text{_____} : \text{_____}$

Omjer množina produkta i mjerodavnog reaktanta - prema jednadžbi reakcije:

$n(\text{_____}) : n(\text{_____}) = \text{_____} : \text{_____}$

Teorijska množina produkta: $n(\text{_____}) = \text{_____}$ mol $M(\text{_____}) = \text{_____}$ g/mol

Teorijsko iskorištenje

Vlastito iskorištenje

$m(\text{_____}) = \text{_____}$ g $m(\text{_____}) = \text{_____}$ g $\eta = \text{_____}$ %

POKUS _____
Ime i prezime _____ Grupa _____

Jednadžbe reakcija

Stehiometrijski omjer množina reaktanata - prema jednadžbi reakcije:

$n(\text{_____}) : n(\text{_____}) : n(\text{_____}) = \text{_____} : \text{_____} : \text{_____}$

Stvarni omjer množina reaktanata - iz odvaga (zaokružite mjerodavni reaktant):

$n(\text{_____}) : n(\text{_____}) : n(\text{_____}) = \text{_____} : \text{_____} : \text{_____}$

Omjer množina produkta i mjerodavnog reaktanta - prema jednadžbi reakcije:

$n(\text{_____}) : n(\text{_____}) = \text{_____} : \text{_____}$

Teorijska množina produkta: $n(\text{_____}) = \text{_____}$ mol $M(\text{_____}) = \text{_____}$ g/mol

Teorijsko iskorištenje

Vlastito iskorištenje

$m(\text{_____}) = \text{_____}$ g $m(\text{_____}) = \text{_____}$ g $\eta = \text{_____}$ %