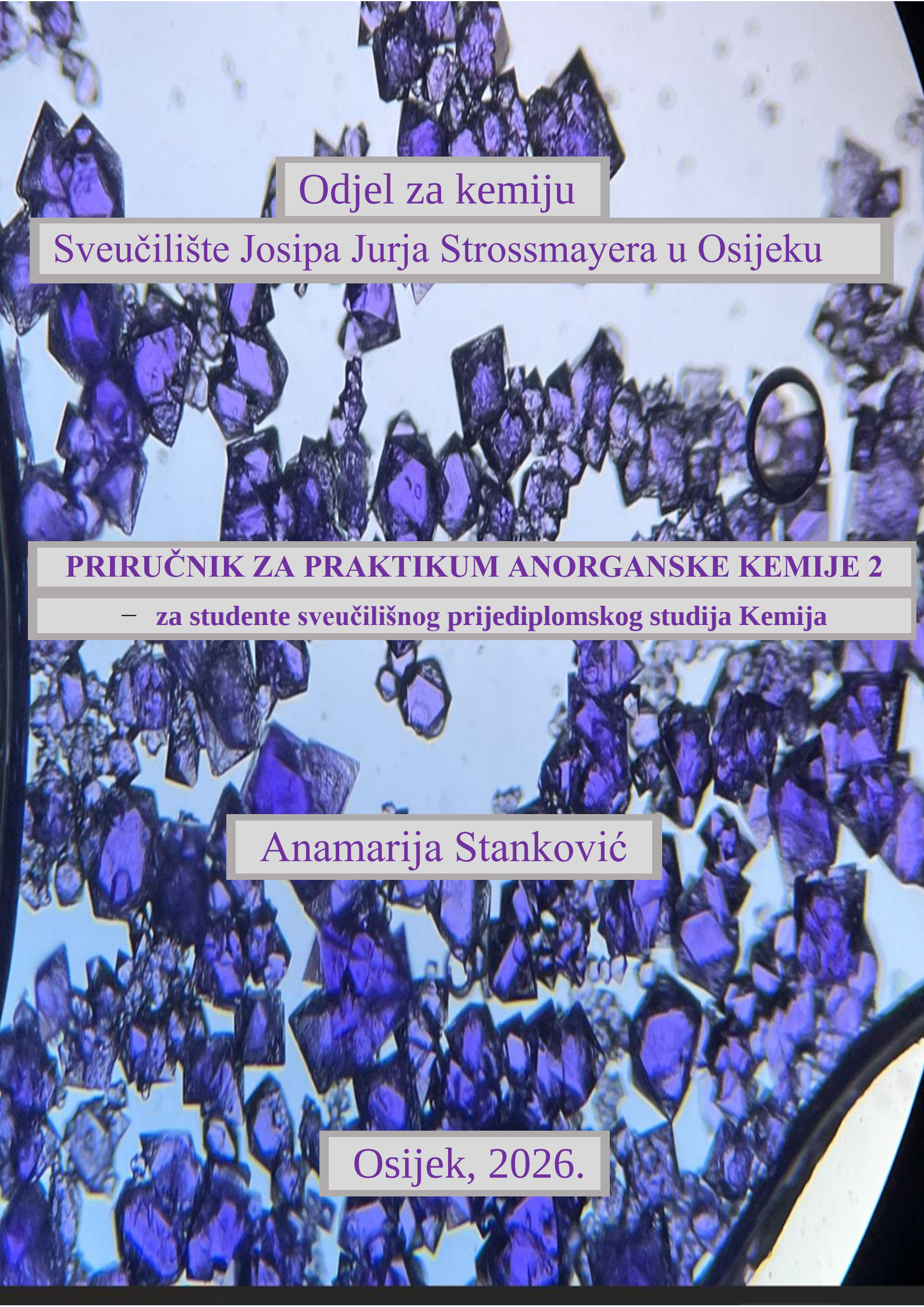


Odjel za kemiju

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

PRIRUČNIK ZA PRAKTIKUM ANORGANSKE KEMIJE 2

– za studente sveučilišnog prijediplomskog studija Kemija

Anamarija Stanković

Osijek, 2026.

PRIRUČNIK ZA PRAKTIKUM ANORGANSKE KEMIJE 2

– za studente sveučilišnog prijediplomskog studija Kemija

Odjela za kemiju

Anamarija Stanković

Izdavač

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

ODJEL ZA KEMIJU

Za izdavača:

Elvira Kovač Andrić

Autorica:

Anamarija Stanković

Recenzenti:

Tomislav Balić

Anita Martinović Bevanda

Lektor:

Borko Baraban

rujan 2026. godine

ISBN

ISBN 978-953-8154-38-6

CIP zapis je dostupan u nacionalnom skupnom katalogu knjižničnog sustava Bukinet (katalog.bukinet.hr) pod brojem 991006064982209366.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku



Suglasnost za izdavanje ovog sveučilišnog priručnika donio je Senat Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku na 11. sjednici održanoj 30. rujna 2026. godine pod brojem 29/26.

Predgovor

Priručnik je namijenjen studentima treće godine sveučilišnog prijediplomskog studija Kemija Odjela za kemiju u Osijeku u svrhu olakšanog praćenja laboratorijskih vježbi Praktikuma anorganske kemije 2. Priručnik je napisan prema nastavnom planu i programu Praktikuma anorganske kemije 2 na osnovi odabranih poglavlja uz upotrebu različitih literaturnih izvora. Koristi se kao priručnik za eksperimentalni rad na vježbama što podrazumijeva izravno upisivanje eksperimentalno dobivenih rezultata u predviđene prostore te popunjavanje ostalih dijelova koji se odnose na crtanje aparature, računanje i opis uočenih promjena.
Za uspješnost rada neophodno je teorijsko i eksperimentalno predznanje koje omogućuje razumijevanje promjena do kojih dolazi tijekom eksperimenta. Student vježbom uči nove vještine, utvrđuje postojeće znanje, upoznaje laboratorijsku opremu, tehnike rada i stječe radne navike rada u laboratoriju. Također, rad u laboratoriju zahtijeva preciznost, urednost i disciplinu što se prije svega odnosi na unaprijed proučene vježbe i pridržavanje osnovnih mjera opreza pri radu u laboratoriju.

Vježbe u priručniku uglavnom su preuzete iz udžbenika poznatih autora (popis literature), ali su neke vježbe djelomice izmijenjene na temelju višegodišnje prakse izvođenja Praktikuma. Priručnik sadržava detaljne upute za izvođenje pojedine vježbe i uvodni dio za svaku vježbu, ali sva dodatna objašnjenja treba potražiti u naznačenim literaturnim izvorima.

Nadam se da će vam ovaj priručnik biti pouzdan vodič i praktična podrška u svladavanju laboratorijskih vježbi iz Praktikuma anorganske kemije 2. Njegova je svrha ne samo olakšati izvođenje eksperimenta već i potaknuti dublje razumijevanje anorganske kemije kroz samostalan rad, opažanje i kritičko razmišljanje. Vjerujem da će vam jasne upute, prostor za bilježenje rezultata i strukturirani pristup pomoći u razvijanju preciznosti, odgovornosti i sigurnosti u laboratorijskom radu – vještina koje su neizostavan dio svakog budućeg kemičara.

Uz dobru pripremu, otvoren um i kolegijalnu suradnju, laboratorijski rad može postati zanimljiv i poticajan dio vašeg studija.

Želim vam mnogo uspjeha u radu i zadovoljstvo u učenju kroz eksperiment!

Anamarija Stanković

SADRŽAJ

Mjere opreza pri radu 5

Osnovna pravila rada u laboratoriju 6

Filtriranje pod sniženim tlakom 7

Priprava otopina 8

Postupanje s uzorkom 8

Pisanje izvješća u priručniku 8

1. Vježba: Kalijev tetraperoksidokromat(V), $K_3[Cr(O_2)_4]$ 9

Uvod 9

1.1. Priprema za vježbu 10

1.2. Uvodni pokus za 1. vježbu 11

1.3. Sinteza $K_3[Cr(O_2)_4]$ 14

1.4. Analiza vježbe 18

1.5. Analiza kalija u kompleksu $K_3[Cr(O_2)_4]$ 19

2. Vježba: Kromov(III) oksid, Cr_2O_3 23

Uvod 23

2.1. Priprema za vježbu 24

2.2. Sinteza Cr_2O_3 25

2.3. Analiza vježbe 29

3. Vježba: Tris(tiourea)bakrov(I) sulfat monohidrat, $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]_2SO_4 \cdot H_2O$ 30

Uvod 30

3.1. Priprema za vježbu 31

3.2. Uvodni pokus za 3. vježbu 32

3.3. Sinteza $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]_2SO_4 \cdot H_2O$ 35

3.4. Analiza vježbe 39

3.5. Analiza bakra u kompleksu $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]_2SO_4 \cdot H_2O$ 40

4. Vježba: Natrijev etilendiamintetraacetatoferat(III) trihidrat, $Na[Fe(EDTA)] \cdot 3H_2O$ 43

Uvod 43

4.1. Priprema za vježbu 44

4.2. Sinteza $Na[Fe(EDTA)] \cdot 3H_2O$ 45

4.3. Analiza vježbe 49

5. Vježba: Tetrametilamonijev dioksidotetrakis(tiocijanato-κN)molibdat(VI), $[(CH_3)_4N]_2[MoO_2(NCS)_4]$ 50

Uvod 50

5.1. Priprema za vježbu 51

5.2. Sinteza $[(CH_3)_4N]_2[MoO_2(NCS)_4]$ 52

5.3. Analiza vježbe 56
6. Vježba: Živin(II) tetrakis(tiocijanato-κN)kobaltat(II), $Hg[Co(NCS)_4]$ 57
Uvod 57
6.1. Priprema za vježbu 58
6.2. Sinteza $Hg[Co(NCS)_4]$ 59
6.3. Analiza vježbe 63
7. Vježba: Heksaamminniklov(II) klorid, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ 64
Uvod 64
7.1. Priprema za vježbu 65
7.2. Sinteza $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ 66
7.3. Analiza vježbe 70
7.4. Ispitivanje kompleksa 71
7.5. Analiza amonijaka u kompleksu $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ 74
7.6. Analiza nikla u kompleksu $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ 77
8. Vježba: Heksaamminkobaltov(III) nitrat, $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ 81
Uvod 81
8.1. Priprema za vježbu 82
8.2. Sinteza $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ 83
8.3. Analiza vježbe 88
8.4. Analiza amonijaka u kompleksu $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ 89
8.5. Analiza kobalta u kompleksu $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ 93
9. Vježba: Kalijev tris(oksalato)kromat(III) trihidrat, $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 97
Uvod 97
9.1. Priprema za vježbu 98
9.2. Uvodni pokus za 9. vježbu 99
9.3. Sinteza $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 102
9.4. Analiza vježbe 106
9.5. Analiza kroma u kompleksu $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 107
9.6. Analiza oksalata u kompleksu $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 111
10. Vježba: Kalijev tris(oksalato)ferat(III) trihidrat, $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 114
Uvod 114
10.1. Priprema za vježbu 115
10.2. Sinteza $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 116
10.3. Analiza vježbe 121
10.4. Analiza oksalata u kompleksu $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 122
10.5. Analiza željeza u kompleksu $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 126

11. Vježba: Kalijev tris(oksalato)aluminat(III) trihidrat, $K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 129
Uvod 129
11.1. Priprema za vježbu 130
11.2. Sinteza $K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 131
11.3. Analiza vježbe 136
11.4. Analiza aluminija u kompleksu $K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 137
11.5. Analiza oksalata u kompleksu $K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ 141
12. Vježba: Kalijev bis(oksalato)kuprat(II) dihidrat, $K_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$ 144
Uvod 144
12.1. Priprema za vježbu 145
12.2. Sinteza $K_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$ 146
12.3. Analiza vježbe 150
12.4. Analiza oksalata u kompleksu $K_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$ 151
13. Vježba 154
Uvod 154
13.1. Otkrivanje zadanih kompleksa s pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR), termičkom analizom (TGA/DSC) i rendgenskom difrakcijom na prahu (PXRD) 155
Literatura 160

Mjere opreza pri radu

S obzirom na to da se praktikum izvodi na trećoj godini prijediplomskog studija i da su studenti već upoznati s radom u laboratoriju, opisane su samo nužne mjere opreza pri radu.

- U laboratoriju se ne smije jesti ni piti.
- Prije početka rada student se mora upoznati s fizikalnim i kemijskim svojstvima tvari s kojima radi, tj. s njihovom reaktivnošću, otrovnošću, eksplozivnošću, zapaljivošću i sl.
- Treba paziti da kemikalije ne dođu u dodir s kožom, odjećom i očima.
- Radi zaštite očiju potrebno je nositi zaštitne naočale. Ako u oko dođe kemikalija, treba ga odmah isprati mlazom vodovodne vode u trajanju od 3 do 4 minute.
- Uvijek je potrebno provjeriti naziv kemikalije na boci jer pogrešno uzeta kemikalija može izazvati nesreću.
- Ako treba mirisom ispitati kemikaliju, to se radi tako da se boca odmakne od lica i dlanom ruke usmjere pare prema nosu.
- Pri otvaranju boce u kojoj je lako isparljiva tekućina, bocu treba držati podalje da se ne udišu pare.
- Pokusi u kojima se razvija otrovan plin, kao i oni kod kojih se razvija previše plina ili para, izvode se u digestoru.
- Pretakanje lako zapaljivih kemikalija ne smije se izvoditi bez nadzora ni u blizini otvorenog plamena.
- Pri zagrijavanju kapljevine u epruveti, zbog opasnosti od prskanja, otvor epruvete ne smije se okrenuti prema sebi ni prema drugim osobama.
- Nikada ne dodavati vodu u koncentriranu kiselinu, nego kiselinu u vodu uz obvezno miješanje.
- Staklenim priborom rukovati oprezno kako ne bi došlo do loma i ozljeđivanja ruku ili drugog dijela tijela.
- Posuđe od kemijskog stakla zagrijavati na vodenoj kupelji.
- Ne ostavljati upaljen plamenik pri napuštanju radnog mjesta. Goruće šibice ne smiju se bacati u posude za otpatke.
- Poznavanje fizikalno-kemijskih podataka o tvari pomaže u procjeni moguće opasnosti od požara ili eksplozije.
- U slučaju požara u laboratoriju manji požar gasiti vlažnim krpama ili pijeskom, a veći požar gasiti aparatima za gašenje požara uz obvezan poziv vatrogascima (193).

Osnovna pravila rada u laboratoriju

1. Obvezno je nošenje kute (dugih rukava), rukavica i zaštitnih naočala. Student ne smije ući u laboratorij bez navedene zaštite.
2. Obuća mora zaštititi stopala sa svih strana.
3. Duga kosa mora biti svezana u rep i ne smije padati na prednju stranu lica.
4. Pri prvom ulasku u laboratorij student zadužuje radni ormarić sa svim priborom u njemu.
5. Prije početka rada student se mora pripremiti za izvođenje vježbe:
    - upoznaje se s načinom izvođenja vježbe te s aparaturom koja će biti potrebna
    - upoznaje se s tvarima koje će upotrebljavati (svojstvima, količinama, …) te s kemijskim reakcijama do kojih dolazi.
6. Pribor koji će se upotrebljavati u pokusu treba biti prilagođen količinama tvari koje su potrebne za izvođenje pokusa.
7. Gumene ili staklene cijevi koje se upotrebljavaju za povezivanje pojedinih dijelova aparatura trebaju biti što kraće.
8. Pri sastavljanju aparatura koje sadržavaju staklene dijelove ne primjenjivati pretjeranu silu i raditi s pomoću krpe.
9. Prije početka rada treba pozvati asistenta koji će provjeriti je li student aparaturu ispravno složio.
10. Krute tvari treba uzimati s pomoću čiste plastične (metalne) žličice ili špatule, a tekućine s pomoću menzure ili kapalice. Kapalicu nikada ne unositi u bocu, nego mali volumen tekućine izliti iz boce u čistu čašu iz koje se potom s pomoću kapalice uzima tekućina. Višak tekućine koji ostane u čaši ne vraćati u bocu, nego ostaviti za drugi pokus ili vratiti tehničaru.
11. Tijekom rada potrebno je pridržavati se svih mjera opreza: treba oprezno raditi sa zapaljivim, korozivnim i otrovnim kemikalijama te biti pozoran pri radu s aparaturama pod sniženim tlakom.
12. Ako tijekom pokusa dođe do prolijevanja tekućine ili prosipanja krutine po radnom stolu ili podu, prolivenu tekućinu ili prosutu krutinu potrebno je ukloniti.
13. Radno mjesto mora biti uredno, bez suvišnih stvari poput knjiga, bilježnica, papira i sl.
14. Vagu, kao i prostor oko nje, potrebno je počistiti nakon svake upotrebe.
15. Tijekom izvođenja vježbe student unosi sve podatke o vježbi u priručnik.
16. Po završetku vježbe nastavnik potpisuje priručnik čime se potvrđuje da je vježba završena. Da bi student mogao dobiti konačnu ocjenu za Praktikum anorganske kemije 2, sve vježbe moraju biti ovjerene potpisom.

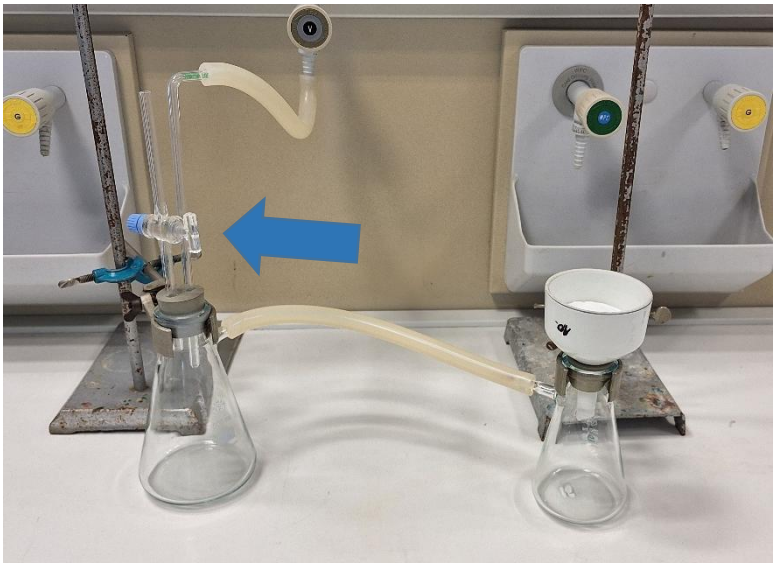
Filtriranje pod sniženim tlakom

Budući da se u većini vježbi dobiva kruti produkt, a u pojedinim je vježbama prije dobivanja konačnog produkta potrebno primijeniti filtriranje pod sniženim tlakom, u nastavku će detaljno biti objašnjen postupak filtriranja pod sniženim tlakom u laboratoriju L1 (anorgansko-analitički laboratorij na Odjelu za kemiju). Na slici 1. a) prikazan je glavni prekidač koji se uključuje prije svake upotrebe sustava za filtriranje pod sniženim tlakom. Kada se sustav ne upotrebljava, potrebno ga je isključiti s pomoću istog prekidača.



Slika 1. a) Glavni prekidač za uključivanje sustava za filtriranje pod sniženim tlakom; b) Ventil za otvaranje sustava na radnoj jedinici

Na slici 1. b) prikazan je ventil smješten uz svaku radnu jedinicu na kojoj je postavljen pribor za filtriranje pod sniženim tlakom. Na ventilu su jasno označeni položaji za njegovo otvaranje i zatvaranje. Slika 2. prikazuje sustav za filtriranje pod sniženim tlakom.



Slika 2. Sustav za filtriranje pod sniženim tlakom

Na slici 2. plavom strjelicom označen je otvoreni položaj pipca. Zakretanjem pipca za 90° on se dovodi u zatvoreni položaj. Prije otvaranja ventila za filtriranje pod sniženim tlakom (slika 1. b) potrebno je dio reakcijske smjese uliti u prethodno pripremljen sustav za filtriranje kako bi se navlažio filtar-papir. Po završetku filtracije najprije se otvara pipac (slika 2.), a zatim se zatvara ventil na radnoj jedinici (slika 1. b).

Priprava otopina

Za svaku vježbu student samostalno pripravlja potrebne otopine za rad. Ako nije drukčije naznačeno, sve se otopine pripravljaju s deioniziranom vodom u volumenu od 100 cm^3. Najčešće se pripravljaju razrijeđene kiseline, lužine ili soli te će originalna pakiranja potrebnih kemikalija biti smještena u predviđenim prostorima u laboratoriju. Pri pripravi svih otopina treba voditi računa o mjerama opreza.

Postupanje s uzorkom

- Dobiveni produkt izvagati, izračunati iskorištenje te predati u epruveti začepljenoj gumenim čepom ili parafinskim filmom, s propisanim podatcima na etiketi.
- Prije nego što se uzorak preda, izvedu se zadani pokusi i analizira se sastav kompleksa.

    - ETIKETA

NAZIV SPOJA

MASA

IME I PREZIME STUDENTA

DATUM

Pisanje izvješća u priručniku

- Prije izvođenja vježbe student mora imati napisane odgovore na pitanja koja se odnose na pripremu za vježbu.
- Tijekom eksperimentalnog rada promjene koje se uočavaju potrebno je zabilježiti i, ako je primjenjivo, **prikazati odgovarajućim kemijskim jednadžbama**.
- Sve skice aparatura trebaju biti ručno skicirane i nacrtane u programu za crtanje.
- Slike produkata snimljene svjetlosnim mikroskopom, kao i rezultati identifikacije uzoraka, moraju biti zalijepljeni u priručnik na predviđena mjesta.
- Svaka izvedena i uspješno položena vježba mora biti ovjerena potpisom voditelja.

1. Vježba: Kalijev tetraperoksidokromat(V), $K_3[Cr(O_2)_4]$

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

Uvod

Peroksidni kompleksi prijelaznih metala predstavljaju značajnu klasu koordinacijskih spojeva u kojima metalni ion koordinira peroksidne ligande (O_2^{2-}). Te spojeve određuju visoka oksidacijska moć i reaktivnost što ih čini korisnima u različitim kemijskim procesima, uključujući oksidacije u organskoj sintezi, razgradnju zagađivača u okolišu te primjenu kao oksidacijskih sredstava u analitičkoj kemiji. Među najpoznatijim su primjerima $K_3[Cr(O_2)_4]$, peroksidotitanati, peroksidomolibdati i peroksidovanadati. U svakodnevnom životu spojevi s peroksidnim ligandom nalaze se u sredstvima za izbjeljivanje, dezinfekciju i čišćenje.
Peroksidokompleksi, kao što su peroksidotitanati, peroksidomolibdati i peroksidovanadati, predstavljaju koordinacijske spojeve metala u kojima su peroksidni ligandi vezani za središnji metal. Peroksidotitanati, primjerice, obično sadržavaju titan(IV) u kompleksu $[Ti(O_2)_4]^{4-}$, dok peroksidomolibdati sadržavaju molibden(VI) u anionu $[Mo(O_2)_4]^{2-}$. Peroksidovanadati pak uključuju vanadij(V) u kompleksima poput $[VO(O_2)_2]^-$. Svi ti kompleksi imaju zajednička obilježja: stabilnost u otopinama određenog pH, osjetljivost na toplinu i svjetlo te sposobnost snažnog oksidacijskog djelovanja. Njihova koordinacijska geometrija i elektronska struktura omogućuju visoku reaktivnost i raznoliku primjenu u kemiji i industriji.

Sinteza peroksidnih kompleksa prijelaznih metala može se provoditi različitim metodama: reakcijom metalnih iona s vodikovim peroksidom u alkalnom mediju, reakcijom sa solima peroksidnih kiselina te oksidacijom nižih oksidacijskih stanja metala u prisutnosti peroksidnih liganada. Peroksidni kompleksi mogu biti nestabilni i često su eksplozivni što zahtijeva posebnu pozornost pri rukovanju. Njihova stabilnost i svojstva ovise o koordinacijskom broju, geometriji kompleksa te prirodi liganada. Poseban primjer peroksidokompleksa jest $K_3[Cr(O_2)_4]$. U tom kompleksu krom je u oksidacijskom stanju +5, dok su četiri peroksidna liganda koordinirana na metal s obama atomima kisika. Kompleks je paramagnetičan, ima koordinacijski broj 8 te oblik kvadratne antiprizme. Taj spoj određuju žutosmeđa boja, stabilnost u suhim uvjetima i pri niskim temperaturama te visoka oksidacijska sposobnost zbog čega je prikladan za analitičku primjenu i laboratorijske oksidacije. Soli $K_3[Cr(O_2)_4]$ mogu se pripremiti reakcijom kroma ili njegovih soli s vodikovim peroksidom u lužnatom mediju.

Analiza kalija u $K_3[Cr(O_2)_4]$ ključna je za potvrdu stehiometrije i čistoće sintetiziranog spoja. Takva se analiza često provodi taloženjem u obliku sparivih soli, primjerice metodom s natrijevim tetrafenilboratom. Dobiveni rezultati omogućuju precizno određivanje količine kalija što je važno za daljnju primjenu spoja u oksidacijskim reakcijama i kemijskim istraživanjima.

1.1. Priprema za vježbu

1. Napišite elektronsku konfiguraciju s pomoću dijagrama orbitala za Cr(0) i Cr(V).

2. Nacrtajte Lewisove strukturne formule kromatnog i dikromatnog iona. Uz svaki atom naznačite njegov formalni naboj.

3. Prema kojem ćete reaktantu računati iskorištenje kemijske reakcije? Pojasnite odgovor.

1.2. Uvodni pokus za 1. vježbu

Zadatak pokusa:

Ispitati utjecaj pH vrijednosti (dodavanjem HCl i NaOH) na vodenu otopinu kromove stipse te promotriti promjene u reakcijskom sustavu.

Pribor:

stalak za epruvete, epruvete, kapalica, graduirana pipeta (25 cm^3), gumeni čep za epruvete

Kemikalije:

- kromova stipsa, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$, $c(KCr(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O) = 0{,}1\ mol\ dm^{-3}$
- natrijeva lužina, $c(NaOH) = 2\ mol\ dm^{-3}$
- klorovodična kiselina, $c(HCl) = 2\ mol\ dm^{-3}$

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

1. U epruvetu ulijte 3 cm^3 otopine kromove stipse.
2. Dodajte 2 cm^3 natrijeve lužine.

– *Uočite i opišite promjene koje nastaju pri dodatku lužine*.

3. Sadržaj dobro promućkajte i razdijelite u dvije epruvete.
4. U prvu epruvetu dodajte 2 cm^3 klorovodične kiseline.

– *Objasnite što se događa nakon dodatka kiseline.*

5. U drugu epruvetu dodajte 3 – 4 kapi natrijeve lužine.

– *Uočite promjene koje nastaju pri dodatku lužine.*

Opažanja:

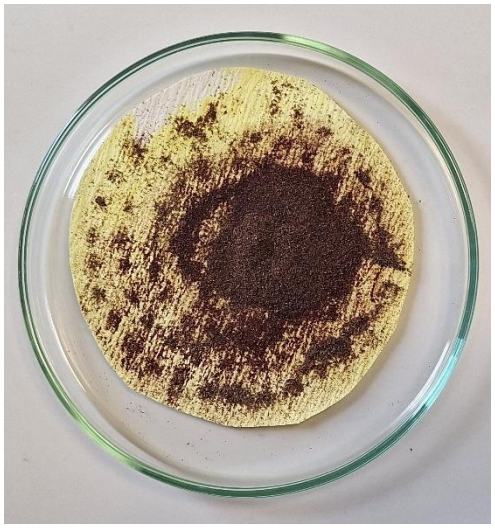
Skica aparature: **Slika aparature:**

ZAKLJUČAK:

1.3. Sinteza $K_3[Cr(O_2)_4]$

Zadatak vježbe:

Sintetizirati kompleksni spoj $K_3[Cr(O_2)_4]$ (slika 1.1.) oksidacijom kromata vodikovim peroksidom u lužnatoj sredini, promotriti morfologiju nastalog produkta te izračunati iskorištenje kemijske reakcije.



Slika 1.1. Produkt $K_3[Cr(O_2)_4]$

Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (100 cm^3), menzura (25 cm^3), stakleni štapić, boca za odsisavanje, Büchnerov lijevak, tarionik i tučak, posuda za led, kapalica, graduirana pipeta (25 cm^3)

Kemikalije:

- kalijev hidroksid, KOH
- kalijev kromat, K_2CrO_4
- vodikov peroksid, $w(H_2O_2) = 30$ %
- w(etanol) = 96 %

Postupak:

1. Izvažite 2,50 g kalijeva hidroksida.
2. U Erlenmeyerovu tikvicu ulijte 10 cm^3 destilirane vode i dodajte kalijev hidroksid.

– *Zabilježite promjene nakon dodavanja krutine u vodu.*

3. Izvažite 2,50 g kalijeva kromata, a zatim ga u tarioniku fino usitnite i dodajte u tikvicu.

- *Zabilježite promjene nakon dodavanja krutine u otopinu.*

4. Dobivenu smjesu dobro promiješajte.

– *Smjesa nakon miješanja treba biti homogena (ako reaktanti nisu potpuno otopljeni, dodajte minimalnu količinu vode kako bi otapanje bilo potpuno).*

5. Oprezno, kap po kap, dodajte 16 cm^3 otopine vodikova peroksida.

– *Pratite promjene u boji i izgledu otopine tijekom dodavanja te ih zapišite.*

6. Ostavite smjesu da miruje 30 min pri sobnoj temperaturi.
7. Smjesu nakon mirovanja stavite 15 min na magnetsku miješalicu.
8. Promotrite nastali produkt pod svjetlosnim mikroskopom.

9. Filtrirajte produkt pod sniženim tlakom, isperite ga etanolom i ostavite da se potpuno osuši na zraku u predviđenom laboratorijskom prostoru.

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

Fotografija produkta snimljena svjetlosnim mikroskopom:

ZAKLJUČAK:

1.4. Analiza vježbe

1. Koja je uloga vodikova peroksida u sintezi $K_3[Cr(O_2)_4]$? Koji se tip reakcija primjenjuje u sintezi navedenog kompleksa?

2. Napišite jednadžbe kemijskih reakcija u kojima nastaju $[Cr(O_2)_4]^{2-}$ i $[Cr(O_2)_4]^{3-}$.

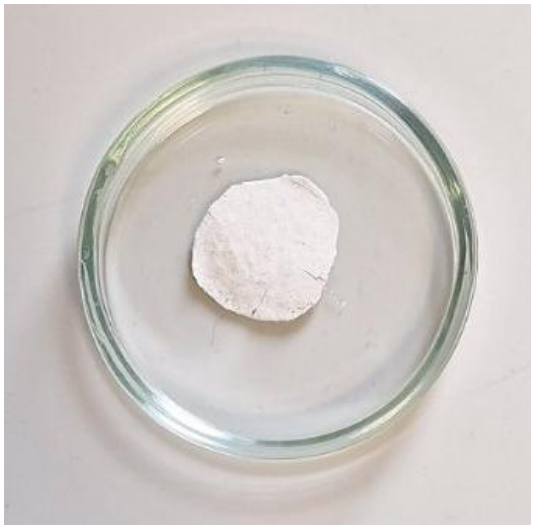
3. Nacrtajte strukturnu formulu tetraperoksidokromat(V).

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

1.5. Analiza kalija u kompleksu $K_3[Cr(O_2)_4]$

Zadatak vježbe:

Odrediti maseni udio kalija u $K_3[Cr(O_2)_4]$ i izračunati iskorištenje kemijske reakcije.



Slika 1.2. Produkt $KB(C_6H_5)_4$

Pribor:

odmjerna tikvica (100 cm^3), čaša (150 cm^3), pipeta (25 cm^3), porculanski filtar-lončić s pripadajućim gumenim prstenom, menzura (25 cm^3), stakleni štapić, posudica za vaganje, kapalica, boca za odsisavanje

Kemikalije:

- vodena otopina natrijeva tetrafenilborata, $w(NaB(C_6H_5)_4)$ = 1 %
- konc. *p.a*. HCl
- zasićena vodena otopina kalijeva tetrafenilborata, $KB(C_6H_5)_4$
- led

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

1. Izvažite 0,10 g uzorka kompleksa $K_3[Cr(O_2)_4]$.
2. Izvagani kompleks presipajte u odmjernu tikvicu od 100 cm^3.
3. Dodajte 50 cm^3 deionizirane vode i 4 cm^3 klorovodične kiseline.

– *Zabilježite što se događa s uzorkom nakon dodavanja kiseline.*

4. Sadržaj tikvice dopunite deioniziranom vodom do oznake.
5. S pomoću pipete odmjerite 25 cm^3 otopine (alikvot) i prelijte ju u čašu.
6. Čašu s alikvotnim dijelom otopine stavite u ledenu kupelj i hladite 10 minuta.
7. 25 cm^3 ohlađene otopine natrijeva tetrafenilborata dodajte u čašu s alikvotnom otopinom postupno, s pomoću kapalice. Tijekom dodavanja neprestano miješajte.

– *Uočite i zabilježite promjene.*

8. Nastavite hladiti otopinu s talogom još 10 minuta.
9. Talog filtrirajte pod sniženim tlakom kroz porculanski filtar-lončić.

– *Filtrat treba biti bistar; ako nije bistar, ponovite filtriranje dok ne postane bistar.*

10. Dobiveni talog isperite nekoliko puta zasićenom otopinom kalijeva tetrafenilborata.
11. Osušite talog 1 sat u sušioniku na 110 °C, zatim ga ohladite na sobnu temperaturu.

Opažanja:

Skica aparature:	Slika aparature:

Iskorištenje kemijske reakcije:

ZAKLJUČAK:

2. Vježba: Kromov(III) oksid, Cr_2O_3

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

Uvod

Kromov(III) oksid, poznat kao kromova zelena, amfoternoga je karaktera što znači da reagira i s kiselinama i s bazama tvoreći odgovarajuće soli. Korundna struktura Cr_2O_3 daje mu iznimnu tvrdoću i kemijsku postojanost. Oksid je tamnozelene boje, netopljiv u vodi, slabo topljiv u kiselinama, a na zraku i pri visokim temperaturama pokazuje visoku stabilnost. Talište mu iznosi oko 2435 °C što ga svrstava među termički vrlo postojane okside. Jedna od klasičnih metoda priprave Cr_2O_3 u laboratoriju obuhvaća redukciju kalijeva dikromata sumporom:

$$K_2Cr_2O_{7(s)} + S_{(s)} \longrightarrow Cr_2O_{3(s)} + K_2SO_{4(s)}$$

Alternativne metode uključuju termičku razgradnju kromovih soli ili redukciju kromovih oksida u kontroliranim uvjetima.

Cr_2O_3 reagira s kiselinama, primjerice s klorovodičnom kiselinom, pri čemu nastaju kromove(III) soli:

$$Cr_2O_{3(s)} + 6HCl_{(aq)} \longrightarrow 2CrCl_{3(s)} + 3H_2O_{(l)}$$

U alkalnim otopinama može nastati kromitni ion:

$$Cr_2O_{3(s)} + 2OH^-_{(aq)} \longrightarrow 2CrO^-_{2(aq)} + H_2O_{(l)l}$$

Cr_2O_3 ima široku primjenu u industriji. Najpoznatiji je kao pigment pod nazivom kromova zelena koji se upotrebljava u bojama, keramičkim glazurama i staklu zbog postojane boje i otpornosti na svjetlost i toplinu. Zbog visoke tvrdoće i kemijske stabilnosti primjenjuje se u proizvodnji vatrostalnih materijala i abraziva. U kemijskoj industriji služi kao katalizator u organskim reakcijama. Zanimljivo je da se zbog svoje postojanosti i netoksičnosti u čvrstom obliku upotrebljava i u poliranju optičkih leća gdje je poznat kao „zelena pasta“.

Krom tvori i druge okside koji se razlikuju po oksidacijskom stanju, strukturi i kemijskim svojstvima. Kromov(VI) oksid (CrO_3) tamnocrveni je kristalni spoj, vrlo higroskopan i snažno oksidirajući. Topljiv je u vodi pri čemu nastaje kromova(VI) oksokiselina. Zbog svojih jakih oksidacijskih svojstava upotrebljava se u proizvodnji kromata i dikromata kao i u procesima galvanizacije i pasivacije metala. Ipak, vrlo je toksičan i kancerogen, pa njegova primjena zahtijeva stroge mjere opreza. Kromov(II) oksid (CrO) jest crni ili tamnozeleni prah koji je netopljiv u vodi. Dobiva se redukcijom Cr_2O_3 ili CrO_2, a pokazuje bazna svojstva te se lako oksidira na zraku u Cr_2O_3. Zbog svojih osobina upotrebljava se rijetko, uglavnom u istraživačkim laboratorijima. Kromov(IV) oksid (CrO_2) pojavljuje se kao crni kristalni spoj s metalnim sjajem i poznat je po feromagnetskim svojstvima. Primjenjuje se u magnetskim materijalima, primjerice u proizvodnji magnetskih traka za snimanje zvuka i slike. Spoj je stabilan na zraku, no pri visokim se temperaturama razgrađuje. Kromov(V) oksid (Cr_2O_5) tamnosmeđi je spoj koji se javlja kao međuprodukt u oksidacijskim reakcijama. Nije stabilan na zraku i lako prelazi u CrO_3 ili Cr_2O_3 zbog čega nema značajnu industrijsku primjenu.

2.1. Priprema za vježbu

1. Zašto bi se vježba trebala izvoditi u digestoru? Pojasnite svoj odgovor.

2. Koje oksidacijsko stanje ima krom u $K_2Cr_2O_7$, a koje u Cr_2O_3?

3. Koju ulogu ima sumpor u toj reakciji? Pojasnite odgovor.

2.2. Sinteza Cr_2O_3

Zadatak vježbe:

Sintetizirati spoj Cr_2O_3 (slika 2.1.) žarenjem kalijeva dikromata i sumpora. Promotriti morfologiju nastalog produkta te izračunati iskorištenje kemijske reakcije.



Slika 2.1. Produkt Cr_2O_3

Pribor:

porculanski lončić, čaša (100 cm^3), menzura (25 cm^3), boca za odsisavanje, Büchnerov lijevak, tarionik i tučak, stakleni štapić

Kemikalije:

- kalijev dikromat, $K_2Cr_2O_7$
- sumpor, S

Postupak:

Mjere opreza:

Reakcija se izvodi u digestoru!

1. Usitnite kalijev dikromat s pomoću tarionika i tučka. Zatim u zasebnom čistom tarioniku usitnite sumpor.
   - *Pratite izgled reaktanata prije i nakon usitnjavanja te zabilježite opažanja.*
2. Na vagi izvažite 2,50 g fino usitnjenog kalijeva dikromata i presipajte ga u porculanski lončić.
3. Izvažite 0,50 g fino usitnjenog sumpora i dodajte ga u isti porculanski lončić. Smjesu pozorno promiješajte dok ne postane homogena.
   - *Zabilježite eventualne promjene u boji i teksturi smjese.*
4. Porculanski lončić sa smjesom postavite na glineni trokut koji se nalazi na željeznom tronogu (slika 2.2.). Polagano zagrijavajte na oksidirajućem plamenu do nastanka spoja.
   - *Tijekom zagrijavanja pratite promjene u boji, mirisu i izgledu smjese te ih zapišite.*
5. Dobiveni spoj ohladite na sobnu temperaturu.

– *Promatrajte promjene tijekom hlađenja.*

6. Nakon hlađenja usitnite produkt kako biste dobili finu praškastu strukturu. Prebacite usitnjeni produkt u čašu i dodajte 30 cm^3 deionizirane vode te dobro promiješajte.
   – *Zabilježite promjene u otopini.*
7. Dobiveni produkt pogledajte pod svjetlosnim mikroskopom.
8. Filtrirajte produkt pod sniženim tlakom, isperite vodom i ostavite da se potpuno osuši na zraku u predviđenom laboratorijskom prostoru.



Slika 2.2. Aparatura za izvođenje sinteze Cr_2O_3

Opažanja:

Skica aparature:	Slika aparature:

Iskorištenje kemijske reakcije:

Fotografija produkta snimljena svjetlosnim mikroskopom:

ZAKLJUČAK:

2.3. Analiza vježbe

1. Istražite koja su svojstva (fizikalna i kemijska) nastalog produkta Cr_2O_3.

2. Zašto se produkt ispire deioniziranom vodom i suši na zraku?

3. Nacrtajte Lewisove strukturne formule CrO_3 i Cr_2O_3.

3. Vježba: Tris(tiourea)bakrov(I) sulfat monohidrat, $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]_2SO_4 \cdot H_2O$

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

Uvod

Kompleksi prijelaznih metala s ligandom tioureom predstavljaju važnu skupinu koordinacijskih spojeva u kojima se kombiniraju zanimljiva strukturna svojstva, redoks-aktivnost metalnog centra te izražena sposobnost vezanja liganada koji sadržavaju atome sumpora. Tiourea, $SC(NH_2)_2$, također može djelovati kao bidentatni ligand. Zbog svoje sposobnosti stvaranja stabilnih kompleksa s metalnim ionima nižih oksidacijskih stanja, osobito s bakrom(I), srebrom(I) i zlatom(I), tiourea se često upotrebljava u sintezi i stabilizaciji metalnih kompleksa u analitičkoj i organskoj kemiji. Kompleksi bakra(I) s tioureom pripadaju skupini stabiliziranih Cu(I) spojeva jer je bakar(I) u vodenim otopinama sklon disproporcioniranju na bakar(0) i bakar(II). Koordinacija s tioureom stabilizira bakar u oksidacijskom stanju +1 čime smanjuje njegovu sklonost oksidaciji te omogućuje izolaciju čvrstih, dobro definiranih kompleksnih spojeva. U takvim kompleksima bakar(I) najčešće ima tetraedarsku ili pseudotetraedarsku koordinacijsku geometriju pri čemu su ligandi raspoređeni oko metalnog centra na način koji minimizira elektronsko odbijanje. Tiourea kao ligand posjeduje značajnu fleksibilnost u koordinaciji. Osim monodentatnog vezanja preko atoma sumpora, može sudjelovati i u stvaranju vodikovih veza preko amino-skupina što dodatno doprinosi stabilnosti kristalne rešetke kompleksa. Upravo zbog toga kompleksi tiouree često kristaliziraju u hidratiziranom obliku te pokazuju izražena međumolekulska povezivanja u čvrstom stanju. Primjer je takvih spojeva tris(tiourea)bakrov(I) sulfat monohidrat. U tom kompleksu bakar(I) koordiniran je s trima molekulama tiouree pri čemu sulfatni ion služi za uravnoteženje naboja kompleksa te nije izravno vezan uz bakrov(I) ion, a molekula vode sudjeluje u stabilizaciji kristalne strukture. Spoj je bijela kristalna tvar što je u skladu s d^{10} elektronskom konfiguracijom bakra(I) i izostankom *d*–*d* prijelaza. Kompleks je dijamagnetski te relativno stabilan u čvrstom stanju, ali osjetljiv na oksidacijske uvjete. Sinteza tris(tiourea)bakrova(I) sulfata monohidrata temelji se na redukciji bakra(II) u bakar(I) u prisutnosti tiouree koja istodobno djeluje kao ligand i stabilizator nastalog oksidacijskog stanja. Uvjeti reakcije, poput pH vrijednosti, temperature i omjera reaktanata, značajno utječu na čistoću i iskorištenje produkta. Oksidacijski produkti tiouree nisu jednoznačno definirani te se zbog toga reakcija prikazuje u pojednostavljenom obliku:

$$2CuSO_{4(aq)} + 6SC(NH_2)_{2(aq)} \longrightarrow [Cu(SC(NH_2)_2)_3]_2SO_4 \cdot H_2O(s)$$

Kompleksi bakra(I) s tioureom imaju značajnu primjenu u koordinacijskoj i analitičkoj kemiji, ali i u istraživanjima vezanim uz katalizu, elektrokemiju i sintezu funkcionalnih materijala.

3.1. Priprema za vježbu

1. Napišite elektronsku konfiguraciju s pomoću dijagrama orbitala za Cu(0), Cu(I) i Cu(II).

2. Nacrtajte dva tautomerna oblika tiouree. Napišite njihove nazive te odredite formalne naboje svakog atoma u strukturi. Kojem je spoju strukturno slična tiourea?

3. Koji će reaktant u sintezi tris(tiourea)bakrova(I) sulfata monohidrata biti reducens? Pojasnite odgovor.

3.2. Uvodni pokus za 3. vježbu

Zadatak pokusa:

Istražiti redoks svojstva bakrova(II) sulfata reakcijama s glukozom, kalijevim jodidom i natrijevim tiosulfatom. Opišite i obrazložite opažene promjene.

Pribor:

stalak za epruvete, epruvete, kapalica, gumeni čep za epruvete, špatula

Kemikalije:

- vodena otopina bakrova(II) sulfata, $c(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 1\ mol\ dm^{-3}$
- natrijeva lužina, $c(NaOH) = 2\ mol\ dm^{-3}$
- vodena otopina glukoze, $w(C_6H_{12}O_6) = 5\ \%$
- vodena otopina kalijeva jodida, KI, $c(KI) = 1\ mol\ dm^{-3}$
- vodena otopina škroba, $w(C_6H_{10}O_5)_n = 1\ \%$
- natrijev tiosulfat, $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O) = 0{,}1\ mol\ dm^{-3}$

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

Pokus 1.

1. U epruvetu ulijte do 3 cm^3 vodene otopine bakrova(II) sulfata.
2. Dodajte nekoliko kapi otopine natrijeva hidroksida.

– *Zabilježite promjene u boji i izgledu otopine nakon dodavanja NaOH.*

3. Dodajte nekoliko kapi otopine glukoze.

– *Zapišite promjene koje se događaju nakon dodavanja glukoze*.

4. Smjesu dobro promiješajte.

– *Promatrajte homogenost smjese i eventualne promjene u teksturi ili boji.*

5. Epruvetu sa smjesom zagrijte u vodenoj kupelji.

– *Zabilježite boju, prisutnost taloga, prozirnost i sve druge vizualne promjene.*

Pokus 2.

1. U epruvetu ulijte do 3 cm^3 vodene otopine bakrova(II) sulfata.
2. Dodajte nekoliko kapi otopine kalijeva jodida.

– *Promatrajte i zapišite promjene u boji, stvaranje taloga i izgled otopine nakon dodavanja.*

3. Otopinu iznad nastalog taloga pozorno odlijte u drugu epruvetu, pazeći da talog ostane u prvoj.
4. U drugu epruvetu dodajte nekoliko kapi vode i kap otopine škroba.

– *Zapišite promjene u boji i eventualnu pojavu kompleksa škrob-jod.*

5. U prvu epruvetu dodajte nekoliko kapi otopine natrijeva tiosulfata.

– *Zabilježite sve opaženo.*

Opažanja:

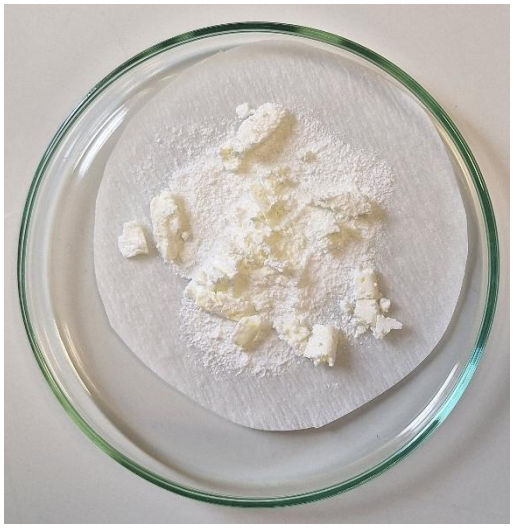
Skica aparature:	Slika aparature:

ZAKLJUČAK:

3.3. Sinteza $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]_2SO_4 \cdot H_2O$

Zadatak vježbe:

Sintetizirati kompleksni spoj $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]_2SO_4 \cdot H_2O$ (slika 3.1.) miješanjem otopine tiouree i otopine bakrova(II) sulfata. Promotriti morfologiju nastalog produkta te izračunati iskorištenje kemijske reakcije.



Slika 3.1. Produkt $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]_2SO_4 \cdot H_2O$

Pribor:

čaša (50 cm^3), menzura (25 cm^3), stakleni štapić, boca za odsisavanje, Büchnerov lijevak

Kemikalije:

- tiourea, $SC(NH_2)_2$
- bakrov(II) sulfat pentahidrat, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
- $V_{(voda)} : V_{(etanol)} = 1 : 1$
- w(etanol) = 96 %

Postupak:

1. U čašu dodajte 1,30 g tiouree i 8 cm^3 destilirane vode. Miješajte dok se tiourea potpuno ne otopi.

– *Zabilježite izgled otopine nakon otapanja tiouree.*

2. U drugu čašu dodajte 1,00 g bakrova(II) sulfata pentahidrata i 6 cm^3 destilirane vode. Miješajte dok se sav kruti bakrov(II) sulfat ne otopi.

– *Zabilježite boju i izgled otopine nakon otapanja soli.*

3. Otopinu bakrova(II) sulfata stavite u ledenu kupelj i ostavite da se ohladi.
4. Ohlađenu otopinu bakrova(II) sulfata polagano dodajte u otopinu tiouree uz neprestano miješanje.

– *Zabilježite promjene u boji, prozirnosti i moguću pojavu taloga.*

5. Reakcijsku smjesu ostavite da miruje dok se ne pojavi produkt.

– *Zabilježite vrijeme pojave produkta i njegov izgled.*

6. Ako se produkt ne istaloži ili se pojavi uljasta masa, postupno dodajte etanol uz miješanje dok ne započne taloženje ili nestane uljasta masa.

– *Zabilježite promjene koje se događaju nakon dodavanja etanola.*

7. Dobiveni produkt pogledajte pod svjetlosnim mikroskopom.

– *Zabilježite oblik, veličinu i boju kristala.*

8. Filtrirajte produkt pod sniženim tlakom, isperite smjesom vode i etanola u omjeru 1 : 1 i ostavite da se potpuno osuši na zraku u predviđenom laboratorijskom prostoru.

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

Fotografija produkta snimljena svjetlosnim mikroskopom:

ZAKLJUČAK:

3.4. Analiza vježbe

1. Koje je oksidacijsko stanje bakra u sintetiziranom kompleksu? Navedite neka svojstva spojeva bakra s tim oksidacijskim stanjem.

2. U kakve ligande ubrajamo tioureu? Kako je molekula tiouree vezana na bakrove ione u sintetiziranom kompleksu? (Skicirajte Lewisovu strukturu i pojasnite odgovor.)

3. Hoće li dobiveni kompleks biti paramagnetičan ili dijamagnetičan? Pojasnite odgovor.

4. Objasnite razliku između Fehlingova i Trommerova reagensa.

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

3.5. Analiza bakra u kompleksu $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]_2SO_4 \cdot H_2O$

Zadatak vježbe:

Odrediti maseni udio bakra u kompleksu $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]_2SO_4 \cdot H_2O$.

Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (250 cm^3), menzura (25 cm^3), stakleni štapić, graduirana pipeta (50 cm^3), špatula, bireta

Kemikalije:

- konc. *p.a*. HNO_3
- konc. *p.a*. NH_3
- dinatrij dihidrogen(etilendiamintetraacetat) dihidrat (EDTA), $c(Na_2H_2(EDTA) \cdot 2H_2O) = 0{,}0100$ mol dm^{-3}
- indikator mureksid

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

Mjere opreza:

Reakcija se izvodi u digestoru!

1. Odvažite 0,100 g $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]_2SO_4 \cdot H_2O$.
2. Izvagani kompleks prebacite u Erlenmeyerovu tikvicu.
3. Dodajte 20 cm^3 deionizirane vode i zatim pozorno dodajte 5 cm^3 konc. HNO_3.
   - *Zabilježite promjene koje se događaju.*
4. Tikvicu stavite u vodenu kupelj i zagrijavajte do vrenja sve dok ne prestane razvijanje plinova.
   - *Zabilježite trenutak prestanka razvijanja plinova.*
5. Smjesu ostavite da se hladi na sobnoj temperaturi oko 30 minuta.
6. U ohlađenu smjesu dodajte 25 cm^3 deionizirane vode.

7. Polagano, kap po kap, dodajte koncentriranu otopinu amonijaka sve dok se boja otopine ne promijeni u plavu.

– *Zabilježite promjenu boje.*

8. Na vrh špatule dodajte indikator mureksid.

– *Zabilježite boju otopine nakon dodavanja indikatora.*

9. Titrirajte otopinu otopinom EDTA koncentracije 0,0100 mol/dm^3 do promjene boje.

– *Zabilježite završnu boju otopine i volumen utrošene EDTA otopine.*

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

ZAKLJUČAK:

4. Vježba: Natrijev etilendiamintetraacetatoferat(III) trihidrat, $Na[Fe(EDTA)]\cdot 3H_2O$

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

Uvod

Natrijev etilendiamintetraacetatoferat(III) trihidrat (ili natrijev željezov(III) EDTA trihidrat) pripada skupini kompleksnih spojeva u kojima je središnji metalni ion koordiniran polidentatnim ligandima. U tom kompleksu željezo(III) ion djeluje kao središnji atom, dok je $EDTA^{4-}$ polidentatan ligand koji se veže putem šest donornih atoma – četiri kisikova atoma iz karboksilatnih skupina i dva dušikova atoma iz amino skupina. Takva koordinacija omogućuje stvaranje stabilnog oktaedarskog kompleksa koji je topiv u vodi i otporan na hidrolizu.

EDTA je poznat po svojoj sposobnosti da tvori kelatne komplekse u kojima je metalni ion „zarobljen" unutar prstena liganda, smanjujući njegovu reaktivnost. Ta svojstva čine EDTA vrlo korisnim u analitičkoj kemiji, medicini i industriji gdje se upotrebljava za kontrolirano vezanje i uklanjanje metalnih iona iz otopina. Stabilnost kompleksa ovisi o oksidacijskom broju metala, pH-u otopine i prisutnosti drugih iona što omogućuje predvidljivo ponašanje u različitim eksperimentalnim uvjetima.

Kompleks sa željezom(III) posebno je zanimljiv jer je oksidacijski stabilan:

$$FeCl_3\cdot 6H_2O_{(s)} + Na_2H_2(EDTA)\cdot 2H_2O_{(s)} + 2NaOH_{(aq)} \rightarrow$$
$$Na[Fe(EDTA)]\cdot 3H_2O_{(s)} + 3NaCl_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$$

U kontekstu HSAB teorije željezo(III) smatra se tvrdim metalom, dok je $EDTA^{4-}$ također „tvrdi" ligand zbog svojih kisikovih i dušikovih donornih atoma. Zbog toga nastaje vrlo stabilan kompleks, pogodan za kvantitativne analize metalnih iona i demonstraciju načela kelacije.

Slične primjene pokazuju i drugi kompleksi s EDTA ligandom. Primjerice, natrijev mangan(II) EDTA kompleks ($Na_2[Mn(EDTA)]\cdot H_2O$) tvori stabilnu oktaedarsku strukturu, topljiv je u vodi, dok kalcijev EDTA kompleks ($Ca[EDTA]^{2-}$) omogućuje kontrolu koncentracije Ca^{2+} iona u otopinama tvrde vode i upotrebljava se u kemijskim titracijama.

4.1. Priprema za vježbu

1. Napišite elektronske konfiguracije s pomoću dijagrama orbitala za Fe(0), Fe(II) i Fe(III).

2. Nacrtajte strukturnu formulu EDTA i $EDTA^{4-}$ iona. Kakav je to ligand?

3. Prema kojem ćete reaktantu računati iskorištenje kemijske reakcije? Pojasnite odgovor.

4.2. Sinteza $Na[Fe(EDTA)]\cdot 3H_2O$

Zadatak vježbe:

Sintetizirati kompleksni spoj $Na[Fe(EDTA)]\cdot 3H_2O$ (slika 4.1.). Promotriti morfologiju nastalog produkta te izračunati iskorištenje kemijske reakcije.



Slika 4.1. Produkt $Na[Fe(EDTA)]\cdot 3H_2O$

Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (100 cm^3), čaša (25 cm^3), menzura (25 cm^3), Büchnerov lijevak, boca za odsisavanje

Kemikalije:

- dinatrij dihidrogen(etilendiamintetraacetat) dihidrat, $Na_2H_2(EDTA)\cdot 2H_2O$
- natrijeva lužina, $c(NaOH) = 1\ mol\ dm^{-3}$
- željezov(III) klorid heksahidrat, $FeCl_3\cdot 6H_2O$
- w(etanol) = 96 %

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

1. Izvažite 3,80 g EDTA i presipajte u Erlenmeyerovu tikvicu od 100 cm^3.
2. Dodajte 10 cm^3 NaOH u tikvicu s EDTA.

– *Zabilježite promjene u otopini nakon dodavanja NaOH.*

3. Polagano zagrijavajte tikvicu na vodenoj kupelji dok se krutina potpuno ne otopi.

– *Zabilježite vrijeme otapanja i izgled otopine.*

4. Izvažite 2,50 g željezova(III) klorida i dodajte 5 cm^3 deionizirane vode u posebnu čašu. Miješajte dok se sol ne otopi.

– *Zabilježite boju i prozirnost otopine nakon otapanja.*

5. Dobivenu otopinu željezova(III) klorida ulijte u Erlenmeyerovu tikvicu s otopinom EDTA.

– *Zabilježite promjene koje se događaju pri miješanju dviju otopina.*

6. Smjesu zagrijavajte na vodenoj kupelji uz povremeno protresanje najmanje 10 minuta.

– *Zabilježite promjene boje, pojavu taloga ili druge vizualne promjene tijekom zagrijavanja.*

7. Ostavite smjesu da miruje 30 minuta na sobnoj temperaturi.
8. Ako ne nastane talog, smjesu stavite na magnetsku miješalicu 10 minuta.

– *Zabilježite vizualne promjene.*

9. Promotrite nastali produkt pod svjetlosnim mikroskopom.

– *Zabilježite izgled kristala.*

10. Filtrirajte produkt pod sniženim tlakom, isperite ga s 5 cm^3 prethodno ohlađene deionizirane vode, zatim dva puta s po 2 cm^3 etanola te ostavite da se potpuno osuši na zraku u predviđenom laboratorijskom prostoru.

– *Zabilježite promjene u boji i teksturi nakon svakog ispiranja te konačan izgled produkta.*

Opažanja:

Skica aparature:	Slika aparature:

Iskorištenje kemijske reakcije:

Fotografija produkta snimljena svjetlosnim mikroskopom:

ZAKLJUČAK:

4.3. Analiza vježbe

1. Koje je oksidacijsko stanje željeza u sintetiziranom kompleksu? Navedite neka svojstva spojeva željeza s tim oksidacijskim stanjem.

2. Što se događa kada se neka Fe(III) sol otopi u vodi? Što će se dogoditi u toj otopini ako se doda kakva lužina? (Odgovore obrazložite riječima i potkrijepite kemijskim reakcijama.)

3. Objasnite utjecaj pH vrijednosti na sposobnost EDTA da tvori komplekse s metalnim ionima.

5. Vježba: Tetrametilamonijev dioksidotetrakis(tiocijanato-κN)molibdat(VI), $[(CH_3)_4N]_2[MoO_2(NCS)_4]$

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

Uvod

Tetrametilamonijev dioksidotetrakis(tiocijanato-κN)molibdat(VI) predstavlja primjer mononuklearnoga dioksidokompleksa molibdena(VI) u kojem središnji metalni ion molibdena(VI), u obliku MoO_2^{2+}, koordinira četiri NCS^- liganda preko atoma dušika (tiocijanato-κN). Anionski kompleks ima oktaedarsku koordinaciju pri čemu su dva koordinacijska mjesta zauzeta terminalnim oksido ligandima (Mo=O), a preostala četiri *N*-koordiniranim tiocijanatima. Takva geometrija rezultira stabilnom strukturom aniona $[MoO_2(NCS)_4]^{2-}$ koja je u krutom stanju uravnotežena kationima $(CH_3)_4N^+$. Naziv spoja odražava njegovu strukturu i sastav: tetrametilamonij označava kation koji neutralizira negativni naboj aniona, dioksido upućuje na prisutnost dviju terminalnih oksido skupina, tetrakis(tiocijanato–κ*N*) označava četiri identična tiocijanatna liganda vezana preko atoma dušika, dok molibdat(VI) označava da je središnji metal molibden u oksidacijskom stupnju +6. Spoj se može opisati kao sol stabilnog anionskog kompleksa molibdena(VI) s tetrametilamonijevim kationima. Tiocijanat (SCN^-) je pseudohalidni ligand kemijski sličan halogenidima, ali s dodatnom fleksibilnošću zahvaljujući svojoj ambidentatnoj prirodi što omogućuje koordinaciju na metalne centre preko dušika ili sumpora. Njegova prisutnost u kompleksima utječe na elektronska svojstva metala, mijenja spektroskopske odrednice, boju i reaktivnost kompleksa, a različiti koordinacijski modovi (*N*-koordinacija, *S*-koordinacija) čine ga pogodnim za istraživanje strukturnih i elektronskih efekata liganada. Koordinacija SCN^- liganda može uzrokovati promjene geometrije kompleksa što omogućuje detaljnija proučavanja u koordinacijskoj kemiji i katalizi, a njegova osjetljivost na pH i oksidacijske uvjete čini ga korisnim i za laboratorijske demonstracije stabilnosti i reaktivnosti metalnih kompleksa. Sličan interes u kemiji izazivaju i dioksido-kompleksi molibdena(VI) s pseudohalidnim i drugim donorskim ligandima koji se intenzivno proučavaju zbog primjene u modeliranju aktivnih centara enzima, katalizi oksidacijskih reakcija i reakcija prijenosa naboja te proučavanju elektronskih i spektroskopskih svojstava okso-metalnih jedinica.

U laboratorijskoj pripremi tog kompleksa upotrebljavaju se sljedeći reaktanti: NH_4NCS kao izvor SCN^- liganda, $(CH_3)_4NCl$ za stabilizaciju aniona kroz katione, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$) kao izvor molibdena(VI) i HCl za stvaranje kiselog okruženja koje omogućuje hidrolizu heptamolibdata u MoO_2^{2+} katione, a kemijska jednadžba može biti zapisana u ovom obliku:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O_{(s)} + 28NH_4NCS_{(s)} + 14(CH_3)_4NCl_{(s)} + 14HCl_{(aq)} \rightarrow$$

$$7[(CH_3)_4N]_2[MoO_2(NCS)_4]_{(s)} + 42NH_4Cl_{(aq)} + 28H_2O_{(l)}$$

5.1. Priprema za vježbu

1. Koju ulogu imaju oksido ligandi (O^{2-}) i tiocijanatni ligandi (NCS^-) u strukturi kompleksa $[(CH_3)_4N]_2[MoO_2(NCS)_4]$?

2. Koja sve oksidacijska stanja može imati molibden? Za bar tri oksidacijska stanja napišite elektronsku konfiguraciju.

3. Prema kojem ćete reaktantu računati iskorištenje kemijske reakcije? Pojasnite odgovor.

5.2. Sinteza $[(CH_3)_4N]_2[MoO_2(NCS)_4]$

Zadatak vježbe:

Sintetizirati kompleksni spoj $[(CH_3)_4N]_2[MoO_2(NCS)_4]$ (slika 5.1.) otapanjem amonijeva heptamolibdata u kiselom mediju uz dodatak tiocijanatnog i tetrametilamonijeva iona. Promotriti morfologiju nastalog produkta te izračunati iskorištenje kemijske reakcije.



Slika 5.1. Produkt $[(CH_3)_4N]_2[MoO_2(NCS)_4]$

Pribor:

čaša (100 cm^3), stakleni štapić, menzura (25 cm^3), Büchnerov lijevak, kapalica, boca za odsisavanje

Kemikalije:

- amonijev tiocijanat, NH_4NCS
- tetrametilamonijev klorid, $(CH_3)_4NCl$
- konc. *p.a*. HCl
- amonijev heptamolibdat tetrahidrat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$
- tiocijanska kiselina, HSCN – unaprijed priređena ionskom izmjenom i poznate koncentracije

Postupak:

1. U čašu dodajte 20 cm^3 deionizirane vode.
2. Oprezno dodajte 1,8 cm^3 klorovodične kiseline u vodu.

– *Zabilježite promjene u otopini nakon dodavanja kiseline.*

3. U pripremljenu otopinu dodajte 0,75 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ i miješajte dok se ne otopi.

– *Zabilježite boju i prozirnost otopine nakon otapanja soli.*

4. U istu smjesu dodajte redom:

– 1,80 g NH_4NCS
– 0,93 g $(CH_3)_4NCl$
– 2,2 cm^3 deionizirane vode.
– *Zabilježite promjene u boji, teksturi i prozirnosti otopine nakon svakog dodatka.*

5. Dobivenu smjesu lagano promiješajte staklenim štapićem.
6. Pogledajte produkt pod svjetlosnim mikroskopom.

– *Zabilježite oblik, veličinu i boju kristala.*

7. Filtrirajte produkt pod sniženim tlakom, isperite tiocijanskom kiselinom i ostavite da se potpuno osuši na zraku u predviđenom laboratorijskom prostoru.

– *Zabilježite promjene u boji i teksturi nakon ispiranja.*

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

Fotografija produkta snimljena svjetlosnim mikroskopom:

ZAKLJUČAK:

5.3. Analiza vježbe

1. Zašto se produkt mora sušiti i čuvati zaštićen od svjetlosti? (Pojasnite svoj odgovor.)

2. Zašto se u reakcijsku smjesu dodaje koncentrirana HCl? Koja je njezina uloga?

3. Koji su čimbenici odgovorni za stabilnost Mo(VI) kompleksa s tiocijanatom kao ligandom?

6. Vježba: Živin(II) tetrakis(tiocijanato-κN)kobaltat(II), $Hg[Co(NCS)_4]$

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

Uvod

Živin(II) tetrakis(tiocijanato-κN)kobaltat(II) primjer je koordinacijskog spoja prijelaznih metala u kojem ambidentatni ligand tiocijanat (SCN^-) sudjeluje u izgradnji stabilne kompleksne strukture. U tom spoju ion kobalta(II) koordiniran je s četiri tiocijanatna liganda preko atoma dušika (tiocijanato-κN) čime nastaje tetraedarski kompleksni anion $[Co(NCS)_4]^{2-}$, a živin(II) ion koordinira tiocijanat putem S-atoma. Spoj je primjer u kojem vrijedi HSAB načelo. Kobalt kao srednje tvrda kiselina veže tiocijanat putem N-atoma (srednje tvrda baza), dok živa kao meka kiselina veže tiocijanat putem S-atoma (meka baza). Tiocijanat se ponaša kao ambidentantan ligand.

Koordinacijski spojevi toga tipa imaju važnu ulogu u istraživanjima strukture i svojstava metalnih kompleksa jer geometrija koordinacijskog centra i način vezanja liganada izravno utječu na elektronsku strukturu, boju, magnetska svojstva i stabilnost spoja. U kompleksu $Hg[Co(NCS)_4]$ tiocijanatni ligand omogućuje formiranje dobro definirane koordinacijske sfere kobalta(II) što taj spoj čini prikladnim modelom za proučavanje utjecaja liganada na svojstva prijelaznih metala.

Sinteza $Hg[Co(NCS)_4]$ u laboratorijskim uvjetima provodi se reakcijom izvora kobalta(II) i tiocijanatnih iona u otopini, uz dodatak spoja živina(II), pri čemu dolazi do taloženja slabo topljivog kompleksa.

$$CoSO_4 \cdot 7H_2O_{(aq)} + 4NH_4SCN_{(aq)} + HgCl_{2(aq)} \longrightarrow$$

$$Hg[Co(NCS)_4]_{(s)} + (NH_4)_2SO_{4(aq)} + 2NH_4Cl_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$$

Iako $Hg[Co(NCS)_4]$ nema izravnu primjenu u svakodnevnom životu zbog toksičnosti živina(II) kationa, spoj ima važnu znanstvenu i nastavnu vrijednost. Njegova karakteristična boja i slaba topljivost u vodi omogućuju jednostavnu vizualnu identifikaciju i učinkovitu demonstraciju taložnih reakcija u laboratorijskoj nastavi. Osim toga, strukturno slični tiocijanatni kompleksi s manje toksičnim metalima, poput cinka, kadmija, nikla ili bakra, nalaze širu primjenu u materijalnoj kemiji, kristalografiji i istraživanjima magnetskih i optičkih svojstava koordinacijskih spojeva.

6.1. Priprema za vježbu

1. Koji je najčešći koordinacijski broj kationa kobalta(II) u kompleksnim spojevima i koja se geometrija pritom najčešće ostvaruje? Objasnite kemijske čimbenike koji utječu na takvu koordinaciju te navedite primjere kompleksa.

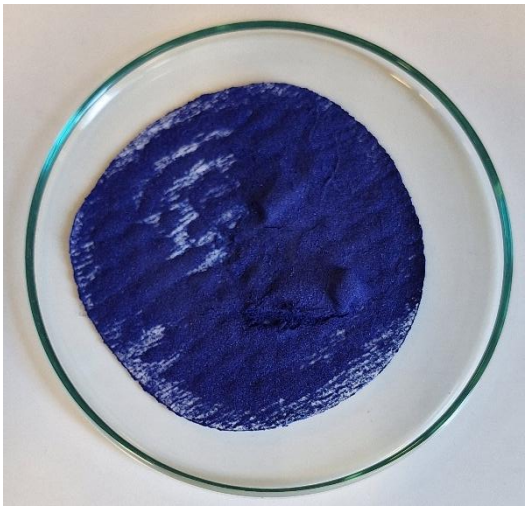
2. Zašto se upotrebljava vruća voda za otapanje reaktanata u sintezi kompleksa $Hg[Co(NCS)_4]$?

3. Koja su najčešća oksidacijska stanja Hg i Co? Napišite elektronske konfiguracije preko plemenitog plina.

6.2. Sinteza $Hg[Co(NCS)_4]$

Zadatak vježbe:

Sintetizirati kompleksni spoj $Hg[Co(NCS)_4]$ (slika 6.1.) reakcijom otopine kobaltova(II) sulfata i amonijeva tiocijanata s otopinom živina(II) klorida u vrućoj vodi uz naknadno hlađenje i nastanak produkta. Promotriti morfologiju nastalog produkta te izračunati iskorištenje kemijske reakcije.



Slika 6.1. Produkt $Hg[Co(NCS)_4]$

Pribor:

čaša (50 cm^3), Büchnerov lijevak, stakleni štapić, boca za odsisavanje

Kemikalije:

- kobaltov(II) sulfat heptahidrat, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$
- amonijev tiocijanat, NH_4SCN
- živin(II) klorid, $HgCl_2$

Postupak:

1. U čašu dodajte 2,5 cm^3 vruće deionizirane vode i u njoj otopite 1,40 g kobaltova(II) sulfata.
2. U istu otopinu dodajte 1,50 g amonijeva tiocijanata i miješajte dok se potpuno ne otopi.

– *Zabilježite promjene boje i prozirnosti te moguću pojavu taloga.*

3. U drugu čašu dodajte 15 cm^3 vruće deionizirane vode i u njoj otopite 1,35 g živina(II) klorida.

– *Zabilježite izgled otopine nakon otapanja živina(II) klorida.*

4. Pomiješajte obje otopine u jednu čašu.

– *Zabilježite promjene koje se događaju pri miješanju.*

5. Dobivenu smjesu zagrijavajte još 5 minuta.
6. Ostavite smjesu da miruje 30 minuta na sobnoj temperaturi.

– *Zabilježite izgled produkta nakon mirovanja.*

7. Promotrite nastali produkt pod svjetlosnim mikroskopom.

– *Zabilježite oblik, veličinu i boju kristala.*

8. Filtrirajte produkt pod sniženim tlakom, isperite ga s pomoću 15 cm^3 deionizirane vode i ostavite da se potpuno osuši na zraku u predviđenom laboratorijskom prostoru.

– *Zabilježite promjene u boji i teksturi nakon ispiranja.*

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

Fotografija produkta snimljena svjetlosnim mikroskopom:

ZAKLJUČAK:

6.3. Analiza vježbe

1. Zašto je važno dobro isprati produkt i osušiti ga na zraku?

2. Koje je boje dobiveni kompleks? Pojasnite što može uzrokovati nastanak boje u kompleksu. (Prisjetite se *d-d* prijelaza.)

3. Je li prikladno upotrebljavati vodu iz slavine za ispiranje kompleksa $Hg[Co(NCS)_4]$ umjesto deionizirane vode? Obrazložite svoj odgovor s obzirom na kemijsku stabilnost kompleksa i moguće utjecaje nečistoća iz vode.

7. Vježba: Heksaamminniklov(II) klorid, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

Uvod

Heksaamminniklov(II) klorid primjer je oktaedarskog aminskog kompleksa prijelaznog metala u kojem središnji ion nikla(II) koordinira šest molekula amonijaka. Taj spoj pripada skupini oktaedarskih kompleksa, a geometrija koordinacijskog centra određena je pravilnim rasporedom liganada u vrhove oktaedra. Kloridni ioni služe kao protuioni i neutraliziraju naboj kompleksnog kationa $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, ne sudjelujući pritom u unutarnjoj koordinacijskoj sferi.

Nikal(II) je prijelazni metal iz 3d-bloka, s elektronskom konfiguracijom $3d^8$, karakteriziran sposobnošću formiranja stabilnih kompleksa s okso-, aminskim i halogenidnim ligandima. Njegovi ioni lako tvore koordinacijske spojeve, a svojstva kompleksa ovise o broju i prirodi liganada. U heksaamin-kompleksu šest neutralnih molekula NH_3 koordinirano je na metal preko atoma dušika. Amonijak je neutralni σ-donorski ligand koji stabilizira metalni ion kroz koordinacijsku vezu, a istovremeno omogućuje izmjenu liganada u reakcijama što čini te spojeve pogodnima za proučavanje reakcija izmjene u koordinacijskoj kemiji.

Sinteza $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ se provodi u vodenoj otopini pri čemu je postojan hidratizirani ion Ni(II). Dodavanjem amonijaka dolazi do zamjene molekula vode u koordinacijskoj sferi molekulama amonijaka pri čemu nastaje navedeni kompleks:

$$NiCl_2{\cdot}6H_2O_{(aq)} + 6NH_{3(aq)} \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_{2(s)} + 6H_2O_{(l)}$$

Heksaaminnikal(II) kation u vodenoj je otopini relativno stabilan, osobito u prisutnosti suviška amonijaka koji suzbija disocijaciju liganada. Međutim, kompleks je izrazito osjetljiv na zakiseljavanje medija. U kiselom okruženju dolazi do protonacije aminskih liganada pri čemu nastaju amonijevi ioni (NH_4^+) što uzrokuje raspad kompleksa. Oslobođena koordinacijska mjesta na središnjem metalnom ionu zauzimaju molekule vode čime dolazi do supstitucije liganada i stvaranja stabilnijeg heksaakvanikal(II) kationa, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, što je popraćeno karakterističnom promjenom boje otopine iz plavoljubičaste u zelenu.

Pri mirovanju na zraku $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ može polako reagirati s CO_2 i vlagom što dovodi do formiranja $Ni(OH)_2$ ili drugih hidroksidnih i karbonatnih soli nikla. Takve promjene prate promjenu boje kristala i smanjenje stabilnosti spoja što naglašava važnost skladištenja u suhoj i zaštićenoj atmosferi.

Strukturno slični heksaamin-kompleksi drugih metala, poput $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ ili $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, pokazuju slična koordinacijska svojstva. Ti spojevi služe kao primjeri aminskih kompleksa prijelaznih metala i omogućuju proučavanje utjecaja liganada na geometriju, elektronska svojstva i stabilnost koordinacijskih spojeva.

7.1. Priprema za vježbu

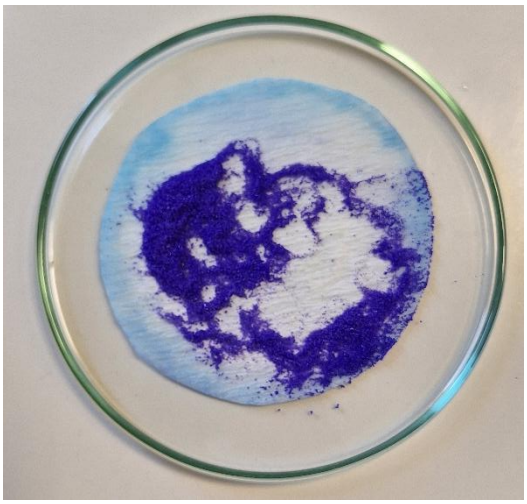
1. Napišite elektronske konfiguracije za Ni(0) i Ni(II) preko plemenitog plina.

2. Pojasnite ovu rečenicu: „U kemiji nikla(II) susrećemo se s koordinacijom 4 i 6, s tim da su najbrojniji oktaedarski i kvadratni kompleksi“.

3. Objasnite razliku između paramagnetnih i dijamagnetnih kompleksnih spojeva na primjeru kationa nikla(II). Kako elektronska konfiguracija i prisutnost nesparenih elektrona utječu na magnetska svojstva kompleksa?

7.2. Sinteza $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

Zadatak vježbe:
Sintetizirati kompleksni spoj $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ (slika 7.1.) dodavanjem koncentrirane otopine amonijaka u otopinu niklova(II) klorida uz zagrijavanje i miješanje. Promotriti morfologiju nastalog produkta te izračunati iskorištenje kemijske reakcije.



Slika 7.1. Produkt $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

Pribor:

čaša (50 cm^3), menzura (5 cm^3), boca za odsisavanje, Büchnerov lijevak, kapalica, stakleni štapić, vodena kupelj

Kemikalije:

- niklov(II) klorid heksahidrat, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$
- konc. *p.a*. NH_3
- aceton, $(CH_3)_2CO$

Postupak:

Mjere opreza:

Reakcija se izvodi u digestoru!

1. U čašu dodajte 4,00 g niklova(II) klorida i 5 cm^3 deionizirane vode.

– *Zabilježite izgled otopine nakon otapanja soli.*

2. Otopinu zagrijte, zatim oprezno i polagano dodajte 12 cm^3 amonijaka uz stalno miješanje.

– *Zabilježite promjene boje i prozirnosti te moguću pojavu taloga.*

3. Dobivenu otopinu ostavite da miruje na sobnoj temperaturi 20 minuta.
4. Promotrite nastali produkt pod svjetlosnim mikroskopom.

– *Zabilježite oblik, veličinu i boju kristala.*

5. Filtrirajte produkt pod sniženim tlakom, isperite ga s najviše 5 cm^3 amonijaka, zatim acetonom te ostavite da se potpuno osuši na zraku u predviđenom laboratorijskom prostoru.

– *Zabilježite promjene u boji i teksturi nakon svakog ispiranja.*

6. Filtrirani produkt odmah prebacite u epruvetu za uzorke i zatvorite čepom ili parafinskim filmom.

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

Fotografija produkta snimljena svjetlosnim mikroskopom:

ZAKLJUČAK:

7.3. Analiza vježbe

1. Kako se može potvrditi da je produkt zaista $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$?

2. Zašto se amonijak mora dodavati polagano i uz miješanje?

3. Zašto se reakcija izvodi u digestoru i koje su moguće opasnosti?

4. Zašto kompleks $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ ima karakterističnu svijetlo plavu do ljubičastu boju, dok je hidratizirani $[Ni(H_2O)_6]Cl_2 \cdot H_2O$ zelen? Objasnite.

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

7.4. Ispitivanje kompleksa

Zadatak pokusa:

Ispitajte svojstva kompleksa $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ provođenjem reakcija s jakim kiselinama, lužinama i specifičnim reagensima. Opišite i obrazložite opažene promjene.

NAPOMENA: obvezno sačuvati minimalno 0,5 g otopine za vježbe 7.5 i 7.6.

Pribor:

stalak za epruvete, epruvete, kapalica, gumeni čepovi za epruvete, špatula

Kemikalije:

- natrijeva lužina, $c(NaOH) = 2$ mol dm^{-3}
- klorovodična kiselina, $c(HCl) = 2$ mol dm^{-3}
- klorovodična kiselina, $c(HCl) = 6$ mol dm^{-3}
- alkoholna otopina dimetilglioksima, $w(C_4H_8O_2N_2) = 1$ %

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

Pokus 1.

1. Na vrh špatule uzmite pripravljeni kompleks $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ i otopite ga u 10 cm^3 deionizirane vode u epruveti.

– *Zabilježite boju i prozirnost otopine nakon otapanja kompleksa.*

2. U pripremljenu otopinu dodajte 3 – 4 kapi otopine NaOH te dobro promiješajte.

– *Zabilježite promjene.*

3. Dobivenu smjesu razdijelite u dvije epruvete u približno jednakim volumenima.
4. U prvu epruvetu dodajte otopinu HCl (c(HCl) = 2 mol dm^{-3}).

– *Zabilježite promjene nakon dodavanja kiseline.*

5. U drugu epruvetu dodajte otopinu NaOH.

– *Zabilježite promjene nakon dodavanja lužine.*

Pokus 2.

1. Na vrh špatule uzmite pripravljeni kompleks $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ i presipajte ga u epruvetu.
2. Dodajte nekoliko kapi otopine HCl (c(HCl) = 6 mol dm^{-3}) u epruvetu s kompleksom.

- *Zabilježite promjene u boji, prozirnosti i moguću reakciju nakon dodavanja kiseline.*

3. Dodajte nekoliko kapi otopine dimetilglioksima.

– *Zabilježite promjene.*

4. Dodajte kap po kap otopine NaOH, uz lagano miješanje.

– *Zabilježite promjene.*

Opažanja:

Skica aparature:	Slika aparature:

ZAKLJUČAK:

7.5. Analiza amonijaka u kompleksu $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

Zadatak vježbe:

Odrediti maseni udio amonijaka u kompleksu $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$.

Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (100 cm^3), bireta, menzura (15 cm^3)

Kemikalije:

- standardizirana otopina klorovodične kiseline, c(HCl) = 0,5000 mol dm^{-3}
- standardizirana otopina natrijeve lužine, c(NaOH) = 0,5000 mol dm^{-3}
- indikator metilcrveno

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

1. Na analitičkoj vagi izvažite 0,25 g kompleksa $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$.
2. Uzorak presipajte u Erlenmeyerovu tikvicu i dodajte 15 cm^3 standardizirane otopine HCl.

– *Zabilježite promjene u boji i prozirnosti nakon dodavanja kiseline.*

3. Dobivenu otopinu titrirajte standardiziranom otopinom NaOH uz metilcrveno kao indikator, sve dok ne dođe do promjene boje.

– *Zabilježite promjenu boje i volumen utrošene otopine NaOH.*

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

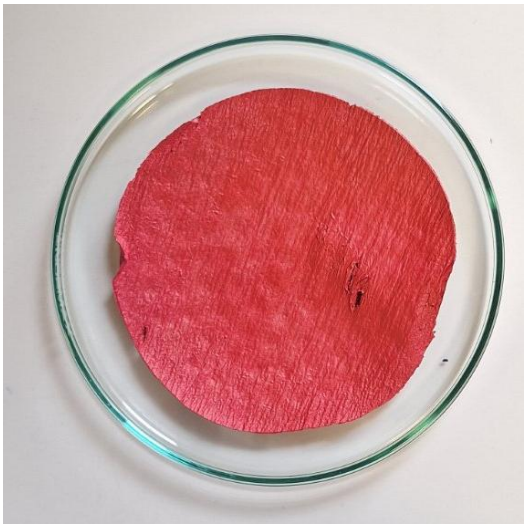
Iskorištenje kemijske reakcije:

ZAKLJUČAK:

7.6. Analiza nikla u kompleksu $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

Zadatak vježbe:

Odrediti maseni udio nikla u kompleksu $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ (slika 7.2.) taloženjem s dimetilglioksimom.



Slika 7.2. Produkt $[Ni(C_4H_7O_2N_2)_2]$

Pribor:

čaša (400 cm^3), kapalica, boca za odsisavanje, Büchnerov lijevak, stakleni štapić, termometar, menzura (25 cm^3), graduirana pipeta (25 cm^3)

Kemikalije:

- klorovodična kiselina, $c(HCl) = 6$ mol dm^{-3}
- alkoholna otopina dimetilglioksima, $w(C_4H_8O_2N_2) = 1$ %
- vodena otopina srebrova nitrata, $c(AgNO_3) = 0{,}1$ mol dm^{-3}
- vodena otopina amonijaka, $c(NH_3) = 2$ mol dm^{-3}

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

1. Na vagi izvažite 0,30 g uzorka kompleksa.
2. Presipajte uzorak u čašu.
3. Dodajte 5 cm^3 otopine HCl kako biste otopili uzorak.

– *Zabilježite promjene tijekom otapanja.*

4. Razrijedite otopinu deioniziranom vodom do ukupnog volumena od 200 cm^3.
5. Zagrijte otopinu na vodenoj kupelji do temperature 75 °C.

– *Zabilježite vrijeme zagrijavanja i moguće promjene u otopini.*

6. Polagano dodajte 35 cm^3 alkoholne otopine dimetilglioksima.

– *Promatrajte i bilježite promjene.*

7. Dodajte 20 cm^3 vodene otopine amonijaka.

– *Promatrajte i bilježite promjene.*

8. Smjesu zagrijavajte na vodenoj kupelji oko 25 minuta, uz povremeno miješanje.
9. Ostavite da se talog slegne. Dodajte nekoliko kapi alkoholne otopine dimetilglioksima kako biste provjerili potpunost taloženja.

– *Ako se pojavi dodatan talog, zabilježite to.*

10. Nakon 30 minuta mirovanja pri sobnoj temperaturi filtrirajte talog pod sniženim tlakom.
11. Isperite talog hladnom vodom sve dok reakcija na kloridne ione ne bude negativna.

– *Provjeru provedite dodavanjem otopine srebrova nitrata u filtrat – zabilježite prisutnost ili odsutnost taloga (AgCl).*

12. Osušite dobiveni talog u sušioniku na temperaturi 100 °C.

– *Nakon sušenja zabilježite masu, boju i izgled konačnog produkta.*

Opažanja:

Skica aparature:	Slika aparature:

Iskorištenje kemijske reakcije:

ZAKLJUČAK:

8. Vježba: Heksaamminkobaltov(III) nitrat, $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

Uvod

Heksaamminkobaltov(III) nitrat predstavlja primjer oktaedarskog ammin-kompleksa prijelaznog metala u kojem je središnji ion kobalta(III) koordiniran sa šest molekula amonijaka. Kompleks pripada skupini oktaedarskih spojeva pri čemu nitrati služe kao protuioni koji neutraliziraju ukupan naboj kompleksnog kationa $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, a ne sudjeluju u koordinaciji.

Kobalt(III) je prijelazni metal s elektronskom konfiguracijom $3d^6$, poznat po stvaranju stabilnih okso-, halogenidnih i ammin kompleksa. Visoki oksidacijski broj (+3) čini njegovu interakciju s ligandom snažnom zbog čega su heksaamminski kompleksi termodinamički stabilni i kinetički otporni na razgradnju. U kompleksu je šest neutralnih molekula NH_3 koordinirano na metal preko atoma dušika, tvoreći snažnu σ-vezu koja stabilizira kation i ograničava spontanu izmjenu liganada.

Sinteza $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ provodi se oksidacijom kobalt(II) soli u prisutnosti amonijaka i nitrata pri čemu nastaje stabilan $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ kation koji se izolira u obliku nitrata. Jednadžba sinteze u pojednostavljenom obliku glasi:

$$4Co(NO_3)_{2(s)} + 20NH_{3(aq)} + O_{2(g)} + 4NH_4NO_{3(s)} \longrightarrow 4[Co(NH_3)_6](NO_3)_{3(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

Ta jednadžba ilustrira temeljne procese u sintezi: oksidaciju Co^{2+} u Co^{3+}, koordinaciju liganada NH_3 te ulogu nitrata u stabilizaciji kompleksa.

U sintezi se upotrebljava aktivni ugljen koji uklanja neželjene organske ili ionske nečistoće iz otopine i katalizira oksidaciju kobalta(II) do kobalta(III). Velika aktivna površina i sposobnost adsorpcije aktivnog ugljena omogućuju učinkovitije pročišćavanje otopine, manje nusprodukata i olakšanu kristalizaciju kompleksa.

Nakon formiranja kompleksa otopina se dodatno zakiseljuje koncentriranom dušičnom kiselinom. Zakiseljavanje neutralizira višak slobodnog NH_3 i stabilizira kation $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, sprječava razgradnju i omogućava kristalizaciju. Bez zakiseljavanja otopina bi bila blago lužnata zbog viška amonijaka što može dovesti do taloženja kobaltovih hidroksida i smanjenja prinosa.

Iako neki kobaltovi kompleksi, poput vitamina B_{12} (kobalamina), imaju biološku funkciju, heksaamminkobaltov(III) nitrat nije biološki aktivan i nije namijenjen upotrebi u medicini i prehrani. Njegova je primjena uglavnom istraživačka i laboratorijska, osobito za proučavanje koordinacijske kemije, oksidacijskih procesa i kristalizacije kompleksa prijelaznih metala.

8.1. Priprema za vježbu

1. Zašto se upotrebljava amonijak (NH_3) u sintezi te koja je njegova uloga u koordinacijskom spoju?

2. Koja je elektronska konfiguracija atoma kobalta (Co) i kako se mijenja pri prelasku u Co^{2+} i Co^{3+} ionska stanja?

3. Zašto je poželjno dodatno usitniti aktivni ugljen?

8.2. Sinteza $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$

Zadatak vježbe:

Sintetizirati kompleksni spoj $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ (slika 8.1.) oksidacijom kobaltova(II) nitrata u prisutnosti amonijaka, amonijeva nitrata i aktivnog ugljena uz protok zraka. Promotriti morfologiju nastalog produkta te izračunati iskorištenje kemijske reakcije.



Slika 8.1. Produkt $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$

Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (100 cm^3), epruveta za odsisavanje, boca za odsisavanje, Büchnerov lijevak, stakleni štapić, satno staklo, menzura (25 cm^3), čaša (100 cm^3), lijevak za filtriranje

Kemikalije:

- kobaltov(II) nitrat heksahidrat, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- amonijev nitrat, NH_4NO_3
- aktivni ugljen
- konc. *p.a.* NH_3 (5 cm^3)
- konc. *p.a.* HNO_3
- univerzalni indikatorski papir
- *w*(etanol) = 96 %

Postupak:

NAPOMENA: pogledati sliku aparature (slika 8.2.).

1. U epruvetu za odsisavanje dodajte 1,85 g kobaltova(II) nitrata i 10 cm^3 deionizirane vode.
2. Polagano dodajte 2,00 g amonijeva nitrata, 2 – 3 žlice fino usitnjenog aktivnog ugljena i 5 cm^3 otopine amonijaka.

– *Promiješajte smjesu staklenim štapićem i zabilježite opažene promjene.*

3. Začepite epruvetu čepom kroz koji je provučena staklena cijev skoro do dna.
4. Spojite epruvetu na sustav za filtriranje pod sniženim tlakom. Uključite sustav te propuštajte zrak kroz smjesu 1 sat.

5. Dobivenu smjesu profiltrirajte.

– *Zabilježite izgled taloga i filtrata.*

6. Dobiveni talog otopite u 35 cm^3 vruće deionizirane vode.

– *Promatrajte otapanje – brzinu, boju otopine i moguće ostatke.*

7. Priredite aparaturu za vruću filtraciju i profiltrirajte smjesu.

– *Zabilježite izgled filtrata i moguće neotopljene čestice.*

8. U filtrat dodajte 8 cm^3 dušične kiseline (pH reakcije provjerite univerzalnim indikatorskim papirom).

– *Zabilježite uočene promjene.*

9. Ostavite smjesu da miruje 30 minuta pri sobnoj temperaturi.
10. Nakon mirovanja promotrite nastali produkt pod svjetlosnim mikroskopom.

– *Zabilježite oblik, boju i izgled kristala.*

11. Filtrirajte produkt pod sniženim tlakom, isperite malim volumenom ohlađene deionizirane vode i etanolom te ostavite da se potpuno osuši na zraku u predviđenom laboratorijskom prostoru.



Slika 8.2. Aparatura za izvođenje sinteze kompleksa $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

Fotografija produkta snimljena svjetlosnim mikroskopom:

ZAKLJUČAK:

8.3. Analiza vježbe

1. Što uzrokuje promjenu boje iz ružičaste u narančastožutu tijekom eksperimenta i kako tu promjenu možemo interpretirati u kontekstu kemijske reakcije?

2. Objasnite funkciju aktivnog ugljena u reakcijskoj smjesi te način na koji propuštanje zraka kroz sustav potiče oksidaciju.

3. Usporedite magnetska svojstva kompleksa kobalta u oksidacijskim stanjima +2 i +3. Koji čimbenici utječu na njihovu paramagnetičnost ili dijamagnetičnost?

4. Kako se raspoređuju ligandi oko kobalta u kompleksu $[Co(NH_3)_6]^{3+}$?

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

8.4. Analiza amonijaka u kompleksu $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$

Zadatak vježbe:

Izračunajte maseni udio amonijaka u sintetiziranom kompleksu $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ na osnovi volumena otopine natrijeva hidroksida utrošenog za neutralizaciju preostale slobodne klorovodične kiseline u otopini.

Pribor:

aparatura za destilaciju amonijaka (okrugla tikvica za destilaciju (100 cm^3)), Erlenmeyerova tikvica (100 cm^3), menzura (25 cm^3), graduirana pipeta (25 cm^3), bireta

Kemikalije:

- standardizirana otopina klorovodične kiseline, c(HCl) = 0,5000 mol dm^{-3}
- standardizirana otopina natrijeve lužine, c(NaOH) = 0,5000 mol dm^{-3}
- alkoholna otopina indikatora metilcrveno
- vodena otopina natrijeve lužine, w(NaOH) = 10 %

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

1. Na vagi izvažite 0,700 g kompleksa.
2. Stavite uzorak u okruglu tikvicu od 100 cm^3 i dodajte 10 cm^3 NaOH (w = 10 %).

– *Promatrajte promjene u otopini.*

3. U Erlenmeyerovu tikvicu otpipetirajte 25 cm^3 standardizirane otopine HCl.
4. Složite aparaturu za destilaciju prema slici 8.3.

– *Provjerite spojeve, stabilnost aparature i pripremite grijanje i miješanje.*

5. Smjesu u okrugloj tikvici zagrijavajte na vodenoj kupelji do vrenja vode.

– *Zabilježite vrijeme zagrijavanja i pojavu mjehurića, pare ili promjene boje.*

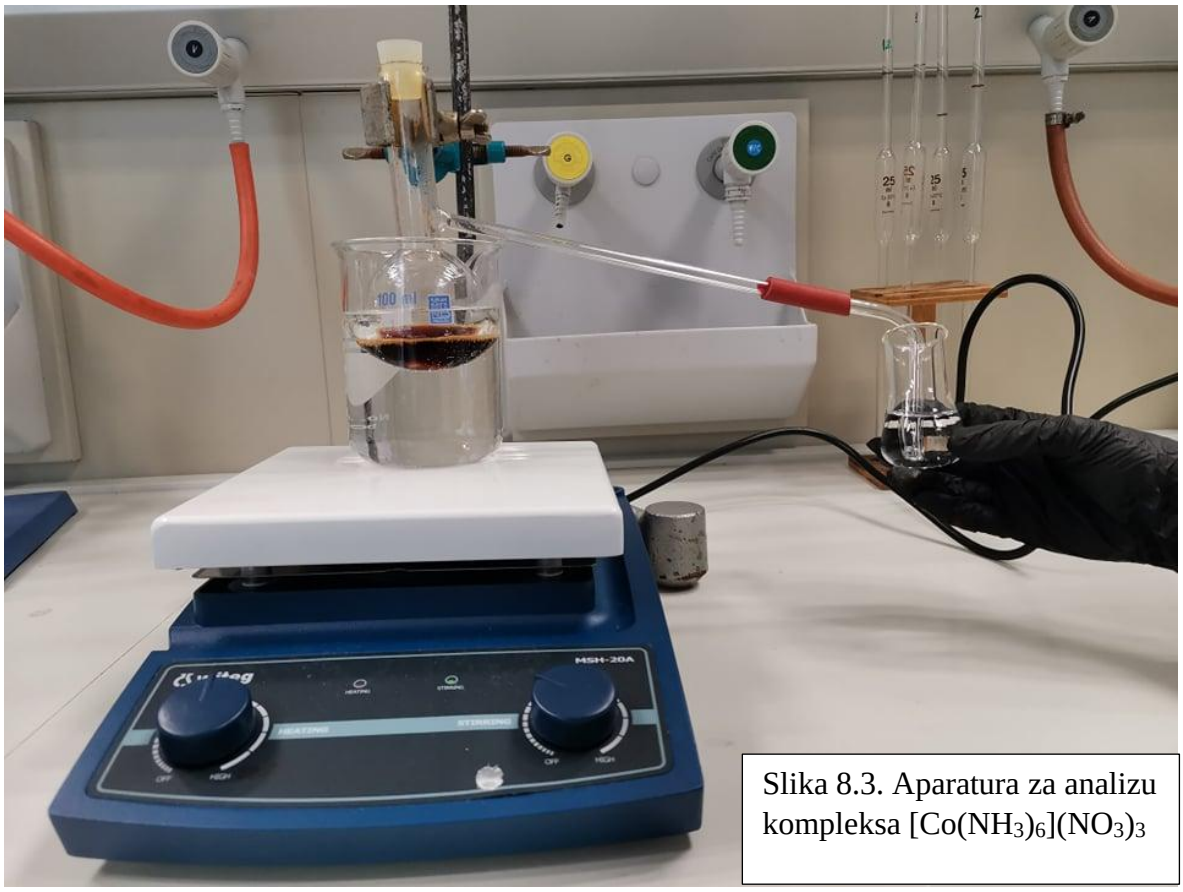
6. Tijekom zagrijavanja oslobođeni se amonijak destilira u pripremljeni predložak sa standardiziranom otopinom HCl.

– *Zabilježite moguće promjene.*

7. Nakon završene destilacije otopinu u Erlenmeyerovoj tikvici titrirajte standardiziranom otopinom NaOH.
8. Dodajte metilcrveno kao indikator i pozorno pratite promjenu boje.
9. Titrirajte do promjene boje indikatora.

– *Zabilježite volumen utrošene NaOH, boju pri završetku titracije i sve opažene promjene.*

Ne bacajte sadržaj iz okrugle tikvice; koristit ćete se njime u analizi kobalta!



Slika 8.3. Aparatura za analizu kompleksa $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$

Opažanja:

Skica aparature:	Slika aparature:

Iskorištenje kemijske reakcije:

ZAKLJUČAK:

8.5. Analiza kobalta u kompleksu $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$

Zadatak vježbe:

Odrediti maseni udio kobalta u sintetiziranom kompleksu $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ jodometrijskom metodom na osnovi utrošenog volumena otopine natrijeva tiosulfata.

Pribor:

okrugla tikvica (100 cm^3) (iz prethodne vježbe), kapalica, Erlenmeyerova tikvica (250 cm^3), bireta

Kemikalije:

- standardizirana otopina natrijeva tiosulfata, $c(Na_2S_2O_3) = 0{,}1000$ mol dm^{-3}
- $V(\text{voda}) : V(\text{konc. } p.a. \text{ HCl}) = 1 : 1$
- kalijev jodid, KI
- vodena otopina škroba, $w(C_6H_{10}O_5)n = 1$ %

Izračun za pripravu otopina:

-

Postupak:

Mjere opreza:

Reakcija se izvodi u digestoru!

1. Sadržaj iz ohlađene okrugle tikvice pozorno prelijte u Erlenmeyerovu tikvicu.
2. Dodajte 1,00 g kalijeva jodida u Erlenmeyerovu tikvicu.

– *Zabilježite nastale promjene i pojasnite ih.*

3. Okruglu tikvicu iz koje ste prelili sadržaj isperite nekoliko puta malim količinama smjese vode i koncentrirane klorovodične kiseline u omjeru 1 : 1.

– *Upotrijebite minimalno 3 cm^3 vode i 3 cm^3 HCl po ispiranju. Isperite dok se sav sadržaj ne prenese u Erlenmeyerovu tikvicu.*

4. Dobro promiješajte sadržaj u Erlenmeyerovoj tikvici.

– *Zabilježite boju i izgled otopine.*

5. Dodajte nekoliko kapi škroba u otopinu.

– *Pojasnite zašto dodajete škrob.*

6. Titrirajte dobivenu otopinu standardiziranom otopinom natrijeva tiosulfata dok ne dođe do promjene boje.

– *Zabilježite promjene i odredite točku ekvivalencije.*

Opažanja:

Skica aparature:	Slika aparature:

Iskorištenje kemijske reakcije:

ZAKLJUČAK:

9. Vježba: Kalijev tris(oksalato)kromat(III) trihidrat, $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

Uvod

Kalijev tris(oksalato)kromat(III) trihidrat predstavlja stabilan koordinacijski spoj prijelaznog metala u kojem je središnji ion kroma(III) koordiniran polidentatnim ligandima. U tom kompleksu krom(III) veže tri oksalatna iona ($C_2O_4^{2-}$) pri čemu svaki oksalat djeluje kao bidentatni ligand i koordinira se preko dvaju atoma kisika na metalni centar. Time se ostvaruje koordinacijski broj šest te nastaje oktaedarska geometrija kompleksnog aniona $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, dok kalijevi ioni služe kao protuioni koji osiguravaju elektroneutralnost spoja.

Zbog kelatne prirode oksalatnih liganada u kompleksu se formiraju tri stabilna peteročlana kelatna prstena što rezultira krutom i dobro definiranom prostornom strukturom. Takav raspored liganada oko središnjeg atoma nema ravninu simetrije ni centar inverzije pa je kompleks kiralan. Posljedično, $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ postoji u dvama međusobno zrcalnim oblicima koji se ne mogu međusobno preklopiti, koji se označavaju kao *Δ* (delta) i *Λ* (lambda) izomeri i koji odgovaraju desno- i lijevo uvijenoj spiralnoj raspodjeli liganada oko metalnog kationa.

Kiralnost kompleksa očituje se u njegovoj optičkoj aktivnosti pri čemu pojedini enantiomeri zakreću ravninu polarizirane svjetlosti u suprotnim smjerovima. Važno je naglasiti da optička aktivnost ne proizlazi iz samih liganada jer oksalat nije kiralan, već isključivo iz prostornog rasporeda liganada oko metalnog iona. Zbog toga se taj spoj smatra klasičnim primjerom metalom inducirane kiralnosti u koordinacijskoj kemiji.

Krom(III) je prijelazni metal s elektronskom konfiguracijom $3d^3$, poznat po stvaranju kinetički inertnih i termodinamički stabilnih kompleksa, osobito s polidentatnim ligandima. Visoka stabilizacijska energija u oktaedarskom ligandnom polju uzrokuje sporu izmjenu liganada što omogućuje izolaciju i detaljno proučavanje strukture takvih spojeva. Kalijev tris(oksalato)kromat(III) trihidrat stoga ima važnu ulogu kao modelni sustav u istraživanju stereokemije, optičke aktivnosti i stabilnosti koordinacijskih spojeva prijelaznih metala.

Pojednostavljena jednadžba sinteze kalijeva tris(oksalato)kromata(III) trihidrata može se zapisati kao:

$$K_2Cr_2O_{7(s)} + 7H_2C_2O_{4(s)} + 2K_2C_2O_{4(s)} \longrightarrow 2K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O_{(s)} + 6CO_{2(g)} + 4H_2O_{(l)}$$

9.1. Priprema za vježbu

1. Koja je uloga oksalne kiseline u sintezi kompleksa $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$?

2. Zašto se reakcija provodi pri povišenoj temperaturi i zašto je potrebno dodatno zagrijavanje?

3. Kako izgleda elektronska konfiguracija kroma (Cr) u osnovnom stanju i zašto se ona razlikuje od one koju bismo očekivali prema prema Aufbauovu načelu popunjavanja orbitala?

9.2. Uvodni pokus za 9. vježbu

Zadatak pokusa:

Istražite redoks svojstva dikromatnih iona u kiselom mediju i promatrajte nastale promjene. Uočite nastanak produkata reakcije s reducensima poput disulfita i etanola. Opišite i obrazložite opažene promjene.

Pribor:

stalak s epruvetama, epruvete, kapalica, čaša (50 cm^3)

Kemikalije:

- kalijev dikromat, $K_2Cr_2O_7$, $c(K_2Cr_2O_7)$ = 0,5 mol dm^{-3}
- klorovodična kiselina, c(HCl) = 4 mol dm^{-3}
- kalijev disulfit, $K_2S_2O_5$, $c(K_2S_2O_5)$ = 0,5 mol dm^{-3}
- barijev nitrat, $Ba(NO_3)_2$, $c(Ba(NO_3)_2)$ = 0,5 mol dm^{-3}
- konc. *p.a*. H_2SO_4
- w(etanol) = 96 %

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

Pokus 1.

1. U epruvetu ulijte otopinu kalijeva dikromata, ne više od 3 cm^3.
2. U otopinu dodajte nekoliko kapi klorovodične kiseline.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

3. Dodajte nekoliko kapi otopine kalijeva disulfita.

– *Što se događa nakon dodatka kalijeva disulfita te kakav je on reagens u ovom koraku?*

Nakon što se reakcija stabilizira, dodajte nekoliko kapi vodene otopine barijeva nitrata.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

Pokus 2.

1. U čašu ulijte 4 cm^3 otopine kalijeva dikromata.
2. U otopinu, uz hlađenje, pozorno dodajte 2 cm^3 H_2SO_4.
3. Dobro promiješajte smjesu kako bi se kiselina ravnomjerno rasporedila.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

4. U smjesu zatim, uz stalno miješanje, dodajte 1 cm^3 etanola.

– *Što se događa nakon dodatka etanola te do kakvog tipa reakcije dolazi?*

Opažanja:

Skica aparature:	Slika aparature:

ZAKLJUČAK:

9.3. Sinteza $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Zadatak vježbe:

Sintetizirati kompleksni spoj $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ (slika 9.1.) reakcijom kalijeva dikromata s oksalnom kiselinom u kiselom mediju. Promotriti morfologiju nastalog produkta te izračunati iskorištenje kemijske reakcije.



Slika 9.1. Produkt $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (100 cm^3), menzura (25 cm^3), boca za odsisavanje (250 cm^3), Büchnerov lijevak, stakleni štapić

Kemikalije:

- kalijev dikromat, $K_2Cr_2O_7$
- oksalna kiselina dihidrat, $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$
- kalijev oksalat monohidrat, $K_2C_2O_4\cdot H_2O$
- w(etanol) = 96 %
- $V_{(voda)} : V_{(etanol)} = 1 : 1$

Postupak:

1. U Erlenmeyerovu tikvicu dodajte 3,00 g oksalne kiseline i zatim ulijte 7 cm^3 vruće vode. Miješajte dok se ne dobije bistra otopina.
2. U otopinu dodajte 1,00 g kalijeva dikromata u malim obrocima.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

3. Zagrijte otopinu do vrenja.
4. U vruću otopinu dodajte 1,20 g kalijeva oksalata i miješajte dok se potpuno ne otopi.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

5. Sadržaj ostavite da se ohladi na sobnu temperaturu.
6. Pozorno dodajte 2 – 3 cm^3 etanola u malim obrocima i nastavite s hlađenjem.

– *Što se događa nakon dodatka etanola?*

7. Promotrite dobiveni produkt pod svjetlosnim mikroskopom.

– *Obratite pozornost na oblik, boju i veličinu kristala.*

8. Filtrirajte produkt pod sniženim tlakom, isperite najprije smjesom etanola i vode u omjeru 1 : 1, a potom čistim etanolom te ostavite da se potpuno osuši na zraku u predviđenom laboratorijskom prostoru.

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

Fotografija produkta snimljena svjetlosnim mikroskopom:

ZAKLJUČAK:

9.4. Analiza vježbe

1. Što nam otkriva boja kompleksa $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ o njegovoj elektronskoj strukturi i koordinacijskom okruženju?

2. Zašto se koristi smjesa vode i etanola pri ispiranju produkta?

3. Zašto se kalijev dikromat dodaje u malim obrocima tijekom sinteze?

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

9.5. Analiza kroma u kompleksu $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Zadatak vježbe:

Odrediti maseni udio kroma u kompleksu $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ taloženjem kroma(III) kao hidroksida, njegovom oksidacijom u krom(VI) te naknadnom jodometrijskom titracijom oslobođenog joda standardnom otopinom natrijeva tiosulfata.

Pribor:

čaša (100 cm^3), Erlenmeyerove tikvice (250 cm^3), menzura (25 cm^3), lijevak, bireta

Kemikalije:

- kalijeva lužina, c(KOH) = 4 mol dm^{-3}
- konc. *p.a*. H_2SO_4
- kalijev bromat, $KBrO_3$
- amonijev sulfat, $(NH_4)_2SO_4$
- klorovodična kiselina, c(HCl) = 1 mol dm^{-3}
- kalijev jodid-škrobni papir
- konc. *p.a*. HCl
- kalijev jodid, KI
- standardizirana otopina natrijeva tiosulfata, $c(Na_2S_2O_3)$ = 0,1000 mol dm^{-3}

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

Mjere opreza:

Reakcija se izvodi u digestoru!

1. Na vagi izvažite 0,25 g uzorka kompleksa.
2. Prenesite uzorak u Erlenmeyerovu tikvicu i otopite ga u 20 cm^3 deionizirane vode.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

3. Dodajte 5 cm^3 otopine KOH.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

4. Zagrijavajte sadržaj tikvice do pojave taloga.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

5. Talog filtrirajte pod sniženim tlakom.

– *Zašto ne radite običnu filtraciju?*

Ne bacajte filtrat – trebat će vam za sljedeću vježbu.
Ostavite filtrat sa strane, označite ga i pohranite na sigurno mjesto.

6. Talog na filtar-papiru isperite sa 100 cm^3 vruće vode.

– *Pojasnite zašto ispirete talog.*

7. Talog s filtar-papirom prebacite u čašu.
8. U čašu dodajte 25 cm^3 deionizirane vode (tako da filtar-papir bude potpuno potopljen).
9. Nakon što se sav talog pomiješa s tekućinom, izvadite filtar-papir.
10. Oprezno dodajte 3 cm^3 koncentrirane sumporne kiseline.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

11. Lagano zagrijavajte sadržaj dok se sav talog ne otopi.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

12. Dodajte 1,50 g kalijeva bromata i zagrijavajte oko 15 minuta.

– *Zašto ste dodali kalijev bromat? Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

13. U otopinu dodajte prethodno pripremljenu vruću otopinu amonijeva sulfata (5,00 g u 10 cm^3 vode).
14. Nastavite zagrijavati otopinu 30 – 40 minuta, dok gotovo sav suvišak broma ne ispari.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

15. Dodajte 10 cm^3 HCl (1 mol dm^{-3}) i nastavite zagrijavanje.
16. Povremeno provjeravajte prisutnost broma s pomoću papira s kalijevim jodidom i škrobom – držite ga navlaženog iznad pare.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

17. Ohladite sadržaj na sobnu temperaturu.
18. Oprezno dodajte 10 cm^3 koncentrirane HCl i 1,00 g kalijeva jodida.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

19. Titrirajte standardnom otopinom natrijeva tiosulfata do promjene boje.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene (prisjetite se postupka titracije joda natrijevim tiosulfatom).*

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

ZAKLJUČAK:

9.6. Analiza oksalata u kompleksu $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Zadatak vježbe:

Odrediti maseni udio oksalata u kompleksu $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ titracijom standardnom otopinom kalijeva permanganata.

Pribor:

čaša (100 cm^3), Erlenmeyerova tikvica (250 cm^3), menzura (25 cm^3), lijevak, termometar, bireta

Kemikalije:

- sumporna kiselina, $c(H_2SO_4) = 4$ mol dm^{-3}
- standardizirana otopina kalijeva permanganata, $c(KMnO_4) = 0{,}0200$ mol dm^{-3}

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

1. U filtrat koji ste sačuvali iz vježbe 9.5 pozorno dodajte 50 cm^3 H_2SO_4.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

2. Dobivenu otopinu zagrijte do temperature od 60 °C.
3. Nakon zagrijavanja ostavite otopinu da se ohladi na sobnu temperaturu.
4. Titrirajte ohlađenu otopinu standardnom otopinom kalijeva permanganata.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

ZAKLJUČAK:

10. Vježba: Kalijev tris(oksalato)ferat(III) trihidrat, $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

Uvod

Kalijev tris(oksalato)ferat(III) trihidrat predstavlja koordinacijski spoj u kojem je središnji ion željeza(III) stabiliziran trima bidentatnim oksalatnim ligandima. U kompleksnom anionu $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ svaki oksalatni ion koordinira metalni centar preko dvaju kisikovih atoma čime se ostvaruje koordinacijski broj šest i uspostavlja oktaedarska geometrija. Kalijevi ioni djeluju kao protuioni, dok molekule kristalne vode sudjeluju u stabilizaciji kristalne rešetke putem vodikovih veza.

Kompleksi željeza(III) s oksalatnim ligandima odlikuju se izraženim kelatnim učinkom koji značajno povećava njihovu stabilnost u vodenim otopinama. Oksalat, kao π-donorski ligand, utječe na raspodjelu elektronske gustoće oko metalnog centra što se očituje u karakterističnoj boji kompleksa i njegovim spektroskopskim svojstvima. Za razliku od kinetički inertnijih kromovih kompleksa, kompleksi željeza(III) sličnog tipa pokazuju veću labilnost liganada što se očituje u osjetljivosti na promjene pH, svjetlosti i redoks-uvjeta.

Kompleks pokazuje i stereokemijsku složenost karakterističnu za tris-kelatne oktaedarske spojeve pri čemu prostorni raspored liganada može dovesti do pojave kiralnih izomera. Iako se optička aktivnost tog sustava rjeđe eksperimentalno iskorištava nego kod kromovih analoga, njegova struktura predstavlja važan primjer metalo-inducirane kiralnosti u koordinacijskoj kemiji.

Jednadžba sinteze može se prikazati u dvama stupnjevima pri čemu je prvi stupanj priprema željezova(II) oksalata iz amonijeva željezova(II) sulfata i oksalne kiseline, a drugi je stupanj kompleksiranje Fe^{3+} s oksalatnim ligandima i stvaranje kalijeva tris(oksalato)ferata(III) trihidrata. Oksidacija Fe^{2+} iona (iz prvog stupnja) u Fe^{3+} ion provodi se s pomoću vodikova peroksida:

1. $(NH_4)_2Fe(SO_4)_{2(s)} + H_2C_2O_{4(aq)} \rightarrow FeC_2O_4\cdot xH_2O_{(s)} + (NH_4)_2SO_{4(s)} + H_2SO_{4(aq)}$

2. $2Fe^{3+}_{(aq)} + 6C_2O_4{}^{2-}_{(aq)} + 6K^+_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \rightarrow 2K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O_{(s)}$

Posebna značajka oksalatnih kompleksa željeza(III) jest njihova fotokemijska aktivnost. Pri djelovanju svjetlosti može doći do djelomične redukcije Fe(III) u Fe(II) uz oksidaciju oksalatnog liganda što taj sustav čini prikladnim modelom za proučavanje fotokemijskih i redoks-procesa prijelaznih metala:

$$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}_{(aq)} \xrightarrow{h\nu} [Fe(C_2O_4)_2]^{2-}_{(aq)} + 2CO_{2(g)} + C_2O_4{}^{2-}_{(aq)}$$

10.1. Priprema za vježbu

1. Na koji način oksalatni ion može povezivati dva ili više metalnih iona u kompleksnim spojevima? Prikažite moguće načine premoštavanja i objasnite ih.

2. Koja je kemijska uloga vodikova peroksida u reakciji? Što bi se dogodilo kada bi se dodalo previše vodikova peroksida?

3. Napišite elektronsku konfiguraciju s pomoću dijagrama orbitala za Fe^{3+}.

10.2. Sinteza $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Zadatak vježbe:

Sintetizirati kompleksni spoj $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ (slika 10.1.) reakcijom amonijeva željezova(II) sulfata i oksalne kiseline uz oksidaciju vodikovim peroksidom i dodatak kalijeva oksalata. Promotriti morfologiju nastalog produkta te izračunati iskorištenje kemijske reakcije.



Slika 10.1. Produkt $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Pribor:

čaše (100 cm^3, 250 cm^3), menzura (25 cm^3), Büchnerov lijevak, termometar, boca za odsisavanje, stakleni štapić

Kemikalije:

- amonijev željezov(II) sulfat heksahidrat, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$
- sumporna kiselina, $c(H_2SO_4) = 2$ mol dm^{-3}
- vodena otopina oksalne kiseline dihidrata, $w(H_2C_2O_4\cdot 2H_2O) = 10$ %
- kalijev oksalat monohidrat, $K_2C_2O_4\cdot H_2O$
- w(etanol) = 96 %
- aceton, $(CH_3)_2CO$
- vodikov peroksid, $w(H_2O_2) = 30$ %
- $V_{(voda)} : V_{(etanol)} = 1 : 1$

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

1. U čašu dodajte 2,00 g amonijeva željezova(II) sulfata i otopite ga u 7 cm^3 vruće deionizirane vode zakiseljene s 0,35 cm^3 sumporne kiseline.
2. Miješajte dok se sol potpuno ne otopi.

– *Zabilježite izgled otopine.*

3. U otopinu dodajte 9,8 cm^3 otopine oksalne kiseline i pozorno zagrijavajte do vrenja.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

4. Uklonite otopinu iznad taloga dekantiranjem.
5. Na talog dodajte 7 cm^3 vruće deionizirane vode, dobro promiješajte i ponovno dekantirajte.

– *Zašto ponavljate postupak ispiranja? Što je talog po svojem kemijskom sastavu?*

6. Dobiveni talog dodajte u prethodno pripremljenu vruću otopinu kalijeva oksalata (1,30 g u 4,5 cm^3 vode).

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

7. U tako dobivenu suspenziju polako, kap po kap, dodajte 4 cm^3 vodikova peroksida. Tijekom dodavanja održavajte temperaturu smjese do 40 °C.
8. Nakon dodavanja vodikova peroksida smjesu zagrijte do vrenja.

– *Zašto dodatno zagrijavate reakcijsku smjesu?*

9. U vruću smjesu polagano dodajte 3,5 cm^3 otopine oksalne kiseline.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

10. Vruću otopinu profiltrirajte postupkom vruće filtracije.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

11. Filtrat ohladite na sobnu temperaturu.
12. U filtrat dodajte 5 cm^3 etanola.
13. Dobiveni produkt promotrite pod svjetlosnim mikroskopom.

– *Obratite pozornost na oblik, boju i veličinu kristala.*

14. Filtrirajte produkt pod sniženim tlakom, isperite kristale najprije smjesom etanola i vode u omjeru 1 : 1, potom čistim acetonom. Dobiveni produkt ostavite da se potpuno osuši na zraku u predviđenom laboratorijskom prostoru.

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

Fotografija produkta snimljena svjetlosnim mikroskopom:

ZAKLJUČAK:

10.3. Analiza vježbe

1. Zašto je talog najprije ispran smjesom vode i etanola, a zatim acetonom?

2. Nacrtajte strukturu kompleksnog aniona $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ u oksalatnom kompleksu željeza(III). Koji drugi metali mogu zauzeti mjesto željeza u takvom kompleksu?

3. Zašto se produkt čuva u mraku?

4. Mogu li se iz boje sintetiziranog kompleksa dobiti dodatne informacije o njegovoj strukturi, elektronskoj konfiguraciji i mogućim nečistoćama?

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

10.4. Analiza oksalata u kompleksu $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Zadatak vježbe:

Odrediti maseni udio oksalata u kompleksu $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ titracijom standardnom otopinom kalijeva permanganata.

Pribor:

čaša (100 cm^3), Erlenmeyerova tikvica (250 cm^3), menzura (25 cm^3), lijevak, termometar, bireta

Kemikalije:

- sumporna kiselina, $c(H_2SO_4) = 4$ mol dm^{-3}
- standardizirana otopina kalijeva permanganata, $c(KMnO_4) = 0{,}0200$ mol dm^{-3}

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

1. Na vagi izvažite 0,05 g uzorka kompleksa i pozorno dodajte 25 cm^3 H_2SO_4.
   – *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*
2. Dobivenu otopinu zagrijte do temperature od 60 °C.
3. Nakon zagrijavanja ostavite otopinu da se ohladi na sobnu temperaturu.
4. Titrirajte ohlađenu otopinu standardnom otopinom kalijeva permanganata.
   – *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

Opažanja:

Skica aparature:	Slika aparature:

Iskorištenje kemijske reakcije:

ZAKLJUČAK:

10.5. Analiza željeza u kompleksu $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Zadatak vježbe:

Odrediti maseni udio željeza u $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ na osnovi utrošenog volumena otopine kalijeva permanganata.

Pribor:

čaša (100 cm^3), dvije Erlenmeyerove tikvice (250 cm^3), menzura (25 cm^3), lijevak, bireta

Kemikalije:

- sumporna kiselina, $c(H_2SO_4) = 4$ mol dm^{-3}
- standardizirana otopina kalijeva permanganata, $c(KMnO_4) = 0{,}0200$ mol dm^{-3}
- elementarni cink u prahu, Zn

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

Mjere opreza:

Reakcija se izvodi u digestoru!

1. Na vagi izvažite 0,05 g uzorka kompleksa, prenesite ga u Erlenmeyerovu tikvicu i pozorno dodajte 25 cm^3 H_2SO_4.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

2. Dodajte 2,00 g cinka u prahu u otopinu.

– *Pojasnite zašto dodajete cink.*

3. Smjesu zagrijavajte na vodenoj kupelji pri 100 °C oko 25 minuta.
4. Nakon zagrijavanja ostavite otopinu da se ohladi na sobnu temperaturu.
5. Otopinu profiltrirajte u drugu Erlenmeyerovu tikvicu.

– *Što zaostaje na filtar-papiru?*

6. Preostali talog na filtar-papiru dobro isperite sumpornom kiselinom.

– *Zašto ispirete talog?*

7. Filtrat titrirajte standardnom otopinom kalijeva permanganata.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

ZAKLJUČAK:

11. Vježba: Kalijev tris(oksalato)aluminat(III) trihidrat, $K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

Uvod

Kalijev tris(oksalato)aluminat(III) trihidrat predstavlja primjer stabilnog kompleksnog spoja s polidentatnim ligandom u kojem središnji atom aluminija(III) koordinira tri bidentatna oksalatna iona ($C_2O_4^{2-}$). Svaki oksalatni ligand stvara dva koordinacijska mjesta kroz kisikove atome čime se ostvaruje ukupan koordinacijski broj šest i nastaje oktaedarska geometrija kompleksnog aniona $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$. Kalijevi ioni djeluju kao protuioni, neutralizirajući naboj kompleksa, dok molekule vode tvore stabilni trihidratni oblik spoja.

Taj kompleks, za razliku od kompleksa prijelaznih metala, ističe se zbog prisutnosti aluminija kao središnjeg iona. Aluminij(III) je postojan i elektroneutralan metalni ion s konfiguracijom $3s^2 3p^1$ koji zbog visoke gustoće naboja i malog radijusa tvori vrlo stabilne, kinetički inertne komplekse s polidentatnim ligandima. Njegova sklonost formiranju oktaedarskih kompleksa s kisikovim donorima čini aluminij idealnim za proučavanje stabilnosti i geometrije kelatnih spojeva.

Oksalatni ligandi u tom spoju omogućuju stvaranje triju peteročlanih kelatnih prstenova što rezultira izrazito stabilnom prostornom strukturom kompleksa. Kompleksi aluminija s oksalatom često se upotrebljavaju kao modelni spojevi u istraživanju metalom inducirane stabilnosti, oktaedarske koordinacije i učinaka kelacije na termodinamičku stabilnost iona s malim radijusom. Zbog svoje inertnosti i stabilnosti kalijev tris(oksalato)aluminat(III) trihidrat može se upotrebljavati i kao standardni spoj u laboratorijskim istraživanjima i analitičkim metodama, uključujući kalorimetriju i proučavanje ionskih interakcija u otopinama.

Hidratacija kompleksa doprinosi dodatnoj stabilnosti i omogućuje očuvanje kristalne strukture tijekom izolacije i skladištenja. Karakteristična boja kompleksa obično je bezbojna (tj. bijela) do blijedožuta što je u skladu s elektronskom konfiguracijom Al^{3+} i odsutnošću *d*–*d* prijelaza, za razliku od kompleksa prijelaznih metala.

Jednadžba sinteze kalijeva tris(oksalato)aluminata(III) trihidrata može se prikazati pojednostavljenom jednadžbom:

$$2Al_{(s)} + 6KOH_{(s)} + 3H_2C_2O_{4(aq)} + 6H_2O_{(l)} \rightarrow 2K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O_{(s)} + 3H_{2(g)}$$

11.1. Priprema za vježbu

1. Koju ulogu ima kalijev hidroksid u početnoj fazi sinteze kompleksa?

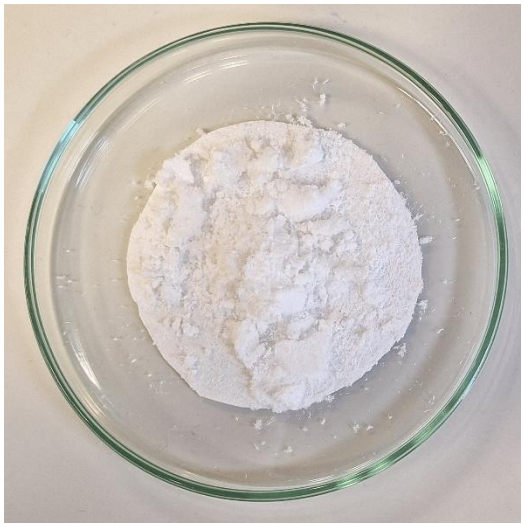
2. Zašto se upotrebljavaju aluminijske strugotine, a ne komad aluminija?

3. Opišite građu oksalatnog iona i njegovu ulogu u kompleksaciji.

11.2. Sinteza $K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Zadatak vježbe:

Sintetizirati kompleksni spoj $K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ (slika 11.1.) reakcijom aluminija s kalijevim hidroksidom uz zagrijavanje i dodatak oksalne kiseline. Promotriti morfologiju nastalog produkta te izračunati iskorištenje kemijske reakcije.



Slika 11.1. Produkt $K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Pribor:

okrugla tikvica (100 cm^3), Liebigovo hladilo, čaša (100 cm^3), Büchnerov lijevak, menzura (25 cm^3), lijevak, boca za odsisavanje, stakleni štapić, čaša (400 cm^3) za vodenu kupelj

Kemikalije:

- aluminij (strugotine), Al
- oksalna kiselina dihidrat, $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$
- *w*(etanol) = 96 %
- kalijev hidroksid, KOH

Postupak:

1. Otopite 1,20 g kalijeva hidroksida u 10 cm^3 deionizirane vode u okrugloj tikvici.
2. Dodajte 0,20 g aluminijskih strugotina u otopinu.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

3. Tikvicu s reakcijskom smjesom zagrijavajte na temperaturi vrenja uz povratno hladilo dok se aluminij ne otopi (slika 11.2.).
4. Ostatak aluminija koji nije reagirao uklonite filtriranjem.

– *Zašto nije sav aluminij izreagirao?*

5. U vrući filtrat polagano dodajte 2,80 g oksalne kiseline.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

6. Dobivenu otopinu ohladite na sobnu temperaturu.
7. U ohlađenu otopinu dodajte 10 cm^3 etanola u malim obrocima.
8. Hladite otopinu u ledu oko 30 minuta.

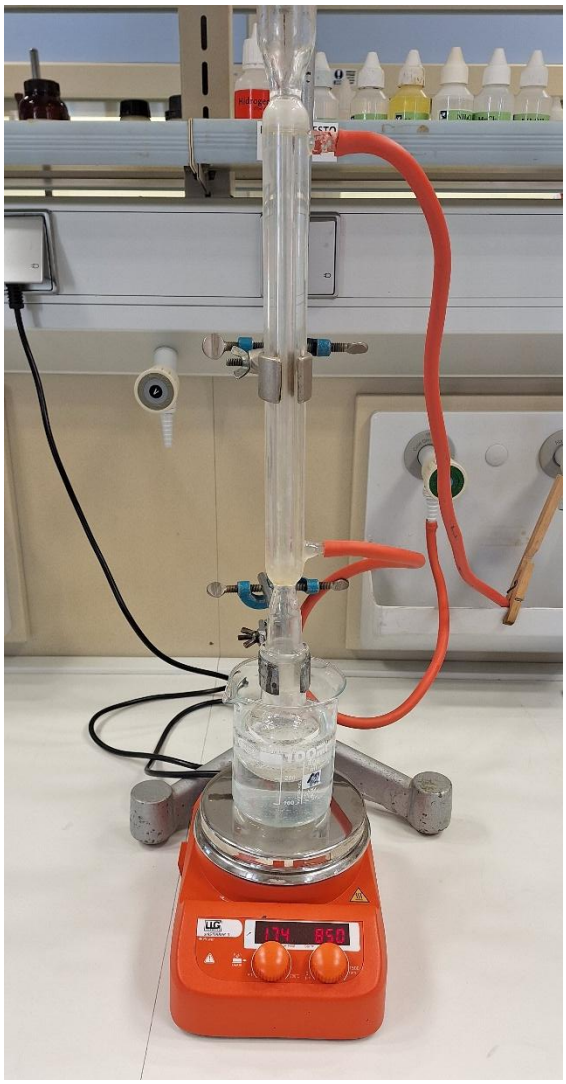
– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

9. Pogledajte dobiveni produkt pod svjetlosnim mikroskopom.

– *Promatrajte oblik, boju i veličinu kristala.*

10. Filtrirajte produkt pod sniženim tlakom, isperite etanolom i ostavite da se potpuno osuši na zraku u predviđenom laboratorijskom prostoru.

Opažanja:



Slika 11.2. Aparatura za izvođenje sinteze kompleksa $K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Skica aparature:	**Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

Fotografija produkta snimljena svjetlosnim mikroskopom:

ZAKLJUČAK:

11.3. Analiza vježbe

1. Zašto se tijekom dodavanja oksalne kiseline može pojaviti talog, a kasnije se opet otopi?

2. Zašto je dodatak etanola važan za kristalizaciju tog kompleksa?

3. Nacrtajte strukturu kompleksnog aniona $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ i objasnite njegove geometrijske značajke u pogledu koordinacije aluminijeva(III) iona.

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

11.4. Analiza aluminija u kompleksu $K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Zadatak vježbe:

Odrediti maseni udio aluminija u kompleksu $K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ kompleksometrijskom metodom s otopinom EDTA.

Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (100 cm^3), menzura (25 cm^3), graduirana pipeta (10 cm^3), lijevak, kapalica, bireta

Kemikalije:

- sumporna kiselina, $c(H_2SO_4) = 2$ mol dm^{-3}
- standardizirana otopina dinatrij dihidrogen(etilendiamintetraacetat) dihidrat, $c(Na_2H_2(EDTA)\cdot 2H_2O) = 0{,}0100$ mol dm^{-3}
- standardizirana otopina cinkova(II) sulfata, $c(ZnSO_4) = 0{,}0100$ mol dm^{-3}
- indikatori: eriokrom-T crnilo i univerzalni indikatorski papir
- vodena otopina amonijaka, $c(NH_3) = 1$ mol dm^{-3}

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

1. Na vagi izvažite 0,08 g uzorka.
2. Prenesite uzorak u Erlenmeyerovu tikvicu i otopite ga u 8 cm^3 vode.
3. Zakiselite otopinu dodatkom 0,5 cm^3 H_2SO_4.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

4. Zagrijte otopinu dok se sve ne otopi.
5. Izračunajte volumen otopine EDTA potreban za kompleksiranje aluminija iz 0,08 g uzorka.
6. Dodajte izračunani volumen otopine EDTA u ohlađenu otopinu, u malom suvišku (1 – 2 cm^3).
7. Prilagodite pH otopine na vrijednost između 7 i 8 dodavanjem otopine NH_3 uz indikator eriokrom-T crnilo.

– *Zašto je bitno prilagoditi pH vrijednost? Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

8. Suvišak otopine EDTA retitrirajte standardiziranom otopinom cinkova(II) sulfata.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

Opažanja:

Skica aparature:	Slika aparature:

Iskorištenje kemijske reakcije:

ZAKLJUČAK:

11.5. Analiza oksalata u kompleksu $K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$

Zadatak vježbe:

Odrediti maseni udio oksalata u $K_3[Al(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ titracijom standardnom otopinom kalijeva permanganata.

Pribor:

čaša (100 cm^3), Erlenmeyerova tikvica (250 cm^3), menzura (25 cm^3), lijevak, termometar, bireta

Kemikalije:

- sumporna kiselina, $c(H_2SO_4) = 4$ mol dm^{-3}
- standardizirana otopina kalijeva permanganata, $c(KMnO_4) = 0{,}0200$ mol dm^{-3}

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

1. Na vagi izvažite 0,05 g uzorka kompleksa i pozorno dodajte 25 cm^3 H_2SO_4.
   - *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*
2. Dobivenu otopinu zagrijte do temperature od 60 °C.
3. Nakon zagrijavanja ostavite otopinu da se ohladi na sobnu temperaturu.
4. Titrirajte ohlađenu otopinu standardnom otopinom kalijeva permanganata.
   - *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

ZAKLJUČAK:

12. Vježba: Kalijev bis(oksalato)kuprat(II) dihidrat, $K_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

Uvod

$K_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$ predstavlja koordinacijski spoj prijelaznog metala u kojem je središnji atom bakra(II) koordiniran dvama oksalatnim ligandima ($C_2O_4^{2-}$). Oksalatni ligandi u tom kompleksu djeluju kao bidentatni ligandi vežući se na metal preko dvaju atoma kisika i formirajući stabilne peteročlane kelatne prstene oko bakra. Takva koordinacija omogućuje tetraedarsku ili kvadratnu planarnu geometriju središnjeg metalnog iona, karakterističnu za Cu(II) komplekse s polidentatnim ligandima.

Kompleks je kristalni dihidrat pri čemu molekule vode sudjeluju u kristalnoj strukturi, stabilizirajući kristalnu građu vodikovim vezama. Kalijevi ioni (K^+) neutraliziraju negativni naboj kompleksnog aniona $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ i doprinose topljivosti spoja u vodi.

Jednadžba sinteze može se zapisati u dva stupnja. U prvom stupnju metalni bakar (Cu) reagira s koncentriranom HNO_3 pri čemu nastaje bakrov(II) nitrat i oslobađa se plinoviti NO_2. U drugom koraku nastali Cu^{2+} reagira s oksalatnim ionima u prisutnosti K^+ pri čemu nastaje kalijev bis(oksalato)kuprat(II) dihidrat:

$$1.\ 3Cu_{(s)} + 8HNO_{3(aq)} \longrightarrow 3Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2NO_{(g)} + 4H_2O_{(l)}$$

$$2.\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} + 2K^+_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow K_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O_{(s)}$$

Bakar(II) je ion prijelaznog metala s elektronskom konfiguracijom $3d^9$, poznat po svojoj sposobnosti formiranja stabilnih kompleksa s kisikovim i dušikovim ligandima. S obzirom na konfiguraciju *d*-orbitala, Cu(II) kompleksi često pokazuju Jahn-Tellerovu distorziju što utječe na geometriju kompleksa i njegova spektroskopska svojstva.

Oksalatni ligandi ne samo da stabiliziraju bakar(II) nego i utječu na elektronska i optička obilježja kompleksa, uključujući boju i sposobnost apsorpcije svjetlosti u vidljivom spektru. Kompleksi tog tipa često se upotrebljavaju kao modelni spojevi u koordinacijskoj kemiji, a slični bis-oksalato kompleksi drugih metala, poput željeza(III) ili kroma(III), služe u istraživanjima stabilnosti metalnih iona, stereokemije i optičkih svojstava.

12.1. Priprema za vježbu

1. Zašto se reakcija otapanja bakrovih strugotina u koncentriranoj dušičnoj kiselini mora provoditi u digestoru?

2. Koji je oksidacijski broj bakra u kompleksu $K_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$? Napišite elektronsku konfiguraciju s pomoću dijagrama orbitala za taj bakrov ion.

3. Zašto je nužno ukloniti višak KOH prije nastavka sinteze?

12.2. Sinteza $K_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$

Zadatak vježbe:

Sintetizirati kompleksni spoj $K_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$ (slika 12.1.) reakcijom bakra s dušičnom kiselinom, taloženjem bakrova(II) hidroksida te daljnjom reakcijom s oksalatom u vrućoj otopini. Promotriti morfologiju nastalog produkta te izračunati iskorištenje kemijske reakcije.



Slika 12.1. Produkt $K_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$

Pribor:

Erlenmeyerova tikvica (250 cm^3), čaša (100 cm^3), Büchnerov lijevak, menzura (50 cm^3), lijevak, boca za odsisavanje, stakleni štapić

Kemikalije:

- bakar (strugotine), Cu
- konc. *p.a*. HNO_3 (2 cm^3)
- kalijeva lužina, *c*(KOH) = 4 mol dm^{-3}
- vodena otopina oksalne kiseline, *w*($H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$) = 10 %
- kalijev oksalat monohidrat, $K_2C_2O_4\cdot H_2O$
- univerzalni indikatorski papir

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

Mjere opreza:

Reakcija se izvodi u digestoru!

1. U Erlenmeyerovu tikvicu stavite 0,25 g bakrenih strugotina.
2. Oprezno dodajte 2 cm^3 koncentrirane HNO_3.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

3. Nakon što se sav bakar otopi, pozorno dodajte 50 cm^3 deionizirane vode.

– *Zabilježite promjenu boje otopine nakon razrjeđivanja.*

4. Polako dokapavajte 10 cm^3 otopine KOH.

– *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

5. Istaloženi talog filtrirajte pod sniženim tlakom.
6. Isperite talog vodom dok reakcija ne postane neutralna (provjerite univerzalnim indikatorskim papirom).

– *Zabilježite boju indikatora i trenutak kada reakcija postane neutralna.*

7. U drugoj Erlenmeyerovoj tikvici pripremite vruću otopinu: otopite 3,10 g kalijeva oksalata u 10 cm^3 vode.
8. Talog dodajte u vruću otopinu kalijeva oksalata.
9. Zatim dodajte 20 cm^3 otopine oksalne kiseline uz miješanje.

– *Zabilježite promjene u otopini.*

10. Zagrijavajte smjesu dok otopina ne postane sasvim bistra.
11. Zatim ju ohladite u ledenoj kupelji.
12. Dobiveni produkt pogledajte pod svjetlosnim mikroskopom.

– *Opišite oblik, veličinu i boju kristala koje vidite.*

13. Filtrirajte produkt pod sniženim tlakom te ostavite da se potpuno osuši na zraku u predviđenom laboratorijskom prostoru.

Opažanja:

Skica aparature:	Slika aparature:

Iskorištenje kemijske reakcije:

Fotografija produkta snimljena svjetlosnim mikroskopom:

ZAKLJUČAK:

12.3. Analiza vježbe

1. Zašto se konačni produkt ne ispire vodom nakon filtracije?

2. Što je Jahn-Tellerov efekt?

3. Na primjeru prostorne građe kompleksnog iona $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ objasnite kakav utjecaj ima Jahn-Tellerov efekt.

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

12.4. Analiza oksalata u kompleksu $K_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$

Zadatak vježbe:

Odrediti maseni udio oksalata u $K_2[Cu(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$ titracijom standardnom otopinom kalijeva permanganata.

Pribor:

čaša (100 cm^3), Erlenmeyerova tikvica (250 cm^3), menzura (25 cm^3), lijevak, termometar, bireta

Kemikalije:

- sumporna kiselina, $c(H_2SO_4) = 4$ mol dm^{-3}
- standardizirana otopina kalijeva permanganata, $c(KMnO_4) = 0{,}0200$ mol dm^{-3}

Izračun za pripravu otopina:

Postupak:

1. Na vagi izvažite 0,05 g uzorka kompleksa i pozorno dodajte 25 cm^3 H_2SO_4.
   - *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*
2. Dobivenu otopinu zagrijte do temperature od 60 °C.
3. Nakon zagrijavanja ostavite otopinu da se ohladi na sobnu temperaturu.
4. Titrirajte ohlađenu otopinu standardnom otopinom kalijeva permanganata.
   - *Zabilježite i pojasnite nastale promjene.*

Opažanja:

Skica aparature: **Slika aparature:**

Iskorištenje kemijske reakcije:

ZAKLJUČAK:

13. Vježba

DATUM	IME I PREZIME STUDENTA	POTPIS VODITELJA VJEŽBE

Uvod

Za otkrivanje i određivanje anorganskih spojeva često se primjenjuju različite instrumentalne analitičke tehnike. Svaka od njih daje različite informacije o ispitivanom uzorku, pa se njihovom kombinacijom može dobiti cjelovitiji uvid u sastav, strukturu i svojstva spoja. U ovoj će se vježbi za otkrivanje sintetiziranih kompleksnih spojeva primijeniti infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), termogravimetrijska analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija (TGA/DSC) te rendgenska difrakcija na prahu (PXRD).

FTIR spektroskopija temelji se na apsorpciji infracrvenog zračenja pri frekvencijama koje odgovaraju vibracijama kemijskih veza u molekuli. Dobiveni spektar sadržava karakteristične apsorpcijske vrpce koje se mogu povezati s pojedinim funkcijskim skupinama i kemijskim vezama. Položaj, intenzitet i oblik vrpci ovise o kemijskom okruženju atoma, pa FTIR spektroskopija omogućuje otkrivanje karakterističnih skupina i usporedbu sintetiziranog spoja s poznatim ili literaturnim podatcima.

TGA/DSC analiza omogućuje istodobno praćenje promjene mase i toplinskih učinaka tijekom kontroliranog zagrijavanja uzorka. Termogravimetrijskom analizom (TGA) prati se promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, dok diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) bilježi toplinske efekte koji prate fizikalne i kemijske promjene u uzorku. Dobiveni podatci mogu pružiti informacije o prisutnosti kristalne ili koordinacijski vezane vode, toplinskoj stabilnosti, faznim prijelazima i razgradnji spoja. Na temelju gubitka mase moguće je, uz poznavanje sastava spoja, odrediti i njegov teorijski odnosno eksperimentalni udio pojedinih komponenti.

PXRD analiza temelji se na difrakciji rendgenskog zračenja na pravilno raspoređenim atomima u kristalnoj strukturi. Dobiveni difrakcijski uzorak karakterističan je za određenu kristalnu fazu te se može usporediti s referentnim difrakcijskim uzorcima iz odgovarajućih baza podataka. Na taj se način može odrediti kristalna faza, procijeniti kristaličnost uzorka te utvrditi prisutnost drugih kristalnih faza i, prema tomu, procijeniti faznu čistoću sintetiziranog spoja.

Primjenom navedenih tehnika moguće je dobiti komplementarne informacije: FTIR spektroskopija pruža podatke o karakterističnim kemijskim vezama i funkcijskim skupinama, TGA/DSC o toplinskom ponašanju i promjenama tijekom zagrijavanja, a PXRD o kristalnoj strukturi i faznom sastavu uzorka. Usporedbom rezultata dobivenih različitim tehnikama moguće je pouzdanije otkriti sintetizirane spojeve i procijeniti njihovu strukturu i čistoću.

13.1. Otkrivanje zadanih kompleksa s pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR), termičkom analizom (TGA/DSC) i rendgenskom difrakcijom na prahu (PXRD)

Zadatak vježbe:

1. Otkriti tri sintetizirana spoja primjenom odgovarajućih analitičkih tehnika. Za prvi spoj primijenite infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom (FTIR-spektroskopiju).

– *Zabilježite karakteristične apsorpcijske vrpce i usporedite ih s poznatim vrijednostima iz literature.*
– *Zapišite koje funkcijske skupine prepoznajete na temelju spektra.*

2. Za drugi spoj primijenite termogravimetrijsku analizu i diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (TGA/DSC-analizu).

– *Uočite temperaturne promjene mase i toplinske efekte tijekom zagrijavanja uzorka.*
– *Zapišite temperature razgradnje, prijelaza i sve uočene endo- ili egzotermne procese.*
– *Usporedite ih s literaturnim podatcima.*
– *Izračunajte udio određenih komponenti u spoju.*

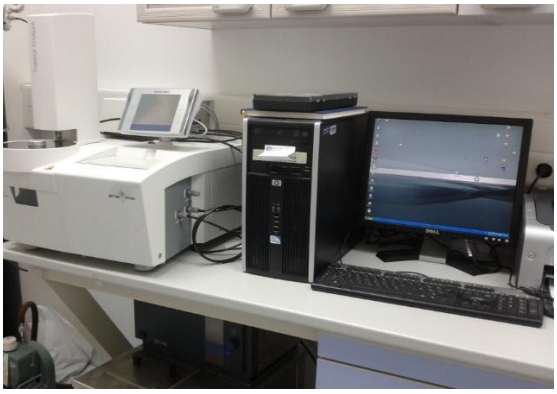
3. Za treći spoj primijenite rendgensku difrakciju na prahu (PXRD).

– *Analizirajte difrakcijski uzorak i otkrijte kristalnu strukturu spoja.*
– *Usporedite dobivene difrakcijske vrpce s referentnim uzorcima iz baze podataka i zapišite zaključke o kristalnosti i faznoj čistoći.*

Slike instrumenata na kojima ćete provoditi analize dobivenih uzoraka:



Slika 13.1. Spektrofotometar Shimadzu; FTIR 8400S



Slika 13.2. TGA/DSC 1 Mettler Toledo; STAR^{e} System



Slika 13.3. PXRD Aeris Research (Malvern PANalytical)

Opis postupka:

Prikaz rezultata:

Objašnjenje rezultata:

Literatura

1. M. Cindrić, Z. Popović, V. Vrdoljak, *Priprava anorganskih spojeva, I. dio*, interna skripta, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2013.
2. M. Cindrić, Z. Popović, V. Vrdoljak, *Priprava anorganskih spojeva, II. dio*, interna skripta, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2014.
3. M. Cindrić, M. Rubčić, *Praktikum anorganske kemije 2*, interna skripta, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2013.
4. Z. Popović, Ž. Soldin, M. Đaković, *Praktikum anorganske kemije*, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2012.
5. V. Simeon (ur.), *Hrvatska nomenklatura anorganske kemije (prema IUPAC-u)*, Školska knjiga, Zagreb, 1996.
6. V. Stilinović, *Kratki vodič kroz nomenklaturu anorganske kemije*, Kemija u industriji, 74 (5–6), 2025, 251–261. https://doi.org/10.15255/KUI.2024.042
7. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. izd., John Wiley & Sons, New York, 1995.
8. D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
9. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. izd., Oxford University Press, Oxford, 1984.
10. F. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II*, 9. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1995.
11. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
12. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3. izd., Pearson Prentice Hall, Harlow, 2008.
13. Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, *Vježbe iz anorganske kemije II: Upute za rad*, Sveučilište u Splitu, Split, 2013.
14. M. Cindrić, Z. Popović, B. Prugovečki, V. Vrdoljak, *Priprava i karakterizacija anorganskih spojeva*, Alfa d. d., Zagreb, 2022.
15. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, 2. izd., Springer, Dordrecht, 2001.
16. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 6. izd., John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
17. B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
18. H. Günzler, H.-U. Gremlich, *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006.
19. M. Ermrich, D. Opper, *XRD for the Analyst: Getting Acquainted with the Principles*, PANalytical B.V., Almelo, 2013.
20. W. G. Palmer, *Experimental Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, London, 1954.
21. G. Marr, B. W. Rockett, *Practical Inorganic Chemistry*, 2. izd., Van Nostrand Reinhold Company, London, 1972.
22. G. G. Schlessinger, *Inorganic Laboratory Preparations*, Chemical Publishing Company, New York, 1962.
23. F. Hein, S. Herzog, Chromium, molybdenum, tungsten, uranium, u: G. Brauer (ur.), *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2. izd., Vol. 2, Academic Press, New York, 1965, 1391–1392.
24. V. S. Sergienko, Structural chemistry of peroxo compounds of group VI transition metals: I. Peroxo complexes of chromium (a review), *Crystallography Reports*, 52 (2007) 639–646. https://doi.org/10.1134/S1063774507040116

25. R. M. Wood, K. A. Abboud, R. C. Palenik, G. J. Palenik, Bond Valence Sums in Coordination Chemistry. Calculation of the Oxidation State of Chromium in Complexes Containing Only Cr–O Bonds and a Redetermination of the Crystal Structure of Potassium Tetra(peroxo)chromate(V), *Inorganic Chemistry*, 39 (2000) 2685–2690. https://doi.org/10.1021/ic990982c
26. H. S. Booth, Chromium(III) Oxide (Chromic Oxide), u: W. C. Fernelius (ur.), *Inorganic Syntheses*, Vol. 2, McGraw-Hill Book Company, New York, 1946, 190–193.
27. G. Brauer, Chromium(III) Oxide, u: G. Brauer (ur.), *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2. izd., Vol. 2, Academic Press, New York, 1965, 1344–1345.
28. Y. Shibutani, M. Tsuboi, C. Matsumoto, K. Shinra, Reaction of Thiourea-Copper(I) Complex with Nitrous Acid, *Nippon Kagaku Kaishi*, (1981) 1861–1866.
29. S. Kirschner, J. A. McLean Jr., G. Meerman, Potassium Dioxalatocuprate(II) 2-Hydrate, u: E. G. Rochow (ur.), *Inorganic Syntheses*, Vol. 6, McGraw-Hill Book Company, New York, 1960, 1–2. https://doi.org/10.1002/9780470132371.ch1
30. A. E. Martell, M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, New York, 1952.
31. R. Klement, Anwendung von Harzaustauschern zur präparativen Darstellung freier Säuren und ihrer Salze, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 260 (1949) 267–272.
32. B. I. Brisdon, D. A. Edwards, Isothiocyanate complexes of molybdenum(VI) and tungsten(VI), *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 10 (1974) 301–303. https://doi.org/10.1016/0020-1650(74)80187-X
33. T. Shibahara, H. Kuroya, S. Ooi, Y. Mori, Photochemistry of molybdenum. Preparation, characterization, and X-ray crystal structure of photosensitive isothiocyanato molybdenum(VI) complex with dimethylsulfoxide as ligand, *Inorganica Chimica Acta*, 76 (1983) L315–L317. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)81550-9
34. P. C. Secrest, S. J. Geib, N. J. Cooper, Conversion of Dinuclear, Diamagnetic $[Mo_2V_2O_3(NCS)_8]^{4-}$ into Mononuclear, Paramagnetic $[MoVO(NCS)_5]^{2-}$ through Photolytic Ligand Redistribution, *Inorganic Chemistry*, 36 (1997) 4182–4186. https://doi.org/10.1021/ic9607898
35. G. Pass, H. Sutcliffe, *Practical Inorganic Chemistry*, 2. izd., Chapman and Hall, London, 1974.
36. C. P. Pillai, P. Indrasenan, Iodamine-T as an oxidemetric titrant in aqueous medium, *Talanta*, 27 (1980) 751–753. https://doi.org/10.1016/0039-9140(80)80170-6
37. G. S. Girolami, T. B. Rauchfuss, R. J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry: A Laboratory Manual*, 3. izd., University Science Books, Sausalito, 1999.
38. J. Bjerrum, J. P. McReynolds, A. L. Oppegard, R. W. Parry, Hexaamminecobalt(III) Salts, u: W. C. Fernelius (ur.), *Inorganic Syntheses*, Vol. 2, McGraw-Hill Book Company, New York, 1946, 216–217.
39. R. D. Lindholm, D. E. Bause, Complexes of Cobalt Containing Ammonia or Ethylenediamine: Hexaamminecobalt(III) Salts, u: *Inorganic Syntheses*, Vol. 18, John Wiley & Sons, New York, 1978. https://doi.org/10.1002/9780470132494.ch14
40. J. C. Bailar Jr., E. M. Jones, H. S. Booth, M. Grennert, Trioxalato Salts (Trioxalatoaluminiate, -ferriate, -chromiate, and -cobaltiate), u: H. S. Booth (ur.), *Inorganic Syntheses*, Vol. 1, McGraw-Hill Book Company, New York, 1939, 35–38. https://doi.org/10.1002/9780470132326.ch13
41. T. J. McNeese, D. A. Wierda, Synthesis of potassium tris(oxalato)-aluminate(III) trihydrate, *Journal of Chemical Education*, 60 (1983) 1001. https://doi.org/10.1021/ed060p1001
42. D. Y. Jeter, W. E. Hatfield, The magnetism of potassium dioxalatocuprate(II) dihydrate and ammonium dioxalatocuprate(II) dihydrate, *Inorganica Chimica Acta*, 6 (1972) 523–525. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91850-4

43. B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3. izd., Prentice Hall, Upper Saddle River, 2001.
44. H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2. izd., John Wiley & Sons, New York, 1974.