

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Katedra za analizno kemijo

*Helena Prosen, Robert Susič*

# **LABORATORIJSKI SEMINAR IZ ANALIZNE KEMIJE I**

**verzija 2.01**

**za 1. letnik univerzitetnega študija kemije**

**februar 2014**

## UVOD

Pred vami je uvajanje v laboratorijsko delo v analizni kemiji, ki jo boste kot samostojno vejo kemijskih znanosti spoznavali v naslednjih letih. Laboratorijska analizna kemija ima pri študiju in kasneje pri delu v kemijskih ali s kemijo povezanih panogah pomembno vlogo. Je na uporabnost naravnana disciplina, saj nas že pojem *kemijske analize* napoti na dejavnost v laboratoriju, ne pa na zgolj teoretično tuhtanje. Analizna kemija ugotavlja, kaj je v vzorcu (kvalitativna analiza) ali koliko je nečesa v vzorcu (kvantitativna analiza).

Za uspešno izvajanje analiz in pravilnost njihovih rezultatov so *potrebni pogoji*:

- Poznavanje teoretičnih fizikalnih osnov: katere lastnosti elementov, spojin ali ionskih zvrsti je mogoče izmeriti in kako.
- Poznavanje teoretičnih kemijskih osnov: lastnosti snovi in spojin, razumevanje kemijskih reakcij, kemijsko računanje.
- Ročna spretnost pri izvedbi različnih delovnih operacij.
- Razvita veščina pozornega opazovanja dogajanja med izvajanjem analiz: kaj se dogaja in zakaj se to dogaja? Kaj lahko iz opaženega sklepamo?

Pri *Laboratorijskem seminarju iz analizne kemije*, pri katerem sodelujete v prvem letniku, in njegovem nadaljevanju *Praktikumu iz analizne kemije* v drugem letniku se bomo posvetili učenju zadnjih dveh spretnosti. Za poznavanje teoretičnih kemijskih in fizikalnih osnov teh postopkov pričakujemo, da jih boste osvojili pri ostalih, bolj teoretično poglobljenih študijskih predmetih.

*Praktikum iz analizne kemije* je samostojen predmet drugega letnika. Pri njem pričakujemo, da principe kemijske analize, kot bodo obdelani pri *Laboratorijskem seminarju iz analizne kemije*, že obvladate. Pri *Praktikumu* bo zatorej večji poudarek na spoznavanju različnih analiznih tehnik: kako jih izvajamo, za katere analite in vzorce so primerne, kakšni so pričakovani rezultati in kakšne motnje lahko pričakujemo.

*Laboratorijski seminar iz analizne kemije* je del predmeta Analizna kemija I. Pri *seminarju* boste spoznali praktični vidik izbranih vsebin, ki jih boste slišali na predavanjih iz tega predmeta. *Seminar* je predvsem namenjen vašemu prvemu stiku z analiznim laboratorijem: spoznali boste vidike laboratorijskega dela, ki jih poudarja analizna kemija, niso pa nujno prisotni v sinteznih, biokemijskih in drugih kemijskih laboratorijih.

## 1. Laboratorijski seminar iz analizne kemije

### 1.1 Režim pri *Laboratorijskem seminarju iz analizne kemije*

Na vsako vajo se morate pripraviti; opozorili vas bomo, katere teoretične osnove morate predhodno prebrati in razumeti za uspešno opravljanje vaje. To razumevanje bomo pred vajo tudi preverili; če ne bo zadostno, se tekoče vaje ne boste mogli udeležiti in si boste tako zmanjšali oceno pri *predmetu Analizna kemija I*.

### 1.2 Varno delo v analiznem laboratoriju

V analiznem laboratoriju pravzaprav na vas ne prežijo kake posebne nevarnosti, ki jih v drugih kemijskih laboratorijih ne bi bilo. Zatorej bomo le opomnili na ukrepe, ki

zmanjšujejo možnost nastanka nevarnih situacij ali celo nesreč, o njih pa ste več slišali na uvodnih predavanjih o varnem delu.

Uporaba osebne varovalne opreme je v laboratoriju obvezna! Vanj smete vstopiti le oblečeni v *laboratorijsko haljo* in z *laboratorijskimi očali*. Za pipetiranje potrebujete *propipetor* oz. *žogico za pipetiranje*. Priporočamo tudi zaščitne rokavice.

Pri delu v vsakem laboratoriju morate vedeti, kje se nahaja zaščitna oprema tega laboratorija, kako in zakaj jo uporabljamo: digestorij, tuš za telo, tuš za oči, gasilni aparati, požarna odeja, omarica za prvo pomoč. Poznati morate pot evakuacije iz laboratorija in dostop do požarnega stopnišča.

Nekateri postopki, ki jih pogosto izvajate v analiznem laboratoriju, predstavljajo večje tveganje, zato morate biti pri njih zlasti pozorni:

- prižiganje in ugašanje plinskih gorilnikov;
- segrevanje tekočin nad plinskim gorilnikom;
- nameščanje mešička na kapalko, propipetorja na pipeto;
- odpiranje in prenašanje eksikatorja;
- uporaba laboratorijske ročne centrifuge;
- razredčevanje koncentriranih reagentov;
- drobljenje kristalov s stekleno paličko.

Kemiki smo na kemikalije navajeni, zato pogosto pozabljamo, da imamo opravka z nevarnimi snovmi. Seveda pretiran strah ni na mestu, se je pa dobro zavedati, kakšne so možne posledice zaužitja, vdihovanja ali politja z določeno kemikalijo. Prav tako je potrebno vedeti, kako ukrepati v takih primerih. Seznanite se z zakonsko predpisanimi »R« (*risk*) in »S« (*safety*) stavki s plakata, ki visi na steni vsakega laboratorija. Ustrezne R in S oznake se nahajajo tudi na originalni embalaži kemikalij.

Poleg tega, da se izogibamo neposrednemu stiku svojega telesa s kemikalijami, je pomemben vidik varnega ravnanja z njimi tudi njihovo odstranjevanje. Zlivanje v odtok ali odlaganje v običajne smetnjake ni sprejemljivo! Z redkimi izjemami kemične odpadke odlagamo v posebne namenske posode, kjer jih hranimo do ustreznega uničenja.

### 1.3 Laboratorijski dnevnik

Poleg pravilne izvedbe kemijskih postopkov je v pomembno skrbno voditi laboratorijski dnevnik. Želimo, da vam pride v navado, da si sproti in natančno zapisujete svoja opažanja; samo na njihovi podlagi lahko naknadno sestavite verodostojno poročilo o svojem delu. Ta veščina vam bo koristila tudi pri kasnejšem delu in jo je pomembno obvladati vsaj iz naslednjih razlogov:

- Naučite se natančnega opazovanja, ki je nujen pogoj za vsako (ne le analizo) raziskovalno delo.
- Če si zapišete vsako operacijo postopka, takoj ko jo opravite, boste v primeru napačnega rezultata z lahkoto ugotovili, kje ste se zmotili. Morda pa pridete tudi do novih odkritij - tudi v tem primeru pa morate vedeti, kaj ste naredili drugače kot sicer. Bo že res, da so mnoga velika odkritja nastala slučajno, a še več jih je šlo neopaženo mimo, ker njihovi »odkritelji« zaradi pomanjkljivih zapiskov postopka niso znali ponoviti!

- Ni potrebno, da poročilo o laboratorijskem delu napišete neposredno po izvedbi, saj se vam zaradi natančnih zapiskov ni treba zanašati le na lastni spomin.
- Po vaših zapiskih lahko poleg vas še kdo drug ponovi eksperiment.

*Zadosten razlog* za pravilno vodenje laboratorijskega dnevnika je tudi dejstvo, da to od vas zahtevamo in tudi ocenjujemo. Laboratorijski dnevnik naj bo **zvezek formata A4 z oštevilčenimi stranmi**, na vidnem mestu na platnicah opremljen z **imenom študenta, njegovo številko, skupino in smerjo študija**. Zapiske in poročilo o vsaki vaji pričnete na novi strani. Poročilo vsebuje v naslednjem zaporedju:

a) **Prvi del:** podatki, ki jih vpišete med opravljanjem vaje:

- **zaporedna številka** vaje;
- **naslov** vaje;
- **datum** izvedbe;
- **sodelavci** pri vaji, kadar delate v manjših skupinah;
- **cilj** vaje (1-2 stavka);
- **sprotni zapiski:** meritve, opažanja in skice, ki jih zapisujete med izvedbo;
- **podpis asistenta** ob zaključku vaje.

b) **Drugi del:** poročilo, ki ga napišete po zaključku vaje:

- **opis izvedbe** vaje (zelo kratek - največ 50 besed); pri vajah 3.2-3.5 ni potreben, nadomestite ga z *odločitvenim diagramom*;
- nastopajoče **kemijske reakcije** - v ionski obliki, pravilno urejene;
- **varnost pri delu:** identificirajte delovne operacije z večjim tveganjem;
- **čistopis meritev** in opažanj po posameznih delovnih operacijah; morebitne **slike** ali **diagrami** (nujno prilepljeni). **Pomembno: izpisane morajo biti vse meritve, potrebne za izračun. Česar ni v sprotnih zapiskih, tudi ne sme biti v čistopisu!**
- **računji:** izračunajte, kar zahteva naloga;
- **rezultat:** podajte končni rezultat določitve;
- **komentar:** kjer je potrebno, komentirajte izvedbo vaje in rezultate.

#### 1.4 Slovarček analiznih izrazov

Za lažje razumevanje navajamo razlago nekaterih osnovnih izrazov, ki jih bomo uporabljali v teh navodilih za vaje.

**Analit** je spojina, element ali ionska zvrst, ki jo določamo v vzorcu.

**Analizna metoda** je definirana skupina postopkov, s katerimi analit iz nekega vzorca kvalitativno ali kvantitativno določimo. **Dokazna reakcija** je preprostejša oblika analizne

metode. Ena od delitev analiznih metod je na **absolutne** in **relativne**. Pri *absolutnih* merimo neko količino, od koder direktno izračunamo koncentracijo analita v vzorcu, velikokrat kar iz *stehiometričnega razmerja*. Tudi pri *relativnih metodah* merimo neko fizikalno-kemijsko lastnost analita, vendar iz izmerjene vrednosti ne moremo direktno izračunati koncentracije analita. Je pa izmerjeni odziv inštrumenta enolično določen s koncentracijo (ali množino) analita. To povezavo običajno določimo z merjenjem vrste standardov z znanimi koncentracijami analita, nato pa narišemo odvisnost odziva (kot odvisne spremenljivke, na ordinati) od koncentracije analita (kot neodvisne spremenljivke, na abscisi). Najpreprostejša zveza je kar linearna ali premo sorazmerna, v tem primeru ji rečemo *umeritvena premica*, sicer pa *umeritvena krivulja*. To odvisnost lahko določimo in izrazimo tudi analitično (računsko).

**Dokazna reakcija** ali »dokaz« je reakcija med *analitom* in *reagentom*, s katero dokažemo prisotnost *analita* v vzorcu. Potrebni pogoj je, da reakcijo ali njen končni produkt moremo *zaznati* – običajno vizualno – torej spremembe vidimo, lahko pa jih zaznamo tudi preko vonja ali fizikalno-kemijske meritve. Pri opisu dokazne reakcije govorimo o *reagentu* (»dokaz analita z...«) ali o končnem, zaznavnem produktu (»dokaz analita kot...«). Dokazna reakcija je lahko *lažno negativna*: analit je prisoten v vzorcu, vendar reakcija tega ne pokaže, ker ga je premalo (previsoka meja zaznave) ali ker zaradi neprimernih pogojev oziroma medija ni potekla. Lahko je tudi *lažno pozitivna*: analita v vzorcu ni, vendar kljub temu zaznamo značilno spremembo. Običajen vzrok je prisotnost drugih snovi, ki podobno reagirajo z reagentom, torej *motenj* ali *interferenc*.

**Interferenca ali motnja** izhaja iz spojine ali zvrsti, običajno prisotne že v samem vzorcu, ki moti določitev *analita* z neko dokazno reakcijo ali analizno metodo. Posledica je lahko lažno negativen ali lažno pozitiven izid dokazne reakcije, pri kvantitativni analizi pa prenizek ali previsok rezultat.

**Meja zaznave** je najnižja vsebnost (koncentracija, množina) analita v vzorcu, pri kateri ga z neko dokazno reakcijo ali metodo še lahko zaznamo. Pod to mejo se *zdi*, kot da analita ni v vzorcu. V analizni kemiji torej nikoli ne rečemo, da nekega analita v vzorcu ni, saj se glede svojih analiznih metod zavedamo omejitev, ki določajo, kaj še lahko zaznamo in za kaj smo »slepi«. Z razvojem analizne kemije in njenih merilnih inštrumentov se meja zaznave neprestano nižajo.

**Reagent** je pripravek, spojina ali zvrst, ki jo uporabimo za določitev *analita*, torej z *analitom* reagira na točno določen, predvidljiv način. Ločimo *skupinske reagente*, ki reagirajo s širšo skupino analitov, *selektivne reagente*, ki reagirajo le z nekaj analiti, in *specifične reagente*, ki v idealnem primeru reagirajo le z enim analitom.

**Vzorec** je del tistega, kar analiziramo, torej ugotavljamo, ali je neki analit prisoten v njem oziroma koliko analita vsebuje.

## 2. OSNOVNI POJMI IN PRISTOPI V ANALIZNI KEMIJI

### 2.1 Prva vaja: Prezem laboratorija in določitev sulfata(VI) v prsti

#### Priprava na vajo:

Preberite poglavje *Vloga in pomen analizne kemije* v učbeniku B. Pihlar: *Osnove analizne kemije*, I. del, str. 1–7.

Preberite poglavje *1. UVOD* in navodila za tekočo vajo.

#### Naloga:

Prezem laboratorija in seznanitev z varnostno infrastrukturo

#### Izvedba:

Asistent in tehnik razkažeta laboratorij in varovalno opremo. Praktično prikažeta pravilno izvajanje nekaterih delovnih operacij z večjo stopnjo tveganja. V dnevnik skicirajte tloris laboratorija in na njem označite položaj gasilnih aparatov, tuša za telo, tuša za oči, požarne odeje, omarice za prvo pomoč, požarnega stopnišča.

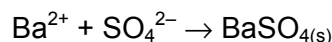
#### Naloga:

Določitev sulfata(VI) v vzorcu prsti kot barijevega sulfata

#### Teoretično ozadje:

Analizno kemijo delimo na *kvalitativni* in *kvantitativni* del, ki pa sta le dve skrajnosti. Med njima se nahaja področje *semikvantitativne* analize. Pri *kvalitativni analizi* odgovarjamo na vprašanje, kaj je v vzorcu, oziroma ali neki analit je v vzorcu. Pri *kvantitativni analizi* s fizikalno-kemijskimi metodami določimo ali izmerimo, *koliko* je analita v vzorcu. *Semikvantitativna metoda* nam odgovori (brez fizikalno-kemijske meritve), v katerih mejah je koncentracija analita v vzorcu. Pri tem zgolj z našimi čuti, predvsem z vidom, primerjamo izgled končnega produkta z podano barvno ali intenzitetno lestvico. Naš, po metodi obdelani vzorec, bomo primerjali z enim ali več standardi z znano koncentracijo analita, ki so bili obdelani po enaki metodi. Gre torej za *rangiranje*, razvrščanje rezultatov po velikosti ali intenzivnosti, za umeščanje vzorca pod ali nad standardom, oziroma med dva zaporedna standarda z različno koncentracijo analita. Tudi ko nimamo nobenega standarda, lahko rezultate po izvedenem analiznem postopku in s tem vzorce razvrstimo po koncentracijah analita. Njihova zaporedna številka nam pomeni potem *rang*.

Sulfatni(VI) ioni tvorijo z barijevimi(II) ioni malo topno oborino bele barve  $\text{BaSO}_4$  ( $K_{\text{sp}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ ):



Reakcija je uporabna kot kvalitativni dokaz za sulfatne(VI) in barijeve ione. Če je oborine dovolj malo, torej pri nizkih koncentracijah, se ne poseda in jo lahko opazujemo v suspenziji. Iz gostote delcev v suspenziji, torej motnosti, lahko ob primerjavi z ustreznimi standardi sklepamo na koncentracijo analita (semikvantitativna metoda). »Gostota motnosti« suspenzije se kvantitativno izrazi s tem, koliko svetlobe se absorbira ali »vpije«. Meritev opravimo s spektrofotometrom pri izbrani valovni dolžini svetlobe; metodo imenujemo *turbidimetrija*,

Da bi bil končni rezultat analize sploh smiseln, mora biti vzorec, ki ga analiziramo, *reprezentativen* za celoto. Napak, ki jih zagrešimo pri vzorčenju, še tako skrbna, natančna in pravilno izvedena analiza ne more odpraviti. Pred odvzemom naključnega dela vzorca moramo poskrbeti, da je le-ta *homogen*: to pomeni, da ima vzorec povsod enako sestavo – ne glede na to, kje ga odvezamo. Važno je tudi, da vzorec s časom ne spreminja sestave, npr. da ne oddaja ali veže vlage, da se ne razkrajaja v hlapne spojine in podobno.

**Naloga:**

S kvalitativno, semikvantitativno in kvantitativno metodo določite, ali in koliko je v vzorcu prsti sulfatnih(VI) ionov. Primerjajte rezultate. Analit določite v nehomogeniziranem in homogeniziranem vzorcu in primerjajte rezultate.

**Izvedba:**

Vajo izvajate v skupinah po 2–3 študenti. Tik pred vajo bo asistent določil, ali vaša skupina analizira homogenizirani ali nehomogenizirani vzorec.

*Kemikalije:*

- vzorec: prst
- deionizirana (DI) voda
- ekstrakcijska raztopina: razt.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v DI vodi
- raztopina HCl (2 M) za kvalitativni test
- raztopina  $\text{BaCl}_2$  za kvalitativni test
- standardne raztopine sulfata(VI): (15, 30, 50, 70, 100) mg/L
- cepilna raztopina:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , HCl in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  v DI vodi
- obarjalna raztopina:  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  v DI vodi.

*Odvzem vzorca:*

Nehomogenizirani vzorec: nepremešana prst v večji posodi je razdeljena na petine. Natehtajte 5 g prsti iz ene od petin (zapišite si oznako) v ekstrakcijsko posodo.

Homogenizirani vzorec: po odvzemu nehomogeniziranih vzorcev preostalo prst združite in dobro premešajte. Natehtajte 5 g premešane prsti v ekstrakcijsko posodo.

*Ekstrakcija:*

V cilindrično posodo k prsti s pipeto dodajte 20 mL ekstrakcijske raztopine, posodo zaprite in jo postavite za 15 min na ultrazvočno kopel. Medtem pripravite stojalo za filtrirni lij, v lij vstavite naguban filter papir in skozenj prefiltrirajte suspenzijo iz ekstrakcijske posode. Dobljeno bistro tekočino imenujemo *filtrat*.

*Kvalitativna analiza:*

S kapalko odvezmite blizu 0.5 mL filtrata v semimikro epruveto, dodajte nekaj kapljic razt. HCl (2 M) in nato še nekaj kapljic razt.  $\text{BaCl}_2$  (oboje iz kapalnih stekleničk). Opazujte, ali se bo pojavila bela oborina  $\text{BaSO}_4$ , kar dokazuje prisotnost sulfata(VI) v filtratu.

*Semikvantitativna in kvantitativna analiza - priprava:*

V stojalo zložite 7 epruвет. V 5 epruвет odpipetirajte po 5 ml posamezne standardne raztopine (15, 30, 50, 70, 100) mg/L, v 6. epruveto 5 mL filtrata, v 7. epruveto 5 mL ekstrakcijske raztopine (slepi vzorec). V vsako epruveto s pipeto dodajte 1 mL *cepilne*

*raztopine*. Zatem v vsako epruveto odpipetirajte po 1 mL obarjalne raztopine, epruveto zamašite in previdno premešajte vsebino tako, da jo počasi obrnete. Počakajte 10 min.

*Semikvantitativna in kvantitativna analiza - merjenje:*

Po 10 min čakanja vizualno primerjajte količino/gostoto oborine v filtratu s količino/gostoto oborine v standardnih raztopinah in rangirajte filtrat med standardne raztopine. Ocenite vsebnost sulfata v filtratu kot: »med  $A$  mg/L in  $B$  mg/L« (semikvantitativna analiza).

Asistent namesti valovno dolžino merjenja na spektrofotometru na 550 nm in s slepo raztopino nastavi ničelno absorbanco. Izmerite in zapišite odziv inštrumenta za standardne raztopine in filtrat (kvantitativna analiza).

**Izračun in rezultati:**

Asistent pokaže, kako v računalniškem programu Excel narišemo umeritvene premice (odvisnost odziva inštrumenta od koncentracije sulfata v standardnih raztopinah) in iz njih izračunamo koncentracijo sulfata(VI) v filtratu.

1. Narišite umeritveno premico s svojimi podatki in izračunajte koncentracijo sulfata(VI) v filtratu. Glede na maso natehtanega vzorca in volumen ekstrakcijske raztopine preračunajte vsebnost sulfata(VI) v svojem vzorcu prsti,  $w_i$  (v mg/kg).
2. Dobili boste rezultate za vse skupine ( $i = 1-10$ ). Izračunajte še:
  - povprečno vrednost (aritmetično sredino) vsebnosti sulfata v prsti pri skupinah, ki so analizirale homogenizirani vzorec,  $\overline{w_{HMG}}$ .
  - povprečno vrednost (aritmetično sredino) vsebnosti sulfata v prsti pri skupinah, ki so analizirale nehomogenizirani vzorec,  $\overline{w_{NHMG}}$ .
3. V obliki grafa prikažite razlike med vsebnostjo v posameznih določitvah (homogenizirani in nehomogenizirani vzorci) in povprečno vsebnostjo sulfata v homogeniziranem vzorcu prsti,  $w_i - \overline{w_{HMG}}$ . Primer grafa je v Prilogi 1. Graf narišite ročno ali računalniško.



**NI DEL POROČILA ZA VAJO:**

**Vprašanja za pomoč pri pripravi končnega zagovora vaje:**

1. Kaj vam pove rezultat kvalitativne analize sulfata(VI) v filtratu?
2. Ali vam rezultat kvalitativne analize pove isto (je skladen/konsistenten) kot rezultati semikvantitativne in kvantitativne analize?
3. Kaj lahko iz primerjave svojih rezultatov za kvalitativno, semikvantitativno in kvantitativno analizo sulfata(VI) sklepate o mejah zaznave pri teh treh metodah?
4. Primerjajte semikvantitativno in kvantitativno določitev za svoj vzorec. Ali ste svoj vzorec rangirali med prava dva standarda? Kaj iz tega sklepate o zanesljivosti semikvantitativne metode?
5. Razmislite, v katerih primerih in zakaj bi uporabili semikvantitativno namesto kvantitativne določitve.
6. Primerjajte vrednosti  $\overline{w_{HMG}}$  in  $w_{NHMG}$ . Kako bi razložili razliko v vrednostih? Katera vrednost bolje odraža koncentracijo sulfata(VI) v celotnem vzorcu prsti in zakaj?
7. Primerjajte vrednosti razlik ( $w_{H,i} - \overline{w_{HMG}}$ ) za homogenizirane vzorce in vrednosti razlik ( $w_{NH,i} - \overline{w_{HMG}}$ ) za nehomogenizirane vzorce. Kaj mislite, da je vzrok razponu vrednosti razlik?
8. Kaj lahko glede na dobljene rezultate sklepate o pomenu homogenizacije vzorca za pravi rezultat?
9. Razmislite, kakšen je v splošnem prispevek napak pri vzorčenju k napaki določitve analita v vzorcu.
10. Razmislite, za katere vzorce ali analite bi še lahko uporabili turbidimetrične metode.

### 3. KVALITATIVNI TESTI (DOKAZNE REAKCIJE) ZA POMEMBNEJŠE IONE

#### 3.1. Osnovne dokazne reakcije za pomembnejše anorganske ione

##### Uvod

Vzorec s povsem neznano sestavo predstavlja zelo kompleksen problem, katerega reševanje je treba razdeliti v več faz. Problem bomo poenostavili, tako da ga bomo reševali od stopnje, ko že lahko dobimo raztopine ionov. Obravnavali bomo samo osnovne kvalitativne teste za anorganske ione v vodnih raztopinah. Z njimi se lahko prepričamo o prisotnosti ali odsotnosti ionov v vzorcu – seveda v mejah zaznave za ustrezno dokazno reakcijo.

Večina naših dokaznih reakcij poteka v vodnih raztopinah. Običajno raztopini vzorca dodamo neki reagent, katerega komponenta bo reagirala z iskanim *analitom* oziroma *analiti*. Poznamo reagente, ki reagirajo z velikim številom različnih analitov in jim zato pravimo *skupinski reagenti*. *Selektivni reagenti* reagirajo z ožjo skupino analitov, *specifični reagenti* pa v idealnem primeru le z enim. Poleg izbire reagenta so za reakcijo zelo pomemben pogoji, pod katerimi poteka, in *medij*, s čimer merimo predvsem na pH raztopin in temperaturo (segrevanje). Medij včasih poveča selektivnost nekaterih reagentov: če torej (skupinski, selektivni) reagent pod določenimi pogoji reagira le z enim analitom, to imenujemo *specifični dokaz*.

Če naj neki proces imenujemo *dokazna reakcija*, mora biti njen potek oziroma nastali produkt tak, da ga lahko zaznamo z našimi čutili: največkrat z vidom, v posamičnih primerih z vohom (s slednjim ne gre pretiravati). Običajni vidni učinki so *nastanek oborine*, *sproščanje plinov* (izhajanje mehurčkov), *tvorba obarvane koordinacijske spojine* ali *obarvanega analita v drugem oksidacijskem stanju*. Nekateri plinasti produkte lahko tudi zavohamo. Poseben primer dokaznih reakcij so *plamenski testi*, kjer gre za luminescenco, to je za emisijo svetlobe zaradi elektronskih prehodov pri različnih vrstah in včasih tudi reakcijah v plamenu.

Pri vsaki dokazni reakciji moramo upoštevati tudi možnost *motenj (interferenc)*, ki lahko povzročijo bodisi *lažno negativen* ali *lažno pozitiven* izid. Interferencam se izognemo bodisi s primernim reakcijskim medijem ali s predhodno *ločbo (separacijo)*. Ločbo uporabimo tudi takrat, ko nimamo na razpolago specifičnega dokaza za določen ion. V takih primerih s kombinacijo skupinskih in selektivnih reagentov določevani ion postopoma izoliramo od ostalih in ga nato še dokažemo. Običajni postopki ločbe so:

- selektivno obarjanje
- selektivno raztapljanje oborine
- odparevanje
- destilacija
- ekstrakcija
- maskiranje, ki ni prava ločba, temveč postopek, pri katerem moteči ion vežemo v stabilen kompleks, ki z izbranim reagentom ne reagira več.

##### Kako se torej lotiti vzorca?

Pomembno je, da si vzorec najprej **ogledamo**. Zanima nas: konsistenca (kristali, prah, amorfna trdna snov, tekočina, kaša, suspenzija, ipd.) in barva. Pri vonju smo previdni, okusa seveda ne preizkušamo! V naslednjem koraku vzorec homogeniziramo s paličko.

Nato ga **raztopimo**. Vedno najprej poskusimo s prečiščeno vodo, po potrebi ob hkratnem segrevanju in intenzivnem mešanju. Če to ne uspe, anorganske vzorce poskušamo raztopiti najprej v razredčenih, nato pa v koncentriranih kislinah ali bazah. Zavedati se moramo, da lahko pri intenzivnejših postopkih raztapljanja nekatere ione izgubimo (karbonat npr. se pri nakisanju pretvori v plin CO<sub>2</sub>) ali pretvorimo v drugo zvrst. Če nas zanimajo samo nekatere komponente, pa se pri netopnih vzorcih lahko odločimo za *ekstrakcijo*, to je selektiven prenos analita v ustrezno tekočo fazo.

Z raztopino vzorca pričnemo izvajati posamezne dokazne reakcije. Po preizkušenem pristopu najprej s pomočjo skupinskih reagentov ugotovimo, iz katere skupine ionov bi lahko bil naš analit, šele nato se lotimo specifičnih dokazov. Pri vsakem posamičnem dokazu se moramo zavedati vseh možnih motenj.

Sledi podrobnejši opis posameznih testnih postopkov za izbrano skupino nekaterih bolj pogostih anorganskih kationskih in anionskih zvrsti.

**Kationi:**

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>.

**Anioni:**

OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

**Barva vzorca**

Tako v trdnih soleh kot tudi v vodnih raztopinah nekateri elementi prehoda dajejo značilno obarvanje. Pri ostalih ionih so vodne raztopine brezbarvne, soli in oborine pa bele ali skoraj brezbarvne.

**Plamenski testi**

Pri nekaterih elementih s segrevanjem v plamenu dosežemo, da zunanji elektroni preidejo na višji energetski nivo (sprejmejo energijo). Ta vzbujena stanja niso stabilna in pri ponovnem prehodu elektrona na nižji nivo se razlika v energiji izseva kot foton. V plamenu potekajo tudi take kemijske reakcije, kjer se energija sprošča z oddajanjem svetlobe (kemiluminescenca). Valovna dolžina izsevane svetlobe je značilna za posamezne prehode in s tem tudi za posamezne elemente. To se kaže kot različna obarvanost plamena, ko vanj razpršujemo raztopine ionov (Tabela 1). Raztopine ionov predhodno nakisamo z razredčeno HCl.

**Tabela 1:** Kationi, ki jih določamo s plamenskimi testi.

Kation	Obarvanost plamena
Li <sup>+</sup>	karminska (rožnatordeča)
Na <sup>+</sup>	rumena
K <sup>+</sup>	vijoličasta
Ca <sup>2+</sup>	opekasto rdeča (oranžnordeča)
Sr <sup>2+</sup>	karminska (rožnatordeča)
Ba <sup>2+</sup>	svetlo zelena
Cu <sup>2+</sup>	temno zelena

**pH raztopine**

Z določanjem in včasih zgolj z oceno pH ugotovimo, kateri ioni — oksonijevi ali hidroksidni — prevladujejo v raztopini. Eni ali drugi so lahko v prebitku bodisi zaradi dodajanja prebitka kisline ali baze bodisi zaradi hidrolize soli šibkih kislin ali baz. Za oceno pH raztopine lahko uporabimo indikatorske papirčke oz. raztopino barvnega indikatorja, z barvnim prehodom pri določenem pH (Tabela 2).

**Tabela 2:** Ocena pH raztopine s hitrimi testi.

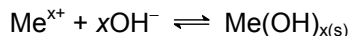
Test	Barva v kislem	Barva v bazičnem
lakmus papir	modra → rdeča	rdeča → modra
komercialni pH papirčki	barvna skala glede na pH	barvna skala glede na pH
raztopina bromtimolmodro	rumena (pH<6,0) <sup>a</sup>	modra (pH>7,6) <sup>a</sup>

a...pri pH 6,0-7,6 je raztopina indikatorja zelena

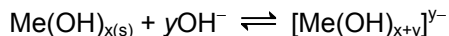
**Skupinski reagenti**

Obravnavamo pretežno skupinske reagente za katione; za anione jih je manj oziroma se manj uporabljajo. Najpomembnejši skupinski reagenti za katione so: močna baza (NaOH ali KOH), šibka baza (NH<sub>3</sub>), karbonatni ioni (pripravek Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ali (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), fosfatni(V) ioni (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ali (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), sulfidni ioni (H<sub>2</sub>S, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S ali Na<sub>2</sub>S), jodidni ioni (KI) ter oksalatni ioni ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Pri reakciji kationov s temi reagenti nastajajo različne obarvane zvrsti, pretežno oborine, ki razkrijejo prisotnost kationa iz ustrezne skupine. Nekatero oborino **se topijo v prebitku reagenta**: če na oborino ali v suspenzijo še naprej dodajamo reagent, se bo oborina raztopila, nastala bo spet bistra raztopina, kar je včasih zelo pomemben del dokaza. Iz Tabel 3-9 lahko razberete, kako posamezni kationi reagirajo s skupinskimi reagenti, medij in motnje pri reakciji. Navedene motnje se nanašajo samo na ionske zvrsti, ki jih obravnavamo v okviru te vaje. Pri realnih vzorcih so torej možne še druge motnje. Od skupinskih reagentov za anione obravnavamo samo srebrove ione (AgNO<sub>3</sub>) v Tabeli 10.

**Tabela 3:** Raztopina močne baze ( $\text{OH}^-$ ) kot skupinski reagent za katione (navedeni so le kationi, ki reagirajo z reagentom). **Vzajemno se motijo vsi kationi, ki se obarjajo z NaOH.** Splošni potek reakcije ( $\text{Me}^{x+}$  pomeni poljubni kation):



reakcija s prebitkom reagenta:



Kation	Oborina	Produkt s prebitkom reag. (raztopina)	Medij/pogoji
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2^a$ brezbarvna	/	segrevanje
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ zelena	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ zelena	/
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2^b$ bela	/	/
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ rjavordeča	/	/
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ bledo zelena	/	/
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ bledo modra	$/^d$	/
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}_2\text{O}$ rjava	/	/
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ bela	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ brezbarvna	/
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{HgO}$ rumena	/	/
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}(\text{OH})_3^c$ brezbarvna	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ brezbarvna	segrevanje
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ bela	$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ brezbarvna	/
$\text{Bi}^{3+}$	$\text{Bi}(\text{OH})_3$ bela	/	/

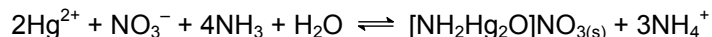
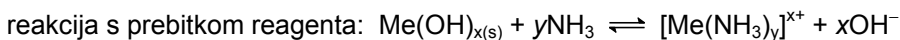
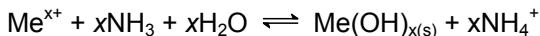
a...oborina je slabo vidna: pred dodatkom NaOH dodamo barvilo titan rumeno, ki se veže nanjo in jo obarva

b...na zraku se počasi oksidira v  $\text{MnO}_{2(s)}$  rjave barve

c...oborina je slabo vidna: pred dodatkom NaOH dodamo barvilo *alizarin S*, ki se veže nanjo in jo obarva

d...samo s koncentriranim NaOH nastane nekaj  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$

**Tabela 4:** Raztopina šibke baze (NH<sub>3</sub>) kot skupinski reagent za katione (navedeni so le kationi, ki reagirajo z reagentom). **Vzajemno se motijo vsi kationi, ki reagirajo z NH<sub>3</sub>.** Splošni potek reakcije (Me<sup>x+</sup> pomeni poljubni kation razen Hg<sup>2+</sup>):



Kation	Oborina	Produkt s prebitkom reag. (raztopina)	Medij/pogoji
Mg <sup>2+</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub> <sup>a</sup> brezbarvna	/	segrevanje
Cr <sup>3+</sup>	Cr(OH) <sub>3</sub> zelena	/	/
Mn <sup>2+</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub> <sup>b</sup> bela	/	/
Fe <sup>3+</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub> rjavordeča	/	segrevanje
Ni <sup>2+</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub> bledo zelena	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> svetlo modra	/
Cu <sup>2+</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub> bledo modra	[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> temno modra	/
Ag <sup>+</sup>	Ag <sub>2</sub> O rjava	[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> brezbarvna	/
Zn <sup>2+</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub> bela	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> brezbarvna	/
Hg <sup>2+</sup>	HgNH <sub>2</sub> Cl <sup>c</sup> bela	/	/
Al <sup>3+</sup>	Al(OH) <sub>3</sub> <sup>d</sup> brezbarvna	/	segrevanje
Pb <sup>2+</sup>	Pb(OH) <sub>2</sub> bela	/	/
Bi <sup>3+</sup>	BiOCl <sup>e</sup> bela	/	/

a...oborina nastane le v odsotnosti NH<sub>4</sub><sup>+</sup> soli; je slabo vidna: pred dodatkom NH<sub>3</sub> dodamo barvilo titan rumeno, ki se veže nanjo in jo obarva

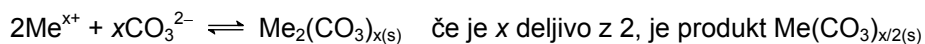
b...na zraku se počasi oksidira v MnO<sub>2(s)</sub> rjave barve

c...nastane, če je v vzorcu HgCl<sub>2</sub>; če je Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, nastane bela oborina [NH<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>O]NO<sub>3(s)</sub>

d...oborina je slabo vidna: pred dodatkom NH<sub>3</sub> dodamo barvilo *alizarin S*, ki se veže nanjo in jo obarva

e...nastane, če je v vzorcu BiCl<sub>3</sub>; če je Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, nastane bela oborina BiONO<sub>3(s)</sub>

**Tabela 5:** Raztopina karbonata ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) kot skupinski reagent za katione (navedeni so le kationi, ki reagirajo z reagentom) **Medij: amonijakalno. Ni produktov s prebitkom reagenta. Vzajemno se motijo vsi kationi te skupine, reakcijo motijo tudi kisline.** Splošni potek reakcije: ( $\text{Me}^{x+}$  pomeni poljubni kation):



Kation	Oborina	Barva
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{MgCO}_3^a$	bela
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaCO}_3$	bela
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{SrCO}_3$	bela
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaCO}_3$	bela
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{CrO}(\text{OH})$	zelena
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnCO}_3^b$	bela
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{FeO}(\text{OH})$	rjava
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$	bledo zelena
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	bledo modra
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	bela
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{ZnCO}_3$	bela
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$	rumena
$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlO}(\text{OH})$	bela
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbCO}_3$	bela
$\text{Bi}^{3+}$	$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	bela

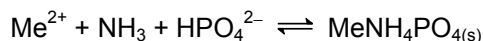
a...oborina nastane le v odsotnosti  $\text{NH}_4^+$  soli, sicer se zelo počasi tvori in je ne vidimo

b...na zraku se počasi oksidira v  $\text{MnO}_2(s)$  rjave barve

**Tabela 6:** Raztopina fosfata ( $\text{PO}_4^{3-}$  ali  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) kot skupinski reagent za katione (navedeni so le kationi, ki reagirajo z reagentom). Večina oborin je sicer kristalohidratov, vendar zaradi enostavnosti tega ne pišemo. **Vzajemno se motijo vsi kationi te skupine, reakcijo povečini motijo kisline in za amfoterne ione tudi baze.** Splošni potek reakcije ( $\text{Me}^{x+}$  pomeni poljubni kation):



z nekaterimi kationi nastanejo dvojne amonijeve soli:

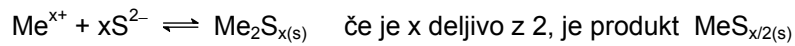


Kation	Oborina	Produkt s prebitkom reag. (raztopina)	Medij reakcije	Motnje
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ bela	/	amonijakalno	kationi iz te skupine; kisline
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaHPO}_4^a$ bela	/	amonijakalno	kationi iz te skupine; kisline
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{SrHPO}_4^a$ bela	/	amonijakalno	kationi iz te skupine; kisline
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaHPO}_4^a$ bela	/	amonijakalno	kationi iz te skupine; kisline
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{CrPO}_4^a$ bledo zelena	/	amonijakalno	kationi iz te skupine; kisline; močne baze
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnNH}_4\text{PO}_4$ bela	/	nevtralnno, amonijeve soli	kationi iz te skupine; kisline
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{FePO}_4^a$ rumena	$[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ brezbarvna	očetno kislo do bazično	kationi iz te skupine; močne kisline
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{NiHPO}_4^a$ bledo zelena	/	nevtralnno	kationi iz te skupine; kisline; prebitek $\text{NH}_3$
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuNH}_4\text{PO}_4$ bledo modra	/	nevtralnno, amonijeve soli	kationi iz te skupine; kisline; prebitek $\text{NH}_3$
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}_3\text{PO}_4$ svetlo rumena	/	nevtralnno	kationi iz te skupine; kisline; prebitek $\text{NH}_3$
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ bela	/	nevtralnno, amonijeve soli	kationi iz te skupine; močne kisline ali baze; prebitek $\text{NH}_3$
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{HgHPO}_4^a$ bela	/	/	kationi iz te skupine
$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlPO}_4^a$ bela	$[\text{Al}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ brezbarvna	očetno kislo do amonijakalno	kationi iz te skupine; močne kisline ali baze
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbHPO}_4^a$ bela	/	/	kationi iz te skupine; močne baze
$\text{Bi}^{3+}$	$\text{BiPO}_4^a$ bela	/	/	kationi iz te skupine

a... oborina je dejansko nedefinirana zmes fosfatov, hidrogenfosfatov in hidroksofosfatov



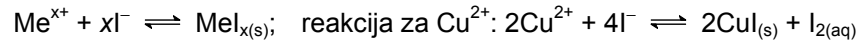
**Tabela 7:** Raztopina sulfida ( $S^{2-}$  ali  $HS^-$ ) kot skupinski reagent za katione (navedeni so le kationi, ki reagirajo z reagentom). **Obarjanje moti soobarjanje vseh ostalih kationov iz skupine.** Splošni potek reakcije ( $Me^{x+}$  pomeni poljubni kation):



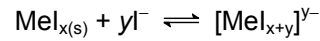
Kation	Oborina	Produkt s prebitkom reag. (raztopina)	Medij reakcije
$Mn^{2+}$	MnS bledo roza	/	amonijakalno
$Ni^{2+}$	NiS črna	/	amonijakalno
$Fe^{2+}$	$FeS^a$ črna	/	amonijakalno
$Cu^{2+}$	CuS črna	/	/
$Ag^+$	$Ag_2S$ črna	/	/
$Zn^{2+}$	ZnS bela	/	ocetno kislo
$Hg^{2+}$	HgS črna	$HgS_2^{2-}$ (z $Na_2S$ ) rumena	/
$Pb^{2+}$	PbS črna	/	/
$Bi^{3+}$	$Bi_2S_3$ rjavočrna	/	/

a... Če so prisotni ioni  $Fe^{3+}$  se ti najprej s sulfidnimi ioni reducirajo do  $Fe^{2+}$ , ki se nato obarja s sulfidom. Pri redukciji se sulfidni ioni oksidirajo do elementarnega žvepla, ki se izloči v obliki suspenzije ali oborine.

**Tabela 8:** Raztopina jodida ( $I^-$ ) kot skupinski reagent za katione (navedeni so le kationi, ki reagirajo z reagentom). **Vzajemno se motijo vsi kationi te skupine.** Splošni potek reakcije ( $Me^{x+}$  pomeni poljubni kation razen  $Cu^{2+}$ ):



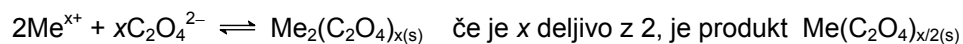
reakcija s prebitkom reagenta:



Kation	Oborina	Produkt s prebitkom reag. (raztopina)	Medij reakcije
$Cu^{2+}$	$CuI^a$ bela	/	/
$Ag^+$	$AgI$ rumena	/	/
$Hg^{2+}$	$HgI_2$ rdeča	$[HgI_4]^{2-}$ oranžna	/
$Pb^{2+}$	$PbI_2$ rumena	$[PbI_4]^{2-}$ rumena	/
$Bi^{3+}$	$BiI_3$ črna	$[BiI_4]^-$ oranžna	močno kislo

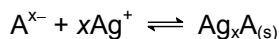
a...pri reakciji nastaja tudi elementarni jod ( $I_2$ ), ki obarva suspenzijo rjavo

**Tabela 9:** Raztopina oksalata ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) kot skupinski reagent za katione (navedeni so le kationi, ki reagirajo z reagentom). **Medij: amonijakalno. Pri določitvi se vsi ioni skupine vzajemno motijo. Produktov s prebitkom reagenta ni.** Splošni potek reakcije ( $\text{Me}^{x+}$  pomeni poljubni kation):



Kation	Oborina	Barva
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4$	bela
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{SrC}_2\text{O}_4$	bela
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaC}_2\text{O}_4$	bela
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnC}_2\text{O}_4$	bela
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{NiC}_2\text{O}_4$	bledo zelena
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuC}_2\text{O}_4$	bledo modra
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	bela
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{ZnC}_2\text{O}_4$	bela
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{HgC}_2\text{O}_4$	bela
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbC}_2\text{O}_4$	bela
$\text{Bi}^{3+}$	$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	bela

**Tabela 10:** Raztopina srebrovih ionov ( $\text{Ag}^+$ ) kot skupinski reagent za anione (navedeni so le anioni, ki reagirajo z reagentom). **Vzajemno se motijo vsi anioni te skupine. Če medij ni razr.  $\text{HNO}_3$ , lahko motijo (se obarjajo) še  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^-$  ioni. Produktov s prebitkom reagenta ni.** Splošni potek reakcije ( $\text{A}^{x-}$  pomeni poljubni anion):



Kation	Oborina	Barva	Medij reakcije
$\text{Cl}^-$	$\text{AgCl}$	bela	razredčena $\text{HNO}_3$
$\text{Br}^-$	$\text{AgBr}$	svetlo rumena	razredčena $\text{HNO}_3$
$\text{I}^-$	$\text{AgI}$	rumena	razredčena $\text{HNO}_3$
$\text{S}^{2-}$	$\text{Ag}_2\text{S}$	črna	kislo

**Selektivni reagenti**

Obravnavamo reagente, ki reagirajo z manjšim številom kationov: sulfatni(VI) ioni ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), fluoridni ioni ( $\text{NaF}$ ), kromatni(VI) ioni ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), heksacianoferatni(II) ioni ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), kloridni ioni ( $\text{NaCl}$  ali  $\text{HCl}$ ). V vseh primerih gre za tvorbo oborin, ki s prebitkom reagenta ne tvorijo novih produktov. Z uravnavanjem pogojev v raztopini lahko pri nekaterih dosežemo specifični dokaz za natanko en kation. Iz Tabel 11-15 lahko ugotovite, kako posamezni kationi reagirajo s selektivnimi reagenti, motnje pri reakciji ter možnosti specifičnih dokazov.

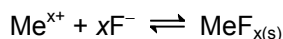
**Tabela 11:** Raztopina sulfata(VI) ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) kot selektivni reagent za katione in reagent za specifične dokaze. Vse oborine so **bele**. **Vzajemno se motijo vsi kationi iz te skupine, motijo tudi  $\text{Bi}^{3+}$  ioni.** Splošni potek reakcije ( $\text{Me}^{x+}$  pomeni poljubni kation):



Kation	Oborina	Specifični dokaz
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaSO}_4^a$	ni možen
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaSO}_4$	da, medij: 2 M HCl
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{SrSO}_4$	ni možen
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbSO}_4$	ni možen
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}_2\text{SO}_4^a$	ni možen

a...obarja se le pri visokih koncentracijah ionov

**Tabela 12:** Raztopina fluorida ( $\text{F}^-$ ) kot selektivni reagent za katione in reagent za specifične dokaze. **Vzajemno se motijo vsi kationi iz te skupine, motijo tudi  $\text{Bi}^{3+}$  ioni.** Splošni potek reakcije ( $\text{Me}^{x+}$  pomeni poljubni kation):



Kation	Oborina	Barva	Specifični dokaz
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{MgF}_2$	brezbarvna	ni možen
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaF}_2$	brezbarvna	da, medij: 2 M $\text{HNO}_3$
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaF}_2$	brezbarvna	ni možen
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{SrF}_2$	brezbarvna	ni možen
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbF}_2$	brezbarvna	ni možen
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{HgF}_2$	bela	ni možen

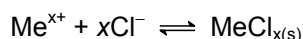
**Tabela 13:** Raztopina dikromata(VI) ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) kot selektivni reagent za katione in reagent za specifične dokaze. **Vzajemno se motijo vsi kationi iz te skupine.** Splošni potek reakcije ( $\text{Me}^{x+}$  pomeni poljubni kation):



Kation	Oborina	Barva	Specifični dokaz
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaCrO}_4$	rumena	da, medij: 6 M NaOH
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbCrO}_4$	rumena	ni možen
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	oranžna	ni možen
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{HgCrO}_4^a$	rumena	ni možen

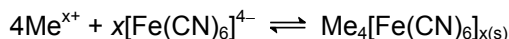
a...raztopina mora vsebovati kromat in ne dikromat, torej mora biti nevtralna do šibko alkalna

**Tabela 14:** Raztopina klorida ( $\text{NaCl}$  ali  $\text{HCl}$ ) kot selektivni reagent za katione in reagent za specifične dokaze. Barva vseh oborin: **bela**. **Kationa iz te skupine se vzajemno motita, motnja so tudi  $\text{Bi}^{3+}$  ioni.** Splošni potek reakcije ( $\text{Me}^{x+}$  pomeni poljubni kation):



Kation	Oborina	Specifični dokaz
$\text{Ag}^+$	$\text{AgCl}$	da, oborina se raztopi v $\text{NH}_3$ in ponovno obori ob nakisanju
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbCl}_2$	ni možen; posredni dokaz je večja topnost oborine v vročem

**Tabela 15:** Raztopina heksacianoferata(II) ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) kot selektivni reagent za katione in reagent za specifične dokaze. **Motnje:** ioni se vzajemno motijo. **Specifični dokaz ni možen za nobenega od kationov.** **Medij za izvedbo reakcij** je kislina raztopina (2 M  $\text{HCl}$  ali  $\text{HNO}_3$ ). Potek reakcije ( $\text{Me}^{x+}$  pomeni poljubni kation):



Kation	Oborina	Barva
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	bledo vijolična
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	temno modra
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	svetlo zelena
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	temno rjava
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	bela
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	bela
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^a$	bela
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^b$	bela
$\text{Bi}^{3+}$	$\text{Bi}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3^c$	rumenkasta

a...nastane le, ko dodajamo  $\text{Hg}^{2+}$  v heksacianoferat, sicer dobimo nedefinirane mešanico heksacianoferatov in cianomerkuratov

b...kot medij ne smemo uporabiti 2 M  $\text{HCl}$ , temveč 2 M  $\text{HNO}_3$ , sicer se obarja beli  $\text{PbCl}_{2(s)}$

c...dejansko oborina nedefinirane sestave, verjetno deloma posledica hidrolize  $\text{Bi}^{3+}$

### Specifični reagenti in dokazi

Zares specifičnih reagentov je malo; večinoma reakcijo moti nekaj drugih ionov, ki so redkeje prisotni ali jih brez večjih težav odstranimo ter tako dobimo specifični dokaz.

#### *Specifični reagenti in dokazi za katione*

##### 1. Kalijeji ioni:

- reagent kalignost - natrijev tetrafenilborat,  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$
- reakcija:  $\text{K}^+ + [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^- \rightleftharpoons \text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_{(s)}$  bela oborina
- medij: šibko kislo do šibko bazično (2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  oz. razt.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ )
- izvedba: odstranimo motnje, poskrbimo za ustrezní medij in dodamo prebitek reagenta. Dokaz  $\text{K}^+$  ionov je gosta bela oborina; malo oborine ali samo bela motnost ni dokaz.
- motnje: amonijeji ioni dajo oborino popolnoma enakega videza, zato jih je potrebno predhodno odstraniti z odparevanjem v alkalnem: raztopini vzorca dodamo razt.  $\text{NaOH}$  (2 M) in segrevamo. Postopek ponavljamo, dokler ne odstranimo vseh amonijevih ionov (preizkus!). Dokaz motijo tudi oksidanti (klorove kisline, manganat(VII), kromat(VI)), ker oksidirajo kalignost. Odstranimo jih z redukcijo (npr. z  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , preostanek reagenta odstranimo z izkuhavanjem).

##### 2. Amonijeji ioni – dokaz za višje koncentracije:

- reagent: raztopina  $\text{NaOH}$  (2 M)
- reakcija:  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_{3(g)} + \text{H}_2\text{O}$
- izvedba: raztopino vzorca damo v lonček, dodamo reagent in lonček pokrijemo z urnim steklom, na katerega smo s spodnje strani prilepili vlažen lakmus papir
- produkt: izhajajoče pare  $\text{NH}_3$  obarvajo lakmus papir modro
- motnje: hlapne alkalije, pršeče kapljice raztopine  $\text{NaOH}$  (če bi segrevali)

##### 3. Amonijeji ioni – dokaz, primeren tudi za nižje koncentracije:

- reagent: Nesslerjev reagent - kalijev tetrajodomerkurat(II),  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
- reakcija:  $\text{NH}_3 + 2[\text{HgI}_4]^{2-} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}]_{(s)} + 7\text{I}^- + 2\text{H}_2\text{O}$  rjava ob.
- medij: raztopina  $\text{NaOH}$  (2 M)
- izvedba: raztopini vzorca dodamo razt.  $\text{NaOH}$  do alkalne reakcije ter nekaj kapljic reagenta. Dokaz za  $\text{NH}_4^+$  ione je gosta rjava oborina. Če so v vzorcu prisotni moteči ioni, dokaz izvajamo, kot je navedeno pod »motnjami«.
- motnje: vsi ioni, ki se obarjajo z  $\text{OH}^-$ ,  $\text{I}^-$  ali  $\text{Hg}^{2+}$  ioni. V tem primeru dokaz izvedemo tako, da raztopini vzorca dodamo  $\text{NaOH}$ , nad ustjem epruvete pa držimo stekleno paličko s kapljico Nesslerjevega reagenta, ki se zaradi izhajajočih par  $\text{NH}_3$  obarva rdečerjavo.

#### 4. Magnezijevi(II) ioni:

- specifični dokaz v odsotnosti ostalih kationov, ki tvorijo netopne hidrokside z NaOH
- reagent: 2 M razt. NaOH, raztopina barvila titan rumeno
- reakcija:  $Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Mg(OH)_{2(s)}$  brezbarvna, z barvilom rožnata oborina
- izvedba: raztopini vzorca dodamo 1-2 kapljici razt. titan rumeno, nato še toliko 2 M razt. NaOH, da se barvilo obarva rožnato. Segrevamo na vodni kopeli, da oborina  $Mg(OH)_2$  koagulira: pri nizkih koncentracijah  $Mg^{2+}$  je to vidno kot plavajoči rožnati kosmiči.
- motnje: vsi kationi, ki tvorijo netopne oborine z NaOH (gl. Tabela 3). Ker vsi moteči kationi tvorijo netopne karbonate (gl. Tabela 5), jih oborimo z razt.  $(NH_4)_2CO_3$  v prisotnosti 2 M  $NH_3$  – pod temi pogoji je nastanek  $MgCO_3$  zelo počasna reakcija, kar v praksi pomeni, da  $Mg^{2+}$  ostanejo neoborjeni. Oborino karbonatov odcentrifugiramo in v raztopini dokažemo  $Mg^{2+}$ . Dokaz motijo tudi oksidanti (klorove kisline, manganat(VII), kromat(VI)), ker oksidirajo barvilo. Odstranimo jih z redukcijo (npr. z  $Na_2SO_3$ , preostanek reagenta odstranimo z izkuhavanjem).

#### 5. Kalcijevi(II) ioni:

- specifični dokaz v odsotnosti ostalih kationov, ki tvorijo netopne oksalate
- reagent: razt. amonijevega oksalata,  $(NH_4)_2C_2O_4$
- medij: 2 M razt.  $NH_3$
- reakcija: gl. Tabela 9
- izvedba: raztopini vzorca dodamo reagent in nato 2 M  $NH_3$  do amonijakalne reakcije (vonj!)
- motnje: vsi kationi, ki tvorijo netopne oksalate (gl. Tabela 9). Oborimo jih kot netopne hidrokside z 2 M NaOH – gl. Tabela 3 ( $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ). Preostale moteče ione odstranimo kot netopne kromate – gl. Tabela 13 ( $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) oz. netopni heksacianoferat(II) – gl. Tabela 15 ( $Zn^{2+}$ ). Stroncijevih(II) ionov ni mogoče odstraniti z ločbo. Med  $Sr^{2+}$  in  $Ca^{2+}$ , ki dajeta popolnoma enake izide vseh obarjalnih reakcij, lahko ločimo samo glede na različno obarvanost plamena pri plamenskem testu (gl. Tabela 1). Dokaz motijo tudi oksidanti (klorove kisline, manganat(VII), kromat(VI)), ker oksidirajo oksalat. Odstranimo jih z redukcijo (npr. s trdnim  $Na_2SO_3$ , preostanek reagenta odstranimo z izkuhavanjem).

#### 6. Kromovi(III) ioni:

- reagent: vodikov peroksid,  $H_2O_2$  najprej v alkalnem, nato nakisamo.
- reakcije:  $Cr^{3+} + 3OH^{-} \rightleftharpoons Cr(OH)_{3(s)}$  zelena oborina  
 $Cr(OH)_{3(s)} + OH^{-} \rightleftharpoons [Cr(OH)_4]^{-}$  zelena raztopina  
 $2[Cr(OH)_4]^{-} + 3H_2O_2 + 2OH^{-} \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$  rumena raztopina  
 Po nakisanju:  
 $CrO_4^{2-} + 2H_3O^{+} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O$  oranžna raztopina  
 $H_2Cr_2O_7 + 5H_2O_2 \rightleftharpoons H_2Cr_2O_{12} + 5H_2O$  temnomodra raztopina  
 $H_2Cr_2O_{12} + 8H_2O_2 + 6H_3O^{+} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 8O_{2(g)} + 18H_2O$  zelena razt.
- medij: raztopina konc. NaOH (6 M), nato razredčena  $H_2SO_4$

- izvedba: raztopini vzorca dodajamo konc. NaOH po kapljicah, da se sprva pojavi oborina, ki se raztopi v prebitku reagenta. Dodamo kapljico H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in kuhamo do rumene raztopine, nato ohladimo, nakisamo z razredčeno H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, spet ohladimo in dodamo kapljico H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pojavi se intenzivno temnomodro obarvanje, ki se nato razbarva v svetlo zeleno. Če pri oksidaciji Cr<sup>III</sup> do Cr<sup>VI</sup> v alkalnem (3. rkc) nismo razkrojili prebitka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se bo temnomodro obarvanje pojavilo takoj po dodatku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- motnje: samo kromovi(III) ioni dajejo tako zaporedje obarvanj;
- posebnost: dokaz lahko uporabimo tudi za kromatne(VI) ione od ustreznega koraka dalje.

#### 7. Manganovi(II) ioni – dokaz v kislem mediju:

- reagent: kalijev jodat(VII), KIO<sub>4</sub>
- reakcija:  $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{IO}_4^- + 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- + 5\text{IO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+$  vijolična razt.
- medij: kapljica H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(konc.) in razt. HNO<sub>3</sub> (2 M), segrevanje, brez mešanja.
- izvedba: kapljici raztopine vzorca dodamo trdni KIO<sub>4</sub>, kapljico H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(konc.) in blizu 0.5 mL 2 M HNO<sub>3</sub>, nato segrevamo na vodni kopeli 10 min. Pozitiven dokaz je, da se raztopina obarva vijolično.
- motnje: visoka koncentracija kloridnih ionov. Odstranimo jih z uparevanjem razt. vzorca s HNO<sub>3</sub>.

#### 8. Manganovi(II) ioni – dokaz v alkalnem mediju:

- reagent: natrijev bromat(I), NaBrO, v alkalni raztopini (oziroma razt. Br<sub>2</sub> v NaOH, bromovica)
- reakcije:  $\text{Br}_{2(\text{aq})} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{BrO}^- + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$   
 $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{BrO}^- + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$  vijolična razt.
- medij: konc. razt. NaOH, Cu<sup>2+</sup> ioni (razt. CuSO<sub>4</sub>) kot katalizator
- izvedba: reakcijo izvajamo v večji epruveti. Vanjo damo pribl. kapljico razt. vzorca, kapljico razt. CuSO<sub>4</sub>, 2 mL konc. razt. NaOH in skoraj do vrha epruvete bromovice. Segrevamo na vodni kopeli 10–15 min. Pozitiven dokaz je vijolično obarvanje raztopine (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> ioni).
- motnje: reakcija je robustna in je drugi ioni ne motijo. Če dodamo premalo bromovice in v prisotnosti ionov Bi<sup>3+</sup>, poteče oksidacija Mn<sup>2+</sup> le do MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (zelene barve), če ne dodamo katalizatorja Cu<sup>2+</sup>, pa le do MnO<sub>2(s)</sub> (rjava oborina).

#### 9. Železovi(III) ioni:

- reagent: tiocianatni ioni, SCN<sup>-</sup>
- reakcija:  $\text{Fe}^{3+} + 6\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  temnordeča raztopina
- medij: kisl
- izvedba: raztopino vzorca nakisamo z 2 M HCl, dodamo za noževu konico trdnega KSCN ali NH<sub>4</sub>SCN, premešamo. Pozitiven dokaz je temnordeče obarvanje raztopine.
- motnje: Ag<sup>+</sup> ioni se obarjajo s tiocianatom, predhodno jih z dodatkom 2 M HCl odstranimo kot oborino AgCl<sub>(s)</sub>.



### 10. Nikljevi(II) ioni:

- reagent: dimetilgliksim - DMG,  $C_4H_8N_2O_2$
- reakcija:  $Ni^{2+} + 2C_4H_8N_2O_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons Ni(C_4H_7N_2O_2)_{2(s)} + 2NH_4^+$  rožnata ob.
- medij: šibko kislo do šibko alkalno (razt.  $NH_3$ , 2 M)
- izvedba: v raztopini vzorca z dodajanjem razt.  $NH_3$  ali razt.  $CH_3COOH$  ustvarimo ustrezne pH pogoje, nato dodamo par kapljic razt. DMG. Pozitiven dokaz je rožnata oborina.
- motnje: bakrovi(II) ioni dajejo rjavo raztopino. Motnjo preprečimo z maskiranjem bakra v  $[Cu_2(S_2O_3)_2]^{2-}$  kompleks: raztopini vzorca dodamo toliko  $NH_3$ , da se oborina  $Ni(OH)_2$  in  $Cu(OH)_2$  raztopi in dobimo intenzivno modro raztopino. Po kapljicah in med mešanjem dodajamo razt.  $Na_2S_2O_3$  do spremembe barve raztopine v zelenomodro. Raztopini nato dodajamo po kapljicah 2 M očetno kislino do razbarvanja, nato pa dimetilgliksim.

### 11. Bakrovi(II) ioni:

- prvi specifični dokaz: nastanek temnomodrega kompleksa  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  s prebitkom  $NH_3$  (gl. Tabela 4). Motnje:  $Ni^{2+}$  daje svetlomodro obarvan amino kompleks pod istimi pogoji.
- drugi specifični dokaz: nastanek bele oborine  $CuI$  in  $I_2$  s KI ob odsotnosti drugih ionov, ki reagirajo z jodidom (gl. Tabela 8)
- reakcija:  $2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2CuI_{(s)} + I_{2(aq)}$  bela oborina v rjavi raztopini
- izvedba: raztopina vzorca mora biti očetno kislina. Dodamo razt. KI, pozitiven dokaz je rjava suspenzija. Če vanjo po kapljicah dodajamo razt.  $Na_2S_2O_3$ , rjavo obarvanje raztopine izgine (redukcija  $I_2$  do  $I^-$ ), postane vidna bela oborina  $CuI$ .
- motnje: kationi, ki tvorijo netopne oborine ali topne komplekse z jodidom (gl. Tabela 8),  $Fe^{3+}$ , oksidanti. Oksidante odstranimo z redukcijo (npr. s trdnim  $Na_2SO_3$ , preostanek reagenta odstranimo z izkuhavanjem). Moteče katione oborimo z 2 M HCl ( $Ag^+$ ) oz. s prebitkom 2 M  $NH_3$  ( $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Oborino odstranimo s centrifugiranjem, raztopino, ki vsebuje amino kompleks bakrovih ionov, nakisamo z 2 M  $CH_3COOH$  (vonj!) in dodamo KI.
- Tretji specifični dokaz: nastanek rjave oborine bakrovega heksacianoferata(II) po reakciji:  $2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Cu_2[Fe(CN)_6]_{(s)}$ . Preiskovano raztopino nakisamo z 2 M HCl in dodamo raztopino  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Dobimo rjavo oborino ali rjavo suspenzijo. V tej skupini ionov ni motenj.

12. Srebrovi(I) ioni:

- reagent: kloridni ioni,  $\text{Cl}^-$
- reakcije:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)}$  bela oborina  
 $\text{AgCl}_{(s)} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$  brezbarvna raztopina  
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(s)} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$  bela ob.
- medij: razt.  $\text{HNO}_3$  (2 M), nato  $\text{NH}_3$  (2 M), nato spet  $\text{HNO}_3$  (2 M)
- izvedba: raztopini vzorca dodamo razt.  $\text{HNO}_3$  (2 M) in kloridne ione (npr. 2 M  $\text{HCl}$ ). Nastalo belo oborino odcentrifugiramo, raztopino nad oborino odstranimo in na oborino dodamo 2 M razt.  $\text{NH}_3$  ter mešamo, da se raztopi. Raztopino ponovno nakisamo z 2 M  $\text{HNO}_3$  in spet se pojavi bela oborina.
- motnje: svinčevi(II) in bizmutovi(III) ioni dajejo belo oborino. Odstranimo jih z obarjanjem z  $\text{NH}_3$ .

13. Cinkovi(II) ioni:

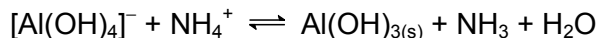
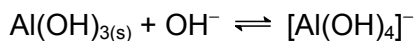
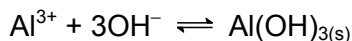
- reagent: tetratiocianatomerkurat(II),  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$
- reakcija:  $\text{Zn}^{2+} + [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_{(s)}$  bela ob.
- reakcija za obarvanje:  $\text{Co}^{2+} + [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_{(s)}$  modra ob.
- medij: očetno kislino,  $\text{CoSO}_4$  za obarvanje kristalov; nastanejo intenzivno obarvani mešani kristali
- izvedba: raztopini vzorca dodamo očetno kislino (2 M), kapljico razt.  $\text{CoSO}_4$  in reagent. Kmalu (po nekaj sekundah) se v prisotnosti  $\text{Zn}^{2+}$  pojavijo intenzivno modri kristali. Če se pojavi malo oborine šele po daljšem času (5-10 min), to ni pozitiven dokaz za  $\text{Zn}^{2+}$ .
- motnje: železovi(III) ioni dajejo z  $\text{SCN}^-$  temnordečo raztopino. Odstranimo jih z obarjanjem z  $\text{NH}_3$ .

14. Živosrebrovi(II) ioni:

- reagent: kositrovi(II) ioni,  $\text{Sn}^{2+}$
- reakcije:  $\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_{2(aq)}$  brezbarvna raztopina  
 $2\text{HgCl}_{2(aq)} + \text{Sn}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + [\text{SnCl}_6]^{2-}$  bela oborina  
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} + \text{Sn}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}^0_{(s)} + [\text{SnCl}_6]^{2-}$  črnosiva oborina
- medij: koncentrirana  $\text{HCl}$
- izvedba: raztopini vzorca dodamo konc.  $\text{HCl}$ , nato pa po kapljicah med mešanjem razt.  $\text{Sn}^{2+}$ , da se pojavi bela oborina, ki nato posivi.
- motnje: srebrovi(I) ioni bi se tudi lahko izločili kot črna oborina  $\text{Ag}^0_{(s)}$ , vendar se oborijo že ob dodatku  $\text{HCl}$  in to oborino odstranimo pred nadaljevanjem dokaza.

15. Aluminijevi(III) ioni:

- specifični dokaz v odsotnosti kationov, ki tvorijo netopne hidrokside z  $\text{NH}_3$
- reagent: 2 M razt.  $\text{NH}_3$  oz. 2 M razt.  $\text{NaOH}$ , trdni  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in razt. barvila **alizarin S** ali razt. barvila **krom azurol S**
- reakcija:  $\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + 3\text{NH}_4^+$  oziroma



brezbarvna, z barvilom ustrezno obarvana oborina

- izvedba: raztopini vzorca dodamo prebitek 2 M NaOH, nato kapljico razt. alizarin S, prebitek trdnega  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ter segrevamo na vodni kopeli. Dodamo še 2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  do kisle reakcije (vonj!) ter segrevamo, da se pojavi opečnata kosmičasta oborina.
- izvedba: raztopini vzorca dodamo prebitek 2 M NaOH. kapljico razt. krom azurolo S razredčimo z DI vodo do polovice epruvete, eno kapljico dodamo v preiskovano raztopino in premešamo. Dodamo prebitek trdnega  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ter segrevamo na vodni kopeli. V prisotnosti aluminijevih ionov se pojavijo vijolični kosmiči, ki jih lahko s centrifugiranjem spravimo na dno epruvete.
- motnje: vsi kationi, ki tvorijo netopne hidrokside z  $\text{NH}_3$  (gl. Tabela 4) razen  $\text{Mg}^{2+}$ , ki zaradi visoke konc.  $\text{NH}_4^+$  ionov ne tvori oborine  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Odstranimo jih z obarvanjem z  $\text{S}^{2-}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ), nato s konc. NaOH ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Kromovi(III) ioni tvorijo s konc. NaOH kompleks  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ , ki ga s  $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidiramo do kromata(VI) – gl. dokaz za kromove(III) ione (št. 6). Kromat(VI) se več ne obarja z  $\text{NH}_3$ .

#### 16. Svinčevi(II) ioni:

- specifični dokaz v odsotnosti ionov, ki reagirajo z jodidom
- reagent in reakcije: gl. Tabela 8
- izvedba: raztopina vzorca mora biti očetno kisl. Dodamo razt. KI in v prisotnosti  $\text{Pb}^{2+}$  se pojavi živo rumena oborina, ki se raztopi ob nadaljnjem dodatku KI v rumeno raztopino.
- motnje: kationi, ki tvorijo netopne oborine ali topne komplekse z jodidom (gl. Tabela 8),  $\text{Fe}^{3+}$ , oksidanti. Oksidante odstranimo z redukcijo (npr. z  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , preostanek reagenta odstranimo z izkuhavanjem). Moteče katione oborimo s konc. NaOH ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Oborino odstranimo s centrifugiranjem, raztopino, ki vsebuje hidroksido kompleks svinčevih ionov, nakisamo s konc.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (vonj!) in dodamo KI.

#### 17. Bizmutovi(III) ioni:

- reagent: tetrahidroksostanatni(II) ion,  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$
- reakcije:  $2\text{Bi}^{3+} + 3[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-} + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{Bi}^0_{(s)} + 3[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$  črna ob.
- medij: ni pomemben
- izvedba: reagent sami pripravimo tako, da raztopini  $\text{Sn}^{2+}$  ionov po kapljicah in med mešanjem dodajamo konc. NaOH, dokler se oborina ne raztopi. V tako pripravljeno raztopino dodamo raztopino vzorca in takoj se pojavijo črni kosmiči elementarnega bizmuta.
- motnje: bakrovi(II) in srebrovi(I) ioni se lahko tudi izločijo kot elementarna kovina, vendar šele po daljšem času ali ob segrevanju.

*Specifični reagenti in dokazi za anione*

18. Kloridni ioni:

- reagent: srebrovi(I) ioni,  $\text{Ag}^+$  (gl. Tabela 10)
- reakcije: gl. dokaz za srebrove(I) ione (št. 12)
- medij: razt.  $\text{HNO}_3$  (2 M), nato  $\text{NH}_3$  (2 M), nato spet  $\text{HNO}_3$  (2 M)
- izvedba: raztopini vzorca dodamo razt.  $\text{HNO}_3$  (2 M) in razt.  $\text{AgNO}_3$ . Nastalo belo oborino odcentrifugiramo, raztopino nad oborino odstranimo in na oborino dodamo 2 M razt.  $\text{NH}_3$  ter mešamo, da se raztopi. Raztopino ponovno nakisamo z 2 M  $\text{HNO}_3$  in spet se pojavi bela oborina.
- motnje: v kislem se obarjajo še bromidni in jodidni ioni. Oborini, ki nastane z  $\text{Ag}^+$  ioni, dodamo raztopino amonijaka, dobro premešamo in odcentrifugiramo.  $\text{AgBr}_{(s)}$  se v amonijaku raztaplja zelo počasi,  $\text{AgI}_{(s)}$  pa sploh ne. Raztopino iznad oborine (ekstrakt) prenesemo v drugo epruveto in nakisamo s  $\text{HNO}_3$ . V prisotnosti klorida ponovno dobimo belo oborino srebrovega klorida.
- motnje: ob pravilni izvedbi dokaza ni.

19. Jodidni ioni:

- reagent: nitrat(III) (trdni  $\text{NaNO}_2$  ali  $\text{KNO}_2$ ), topilo *n*-heptan
- reakcija: 
$$2\text{I}^- + 2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{I}_{2(aq)} + 2\text{NO}_{(g)} + 6\text{H}_2\text{O}$$
 rjava raztopina
- medij: 2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- izvedba: razt. vzorca nakisamo z 2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (vonj!), dodamo par kristalčkov soli nitrata(III), premešamo. Če se raztopina rjava ali rumeno obarva ( $\text{I}_{2(aq)}$ ), dodamo pribl. 0,5 mL *n*-heptana in stresamo. Plast organskega topila (zgoraj) se obarva vijolično ( $\text{I}_2$  v organskem topilu).
- motnje: ni.
- posebnost: jodidne ione lahko dokažemo tudi kot netopne oborine (gl. Tabela 8 ter dokaze št. 11 in 16)

20. Sulfidni ioni:

- reagent:  $\text{CdCO}_3$  pa tudi katerikoli kation, ki tvori oborino z  $\text{S}^{2-}$  (gl. Tabela 7).
- reakcija: 
$$\text{CdCO}_{3(s)} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CdS}_{(s)} + \text{CO}_3^{2-}$$
 rumena oborina
- izvedba: raztopini vzorca dodamo trdni  $\text{CdCO}_3$ , ki je bele barve. Premešamo in centrifugiramo. V prisotnosti  $\text{S}^{2-}$  nastane rumena oborina  $\text{CdS}$ , sicer oborina ostane bela.
- motnje: ob pravilni izvedbi dokaza ni.

21. Sulfatni(VI) ioni:

- reagent: barijevi(II) ioni,  $\text{Ba}^{2+}$  (gl. Tabela 11)
- medij: raztopina  $\text{HCl}$
- izvedba: razt. vzorca nakisamo z 2 M  $\text{HCl}$  in dodamo razt.  $\text{BaCl}_2$ . Pozitiven dokaz je pojav bele oborine.
- motnje: ob pravilni izvedbi dokaza ni.

22. Sulfatni(IV) ioni:

- reagent: razt. natrijevega nitrozopentacianoferata ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ )
- medij: 2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , trdni  $\text{ZnSO}_4$ , razt.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- izvedba: razt. vzorca nakisamo z 2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (vonj!), dodamo prebitek reagenta, žličko trdnega  $\text{ZnSO}_4$ . Premešamo. Dodamo še 1–2 kapljici razt.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , premešamo. Nastane blede rožnata oborina in izrazito mesno rožnata raztopina.
- motnje: sulfidni ion daje z reagentom vijoličen kompleks v alkalni raztopini. Odstranimo ga z obarjanjem s trdnim  $\text{CdCO}_3$  – gl. dokaz za sulfidne ione (št. 20). Oborino  $\text{CdS}$  odcentrifugiramo, raztopino prenesemo v čisto epruveto in ponavljamo postopek, dokler niso sulfidni ioni odstranjeni, kar vidimo po tem, da oborina  $\text{CdCO}_3$  ostane bela.

23. Tiosulfatni ioni:

- reagent: razt.  $\text{HCl}$  (2 M) ali druga razredčena kislina
- reakcija:  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{g})} + \text{S}^0_{(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{O}$  mlečnorumena suspenzija
- izvedba: raztopino vzorca nakisamo in segrevamo na vodni kopeli. Izloči se elementarno žveplo kot rumena suspenzija, izhajajo mehurčki  $\text{SO}_2$ .
- motnje: sulfidni ioni. Pred izvedbo dokaza jih odstranimo s trdnim  $\text{CdCO}_3$  - gl. dokaz za sulfidne ione (št. 20). Oborino  $\text{CdS}$  odcentrifugiramo, raztopino prenesemo v čisto epruveto in ponavljamo postopek, dokler niso sulfidni ioni odstranjeni, kar vidimo po tem, da oborina  $\text{CdCO}_3$  ostane bela.

24. Nitratni(V) ioni:

- reagent: železov(II) sulfat,  $\text{FeSO}_4$ , in koncentrirana  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- reakcije:  $\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO}_{(\text{g})} + 6\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{NO}_{(\text{g})} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$  rjavo obarvanje (obroček)
- medij: raztopina  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 M)
- izvedba: raztopini vzorca dodamo 2 M razt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ter trdni  $\text{FeSO}_4$ . Previdno ob steni epruvete dolivamo konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in pazimo, da se raztopini ne premešata. Na stični površini raztopin se pojavi rjav obroček.
- motnje: kationi in anioni, ki so v raztopini močno obarvani. Odstranimo jih z obarjanjem z ustreznim skupinskim reagentom.

25. Fosfatni(V) ioni:

- reagent: magnezijevi(II) ioni,  $\text{Mg}^{2+}$  (gl. Tabela 6)
- reakcija: gl. Tabela 6
- medij: raztopina  $\text{NH}_3$
- izvedba: razt. vzorca dodamo  $\text{Mg}^{2+}$  ione v amonijakalnem pufu («Mg mikstura») ter 2 M  $\text{NH}_3$  do amonijakalnega (vonj!). Pozitiven dokaz je pojav bele kristalinične oborine.
- motnje: ob pravilni izvedbi dokaza ni.

26. Karbonatni ioni:

- reagent: razredčena kislina in barijev hidroksid, Ba(OH)<sub>2</sub>
- reakcije:  $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}$  izhajajo mehurčki  
 $\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{BaCO}_{3(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}$  bela oborina
- izvedba: raztopino vzorca ali trdni vzorec nakisamo, pri tem izhajajo mehurčki. Nad ustjem epruvete držimo stekleno paličko s kapljico razt. Ba(OH)<sub>2</sub>, v kateri se zaradi izhajajočega CO<sub>2</sub> pojavi bela oborina.
- motnje: ob pravilni izvedbi dokaza ni.

27. Boratni ioni:

- reagent: metanol, CH<sub>3</sub>OH
- reakcija:  $\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{s})} + 3\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{BO}_{3(\text{g})} + 3\text{H}_2\text{O}$
- medij: koncentrirana H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- izvedba: v zaprti epruveti z izvodili dodamo trdnemu vzorcu ~1 mL konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ter enak volumen metanola. Nastali ester vpihujemo v plamen, kjer gori z zelenim plamenom.
- motnje: ob pravilni izvedbi dokaza ni.

28. Kloratni(I) ioni:

- reagent: razt. barvila indigo rdeče
- medij: 2 M NaOH
- izvedba: zelo razredčeno razt. barvila indigo rdeče (modro obarvanje) v epruvetki naalkalimo z 2 M NaOH, da se rumeno obarva. Po kapljicah ji dodajamo razredčeno raztopino vzorca. Dokaz je razbarvanje barvila (rumeno obarvanje izgine).
- motnje: klorat(V) in klorat(VII), ki pa razbarvata barvilo le v kisli raztopini.
- posebnost: ker klorat(I) disproporcionira (reakcija spodaj), so v raztopini vzorca vedno prisotni tudi kloratni(V) in kloridni ioni.  
disproporcionacija:  $3\text{ClO}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{ClO}_3^-$

29. Kloratni(V) ioni:

- reagent: zmes konc. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in nasičene razt. MnSO<sub>4</sub> (1:1)
- reakcija:  $\text{ClO}_3^- + 6\text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{PO}_4^- + 15\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2]^{3-} + \text{Cl}^- + 18\text{H}_3\text{O}^+$   
rožnata razt.
- izvedba: razt. vzorca dodamo enak volumen reagenta in segrevamo na vodni kopeli 5 min. Pozitiven dokaz: raztopina se obarva rožnato.
- motnje: ob pravilni izvedbi dokaza ni.

30. Kloratni(VII) ioni:

- reagent: razt. barvila metilen modro
- medij: dodatek trdnega ZnSO<sub>4</sub>
- izvedba: razt. vzorca dodamo trdni ZnSO<sub>4</sub> in 3–4 kapljice barvila. Premešamo in počakamo nekaj minut. Modra barva preide v rožnato, pri višjih koncentracijah analita se izločijo vijolični kristali.
- motnje: ob pravilni izvedbi dokaza ni.

31. Manganatni(VII) ioni:

- reagent: (a) razt.  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; (b) trdni  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; (c) razt.  $\text{H}_2\text{S}$
- reakcije:
  - (a)  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_{2(\text{g})} + 24\text{H}_2\text{O}$   
brezbarvna raztopina
  - (b)  $2\text{MnO}_4^- + 3\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_{2(\text{s})} + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$   
rjava oborina
  - (c)  $8\text{MnO}_4^- + \text{HS}^- + 9\text{OH}^- \rightleftharpoons 8\text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$   
zelena raztopina
- medij: (a) kislo (konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); (b) nevtrarno; (c) alkalno (konc.  $\text{NaOH}$ )
- izvedba: v raztopini vzorca ustvarimo ustrezní medij, nato dodamo reagent, premešamo.
- motnje: ob pravilni izvedbi dokaza ni.

32. Kromatni(VI) ioni:

- dokazne reakcije so enake kot pri dokazu kromovih(III) ionov (št. 6).

### 3.2 Druga vaja: Določitev sestave neznanemu vzorcu A.

Neznani vzorec A je sol, sestavljena iz enega kationa in enega aniona.

Kationi so lahko:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

Anioni so lahko:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_2^-$ .

#### Priprava na vajo:

Preberite dele poglavja *Kemija raztopin* (str. 9-12 in 18-23) v učbeniku B. Pihlar: *Osnove analizne kemije, I. del*.

Preberite poglavje 3.1. *Osnovne dokazne reakcije...* in navodila za tekočo vajo.

V Tabeli 1 poiščite podatke o plamenskih testih za določevane katione.

Razmislite, pri katerih kombinacijah gornjih kationov in anionov bi bila raztopina močno kislá, šibko kislá, nevtralna, šibko bazična in močno bazična.

V Tabelah 3-9 in 11-15 poiščite podatke o skupinskih in selektivnih reagentih za določevane katione.

V Tabeli 10 poiščite podatke o skupinskih reagentih za določevane anione.

Poiščite specifične reagente in dokaze za določevane ione.

#### Naloga:

Izvedite dokazne reakcije, ki ste jih prejeli na delovnem listu v spletni učilnici. Opišite izid vsake reakcije, napišite in uredite enačbe reakcij.

S kvalitativnimi testi določite sestavo neznanega vzorca. Opišite spremembe, ki ste jih opazili. V ionski obliki zapišite in uredite dokazne reakcije, ki ste jih izvedli.

#### Izvedba:

Vse dokazne reakcije razen plamenskih testov izvajate v semimikro epruveh. Pri izvajanju posamezne reakcije najprej poskrbite za ustrezní medij, nato dodajte še ustrezní reagent in opazujte spremembo. Če je potrebno, ustreznó premešajte. Zapišite svoja opažanja.

V prvem delu izvajate dokazne reakcije, ki ste jih prejeli na delovnem listu v spletni učilnici. Izvedete seveda lahko tudi ostale dokazne reakcije za ione, ki bi bili možni v neznanem vzorcu.

V škatlici s svojo zaporedno številko dobite raztopino neznanega vzorca. Raztopina je zelo koncentrirana, zato zadostuje, da jo za posamezno dokazno reakcijo v eprueto odvzamete le 1–2 kapljici.

S pomočjo skupinskih, selektivnih in specifičnih reagentov ugotovite, katera dva iona sta prisotna v vzorcu. Izvajate lahko tudi plamenske teste.



**Poročilo:**

1. Prilepite svoj izpolnjen delovni list.
2. Opišite videz in vonj svojega vzorca.
3. Napišite (v ionski obliki) in uredite reakcije, s katerimi ste potrdili prisotnost ionov v svojem vzorcu. Pomagajte si s tabelami in reakcijami v poglavju 3.1.
4. Narišite odločitveni diagram svojega sklepanja pri analizi vzorca. Primer diagrama je v Prilogi 2.
5. Napišite sestavo vzorca A v rubriki REZULTAT: kation, anion.

**NI DEL POROČILA ZA VAJO**

**Vprašanja za pripravo končnega zagovora vaje:**

1. Katere so bistvene lastnosti dokazne reakcije in katere reakcije nam lahko služijo kot dokazne?
2. Kakšne spojine ali zvrsti običajno nastajajo pri dokaznih reakcijah?
3. Razložite razlike med skupinskimi, selektivnimi in specifičnimi reagenti. Kdaj jih uporabimo?
4. Kakšna je razlika med specifičnim reagentom in specifičnim dokazom?
5. Razložite pomen reakcijskega medija pri izvajanju dokaznih reakcij. Kaj se lahko zgodi, če pri dokazni reakciji nismo pozorni na medij?
6. Kaj so motnje ali interference? Kakšne napake povzročajo?
7. Razložite princip plamenskih testov. Za katere ione so uporabni?
8. Razložite pomen ocene pH pri določanju sestave neznanemu vzorcu. Na kaj lahko sklepamo iz ocene pH?
9. Zakaj pišemo reakcije v ionski obliki, kadar potekajo v vodnem mediju?
10. Kako lahko pri uporabi skupinskega reagenta sklepamo, da je reagirala več kot ena ionska zvrst?

### 3.3 Tretja vaja: Določitev sestave neznanima vzorcema B in C.

Neznani vzorec B je sol, sestavljena iz enega kationa in enega aniona, ki ima lastnosti oksidanta. Kationi so lahko:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

Anioni so lahko:  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ .

Neznani vzorec C je sol, sestavljena iz enega kationa in enega aniona, ki ima lastnosti reducenta. Kationi so lahko:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

Anioni so lahko:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ .

#### Priprava na vajo:

Preberite dele poglavja *Kemija raztopin* (str. 9-12 in 18-23) v učbeniku B. Pihlar: *Osnove analizne kemije*, I. del.

Preberite poglavje 3.1. *Osnovne dokazne reakcije...* in navodila za tekočo vajo.

V Tabeli 1 poiščite podatke o plamenskih testih za določevane katione.

Razmislite, pri katerih kombinacijah gornjih kationov in anionov bi bila raztopina močno kislá, šibko kislá, nevtralna, šibko bazična in močno bazična.

V Tabelah 3-9 in 11-15 poiščite podatke o skupinskih in selektivnih reagentih za določevane katione.

V Tabeli 10 poiščite podatke o skupinskih reagentih za določevane anione.

Poiščite specifične reagente in dokaze za določevane ione.

#### Naloga:

Izvedite dokazne reakcije, ki ste jih prejeli na delovnem listu v spletni učilnici. Opišite izid vsake reakcije, napišite enačbe reakcij in jih uredite.

S kvalitativnimi testi določite sestavo neznanih vzorcev. Opišite spremembe, ki ste jih opazili. V ionski obliki zapišite in uredite dokazne reakcije, ki ste jih izvedli.

#### Izvedba:

Vse dokazne reakcije razen plamenskih testov izvajate v semimikro epruветah. Pri izvajanju posamezne reakcije najprej poskrbite za ustrezní medij, nato dodajte še ustrezní reagent, po potrebi premešajte vsebino epruветe in opazujte spremembe. Zapišite svoja opažanja v laboratorijski dnevnik.

V prvem delu izvajate dokazne reakcije, ki ste jih prejeli na delovnem listu v spletni učilnici. Izvedete seveda lahko tudi ostale dokazne reakcije za ione, ki bi bili možni v neznaníh vzorcih.

V škatlici s svojo zaporedno številko dobite neznani vzorec B v obliki raztopine ali trdne snovi. Raztopina je zelo koncentrirana, zato zadostuje, da jo za posamezno dokazno reakcijo v epruветo odvzamete le 1-2 kapljici. Trdno snov najprej s stekleno paličko dobro premešate in zdrobite večje kristale, nato z epruветko odvzamete del vzorca in ga raztopite v deionizirani vodi.

S pomočjo skupinskih, selektivnih in specifičnih reagentov ugotovite, katera dva iona sta prisotna v vzorcu. Izvajate lahko tudi plamenske teste.

Ko končate analizo vzorca B, škatlico pomijete in jo odnesete asistentu, nato v njej prejmete še neznan vzorec C, s katerim postopate enako kot z vzorcem B.

**POZOR** - pri vzorcu C lahko pride do motenj pri izvajanju plamenskih testov: ob nakisanju raztopine vzorca s HCl se lahko izloči trdno elementarno žveplo, če je v vzorcu prisoten tiosulfatni ion. V takem primeru raztopino vzorca dodatno nakisate s HCl, segrevate na vodni kopeli 5-10 min, oborino žvepla odcentrifugirate in z bistro preostalo raztopino (supernatantom) izvedete plamenske teste.

#### **Poročilo:**

1. Prilepite svoj izpolnjen delovni list.
2. Opišite videz in vonj vzorca B.
3. Napišite (v ionski obliki) in uredite reakcije, s katerimi ste potrdili prisotnost ionov v svojem vzorcu B. Pomagajte si s tabelami in reakcijami v poglavju 3.1.
4. Narišite odločitveni diagram svojega sklepanja pri analizi vzorca B. Primer diagrama je v Prilogi 2.
5. Napišite sestavo vzorca B v rubriki REZULTAT: kation, anion.
6. Opišite videz in vonj vzorca C.
7. Napišite (v ionski obliki) in uredite reakcije, s katerimi ste potrdili prisotnost ionov v svojem vzorcu C. Pomagajte si s tabelami in reakcijami v poglavju 3.1.
8. Narišite odločitveni diagram svojega sklepanja pri analizi vzorca C. Primer diagrama je v Prilogi 2.
9. Napišite sestavo vzorca C v rubriki REZULTAT: kation, anion.

#### **NI DEL POROČILA ZA VAJO**

##### **Vprašanja za pripravo končnega zagovora vaje:**

1. Katere lastnosti imajo oksidanti in kako jih izkoristimo pri dokaznih reakcijah zanje?
2. Katere lastnosti imajo reducenti in kako jih izkoristimo pri dokaznih reakcijah zanje?
3. Kako in zakaj je bilo zaradi prisotnosti oksidantov/reducentov v vzorcu spremeniti izvedbo dokaznih reakcij za katione?
4. Zakaj prisotnost sulfidnih ionov moti dokazno reakcijo za tiosulfat?
5. Katere od današnjih dokaznih reakcij bi lahko uporabili tudi za ločbo nekega iona od ostalih?
6. Katero motnjo ste spoznali pri izvedbi plamenskih testov, zakaj pride do nje in kako jo odstranimo?
7. Ali bi lahko bil pri navedenem naboru oksidantov v vzorcu prisoten tudi amonij? Utemeljite odgovor.
8. Denimo, da vzorec poleg navedenih reducentov vsebuje še druge ione. Ali lahko pričakujemo, da bi bil lahko tak vzorec tudi zelo kisel (pH=1-2)? Utemeljite odgovor.

### .3.4 Četrta vaja: Določitev sestave neznanemu vzorcu D.

Neznani vzorec D je sol, sestavljena iz enega kationa in enega aniona.

Kationi so lahko:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

Anioni so lahko:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

#### Priprava na vajo:

Preberite dele poglavja *Kemija raztopin* (str. 9-12 in 18-23) v učbeniku B. Pihlar: *Osnove analizne kemije, I. del*.

Preberite poglavje 3.1. *Osnovne dokazne reakcije...* in navodila za tekočo vajo.

Razmislite, pri katerih kombinacijah gornjih kationov in anionov bi bila raztopina močno kislá, šibko kislá, nevtralna, šibko bazična in močno bazična.

V Tabelah 3-9 in 11-15 poiščite podatke o skupinskih in selektivnih reagentih za določevane katione.

V Tabeli 10 poiščite podatke o skupinskih reagentih za določevane anione.

Poiščite specifične reagente in dokaze za določevane ione.

#### Naloga:

Izvedite dokazne reakcije, ki ste jih prejeli na delovnem listu v spletni učilnici. Opišite izid vsake reakcije, napišite enačbe reakcij in jih uredite. Preden dobite vzorce, naredite kar čim več reakcij, pri čemer skušajte za vsak ion narediti vsaj eno reakcijo. S kvalitativnimi testi nato določite sestavo neznanega vzorca. Opišite spremembe, ki ste jih opazili. V ionski obliki zapišite in uredite dokazne reakcije, ki ste jih izvedli.

#### Izvedba:

Vse dokazne reakcije razen reakcije za  $\text{Mn}^{2+}$  v alkalnem mediju izvajate v semimikro epruvetah. Pri izvajanju posamezne reakcije najprej poskrbite za ustrezní medij, nato dodajte še ustrezní reagent, po potrebi premešajte vsebino epruvete in opazujte spremembe. Zapišite svoja opažanja v laboratorijski dnevnik.

V prvem delu izvajate dokazne reakcije, ki ste jih prejeli na delovnem listu v spletni učilnici. Izvedete seveda lahko tudi ostale dokazne reakcije za ione, ki bi bili možni v neznanem vzorcu.

V škatlici s svojo zaporedno številko dobite neznani vzorec D v obliki raztopine ali trdne snovi. Raztopina je zelo koncentrirana, zato zadostuje, da jo za posamezno dokazno reakcijo v epruveto odzimate le 1-2 kapljici. Trdno snov najprej s stekleno paličko dobro premešate in zdrobite večje kristale, nato z epruvetko odzimate del vzorca in ga raztopite v deionizirani vodi.

S pomočjo skupinskih, selektivnih in specifičnih reagentov ugotovite, katera dva iona sta prisotna v vzorcu.

**Poročilo:**

1. Prilepite svoj izpolnjen delovni list.
2. Opišite videz in vonj svojega vzorca.
3. Napišite (v ionski obliki) in uredite reakcije, s katerimi ste potrdili prisotnost ionov v svojem vzorcu. Pomagajte si s tabelami in reakcijami v poglavju 3.1.
4. Narišite odločitveni diagram svojega sklepanja pri analizi vzorca. Primer diagrama je v Prilogi 2.
5. Napišite sestavo vzorca D v rubriki **REZULTAT**: kation, anion.

**NI DEL POROČILA ZA VAJO**

**Vprašanja za pripravo končnega zagovora vaje:**

1. S katero bistveno lastnostjo nekaterih kationov si lahko pomagate pri prepoznavanju še pred dejansko izvedbo dokaznih reakcij?
2. Ali vam pH bistveno pomaga pri določitvi sestave neznanega vzorca D? Zakaj da oziroma ne?
3. Pri katerih kationih za dokazno reakcijo uporabite le skupinske oziroma selektivne reagente? Na kaj moramo v takem primeru paziti in zakaj?
4. Kakšna je razlika med specifičnim reagentom in specifičnim dokazom?
5. Pri katerih dokaznih reakcijah je bil reakcijski medij zlasti pomemben? Kako bi te reakcije potekale, če nismo pozorni na medij?
6. Zakaj menite, da sta bila pri tej vaji kot edina aniona prisotna klorid in nitrat(V)?

### 3.5 Peta vaja: Določitev sestave neznanemu vzorcu E z uporabo ločbe.

Neznani vzorec E je zmes dveh soli. Vsebuje torej dva kationa in en ali dva aniona.

Kationi so lahko:  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

Anioni so lahko:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

#### Priprava na vajo:

Preberite dele poglavja *Kemija raztopin* (str. 9-12 in 18-23) v učbeniku B. Pihlar: Osnove analizne kemije, I. del.

Preberite poglavje 3.1. *Osnovne dokazne reakcije...* in navodila za tekočo vajo.

Razmislite, kakšne motnje so možne pri dokazovanju kationov in kako se jim lahko izognete.

Preučite shemo ločbe v Prilogi 3. Glede na to, da sta v vašem vzorcu le dva kationa, bo večina krakov te ločbe prazna. Razmislite, kako boste to ugotovili.

#### Naloga:

Po ločbenem postopku in z ustreznimi dokaznimi reakcijami določite sestavo neznanega vzorca. Opišite spremembe, ki ste jih opazili. V ionski obliki zapišite in uredite dokazne reakcije, ki ste jih izvedli.

#### Izvedba:

Vse dokazne reakcije razen reakcije za  $\text{Mn}^{2+}$  v alkalnem mediju izvajate v semimikro epruvetah. Pri izvajanju posamezne reakcije najprej poskrbite za ustrezní medij, nato dodajte še ustrezní reagent, po potrebi premešajte vsebino epruvete in opazujte spremembe. Zapišite svoja opažanja v laboratorijski dnevnik.

V škatlici s svojo zaporedno številko dobite neznani vzorec E v obliki raztopine ali trdne snovi. Raztopina je zelo koncentrirana, zato zadostuje, da jo za posamezno dokazno reakcijo v epruveto odzimate le 1-2 kapljici. Trdno snov najprej s stekleno paličko dobro premešajte (homogenizirajte) in zdrobite večje kristale, nato z epruvetko odzimate del vzorca in ga raztopite v deionizirani vodi.

S pomočjo ločbenega postopka v Prilogi 3 ter skupinskih, selektivnih in specifičnih reagentov ugotovite, kateri ioni so prisotni v vzorcu. Ločba je v shemi narisana le do stopnje, ko imate v končni raztopini povečini prisotnih še po več kationov, vendar se ti ne motijo pri dokaznih reakcijah, kot so opisane v poglavju 3.1.

#### Poročilo:

1. Opišite videz in vonj svojega vzorca.
2. Napišite (v ionski obliki) in uredite reakcije, s katerimi ste potrdili prisotnost ionov v svojem vzorcu. Pomagajte si s tabelami in reakcijami v poglavju 3.1.
3. Narišite odločitveni diagram svojega sklepanja pri analizi vzorca (primer v Prilogi 2).
4. Napišite sestavo vzorca E v rubriki REZULTAT: kationi, anioni.

## NI DEL POROČILA ZA VAJO

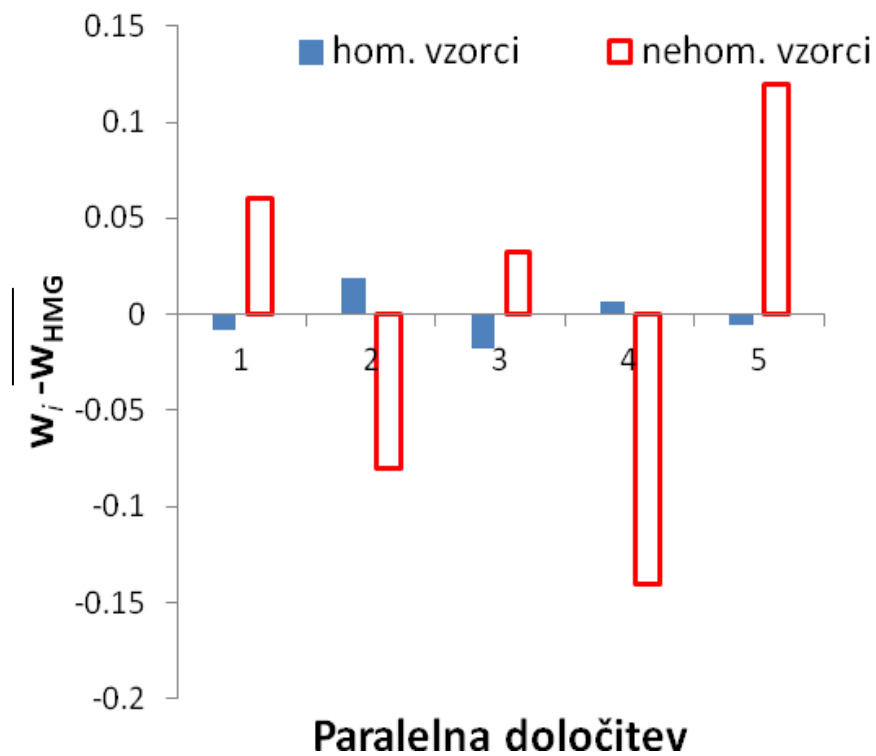
### Vprašanja za pripravo končnega zagovora vaje:

1. V čem je pomen ločbe ionov, kdaj in zakaj jo izvajamo?
2. Kakšnim napakam se izognemo z uporabo ločbe?
3. V katerih primerih in s čim lahko izvajamo selektivno obarjanje ionov?
4. Kdaj in za katere moteče ione je maskiranje primeren način obdelave vzorca? Ali je to ločba?
5. Predlagajte ločbeni postopek za naslednje pare ionov:
  - $\text{Zn}^{2+}$  in  $\text{Fe}^{3+}$
  - $\text{Ca}^{2+}$  in  $\text{Ba}^{2+}$
  - $\text{Ag}^+$  in  $\text{Hg}^{2+}$

**PRILOGA 1**

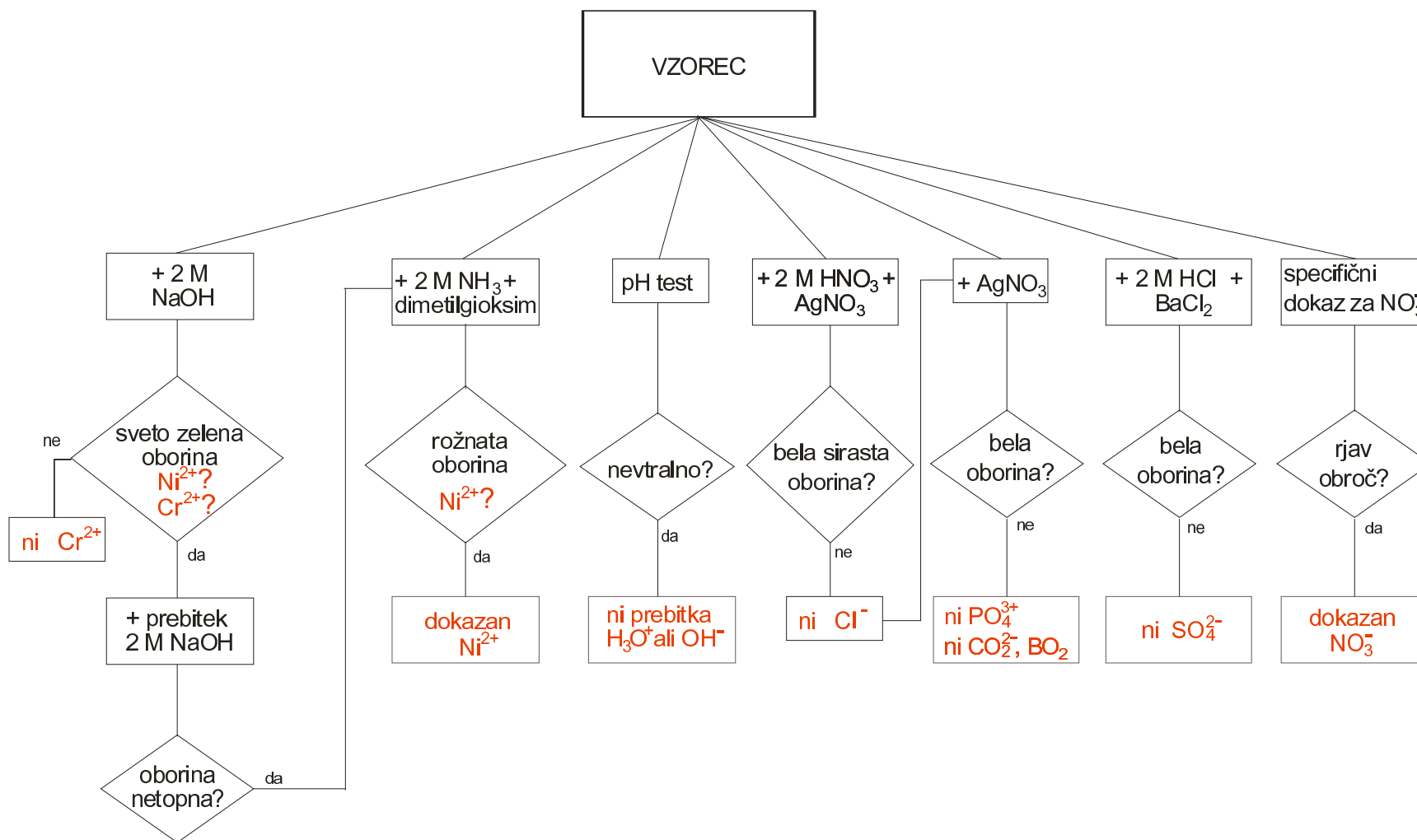
**Primer grafa pri 1. vaji *Laboratorijskega seminarja iz analize kemije***

Primer grafa, ki prikazuje razlike med povprečno vsebnostjo sulfata v homogeniziranem vzorcu prsti in vsebnostjo v posameznih določitvah (homogenizirani in nehomogenizirani vzorci),  $w_i - \overline{w_{HMG}}$ .

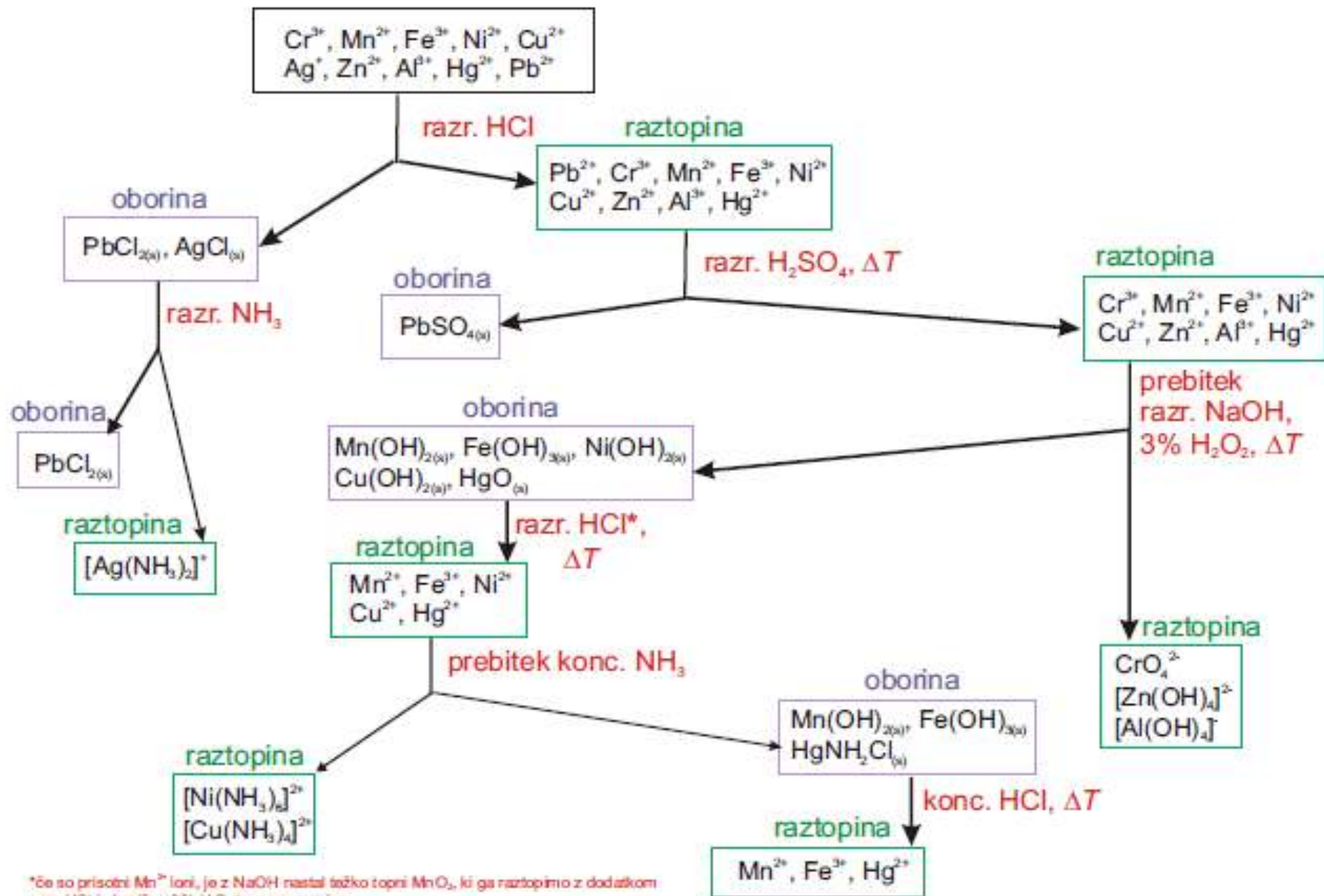




PRILOGA 2: Primer odločitvenega diagrama.



PRILOGA 3: Ločbena shema za katione pri 5. vaji.



\*Če so prisotni  $\text{Mn}^{2+}$  ioni, je z  $\text{NaOH}$  nastal težko topni  $\text{MnO}_2$ , ki ga raztopimo z dodatkom razr.  $\text{HCl}$  in kisljico 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ter segrevanjem