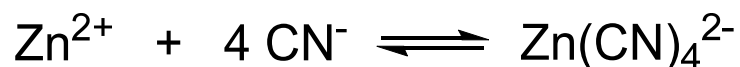


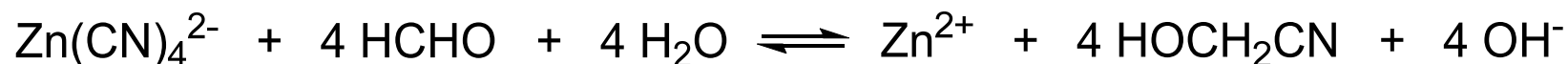
# SPEKTROSKOPIJA UV/VIS I FLUORESCENCIJA

## DODATNI ZADACI - RJEŠENJA

21. a) Uzorak (0,4085 g) koji je sadržavao olovo, magnezij i cink, otopljen je i obrađen cijanidnim ionima koji tvorbom kompleksa maskiraju cink:



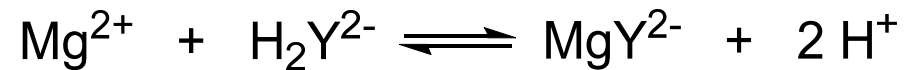
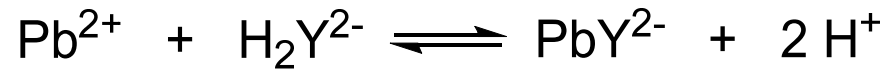
Za titraciju olova i magnezija utrošeno je 42,22 mL otopine EDTA koncentracije  $0,02064 \text{ mol L}^{-1}$ . Olovo je potom maskirano pomoću 2,3-dimerkaptopropanola, a oslobođena EDTA titrirana je s 19,35 mL otopine magnezija koncentracije  $0,007857 \text{ mol L}^{-1}$ . Konačno je uveden formaldehid za demaskiranje cinka:



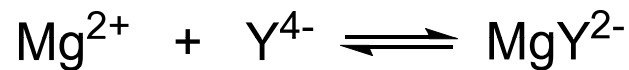
koji je zatim titriran s 28,63 mL otopine EDTA koncentracije  $0,02064 \text{ mol L}^{-1}$ . Izračunajte masene udjele (%) sva tri metala u uzorku.

- b) Može li se EDTA koristiti kao titracijski reagens u spektrofotometrijskoj titraciji? Obrazložite.

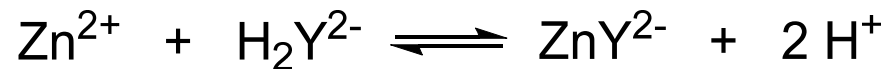
$$\text{a) } m_{\text{uz}} = 0,4085 \text{ g} \quad c(\text{EDTA}) = 0,02064 \text{ mol L}^{-1} \quad V(\text{EDTA}) = 42,22 \text{ mL}$$



$$c(\text{Mg}^{2+}) = 0,007657 \text{ mol L}^{-1} \quad V(\text{Mg}^{2+}) = 19,35 \text{ mL}$$



$$c'(\text{EDTA}) = 0,02064 \text{ mol L}^{-1} \quad V'(\text{EDTA}) = 28,63 \text{ mL}$$



$$n(\text{Zn}) = c'(\text{EDTA}) V'(\text{EDTA}) = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m(\text{Zn}) = n(\text{Zn})M(\text{Zn}) = 0,0386 \text{ g}$$

$$w(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{m_{\text{uz}}} \cdot 100\% = 9,46\%$$

$$n(\text{Pb}) = c'(\text{Mg}^{2+}) V'(\text{Mg}^{2+}) = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m(\text{Pb}) = n(\text{Pb})M(\text{Pb}) = 0,0307 \text{ g}$$

$$w(\text{Pb}) = \frac{m(\text{Pb})}{m_{\text{uz}}} \cdot 100\% = 7,52\%$$

$$n(\text{Mg}) = c(\text{EDTA}) V(\text{EDTA}) - n(\text{Pb}) = 7,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m(\text{Mg}) = n(\text{Mg})M(\text{Mg}) = 0,0176 \text{ g}$$

$$w(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{m_{\text{uz}}} \cdot 100\% = 4,31\%$$

- b) EDTA se može koristiti kao reagens u spektrofotometrijskoj titraciji, ako dobiveni kompleksni spoj apsorbira u UV-Vis području.

22. Uzorak 24-satnog urina razrijeđen je na 2,00 L. Nakon ugađanja pH otopine, alikvot od 10,00 mL titriran je s 26,81 mL otopine EDTA koncentracije 0,003474 mol L<sup>-1</sup>. U drugom alikvotu od 10,00 mL Ca<sup>2+</sup> je kvantitativno istaložen kao CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, odfiltriran i zatim ponovno otopljen u kiselini. Titracijom je utrošeno 11,63 mL otopine EDTA.

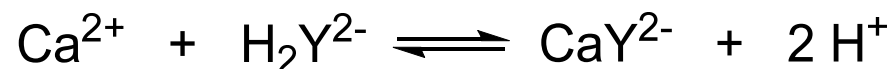
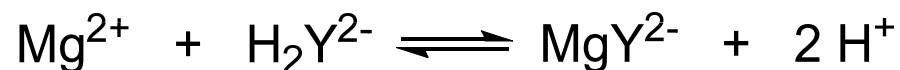
- a) Dnevne količine od 15–300 mg magnezija odnosno 50–400 mg kalcija u urinu normalne su vrijednosti. Pripada li ovaj uzorak urina zdravoj osobi?
- b) Može li se EDTA koristiti kao titracijski reagens u spektrofotometrijskoj titraciji? Objasnite.

a)  $V_{\text{uz}} = 2,00 \text{ L}$

$$c(\text{EDTA}) = 0,003474 \text{ mol L}^{-1}$$

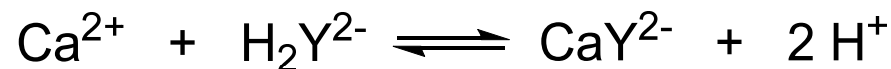
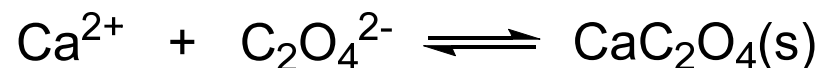
$$V = 10,00 \text{ mL}$$

$$V_1(\text{EDTA}) = 26,81 \text{ mL}$$



$$V = 10,00 \text{ mL}$$

$$V_2(\text{EDTA}) = 11,63 \text{ mL}$$



$$m(\text{Ca}^{2+})_{\text{u}10\text{mL}} = c(\text{EDTA}) V_2(\text{EDTA}) M(\text{Ca}^{2+}) = 1,62 \text{ mg}$$

$$m(\text{Ca}^{2+})_{\text{u}2\text{L}} = m(\text{Ca}^{2+})_{\text{u}10\text{mL}} \frac{V_{\text{uz}}}{V} = 324 \text{ mg}$$

$$m(\text{Mg}^{2+})_{\text{u}10\text{mL}} = c(\text{EDTA})(V_1(\text{EDTA}) - V_2(\text{EDTA})) M(\text{Mg}^{2+}) = 1,28 \text{ mg}$$

$$m(\text{Mg}^{2+})_{\text{u}2\text{L}} = m(\text{Mg}^{2+})_{\text{u}10\text{mL}} \frac{V_{\text{uz}}}{V} = 256 \text{ mg}$$

Na temelju dobivenih podataka može se zaključiti da uzorak urina pripada zdravoj osobi.

- b) EDTA se može primijeniti kao reagens u spektrofotometrijskoj titraciji, ako dobiveni kompleksni spoj apsorbira u UV-Vis području.

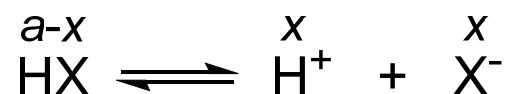
23. Molarna apsorptivnost slabe kiseline HX ( $K_a = 1,00 \cdot 10^{-5}$ ) iznosi  $1100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pri  $305 \text{ nm}$ . Pri toj valnoj duljini kiselinski anion ne apsorbira. Na temelju vrijednosti apsorbanacija za otopine HX koncentracije  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  i  $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  izmjerenih u kiveti debljine  $1,00 \text{ cm}$ , predvidite hoće li sustav biti u skladu s Beer-Lambertovim zakonom pri  $305 \text{ nm}$ . Objasnite!

$$K_a = 1,00 \cdot 10^{-5}$$

$$b = 1,00 \text{ cm}$$

$$c(\text{HX}) = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\varepsilon(\text{HX}) = 1100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{x^2}{c(\text{HX}) - x} \quad \Rightarrow \quad x^2 + K_a x - K_a c(\text{HX}) = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c(\text{HX})}}{2}$$

$$x_1 = 9,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HX}] = c(\text{HX}) - x_1 = 9,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$A_{\text{analit}} = \varepsilon b c(\text{HX}) = 1,100$$

$$A_{\text{prava}} = \varepsilon b [\text{HX}] = 0,995$$

$$c(\text{HX}) = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$x_{1,2} = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c(\text{HX})}}{2}$$

$$x_1 = 6,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HX}] = c(\text{HX}) - x_1 = 4,34 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$A_{\text{analit}} = \varepsilon b c(\text{HX}) = 0,550$$

$$A_{\text{prava}} = \varepsilon b [\text{HX}] = 0,478$$

$$c(\text{HX}) = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$x_{1,2} = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c(\text{HX})}}{2}$$

$$x_1 = 4,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HX}] = c(\text{HX}) - x_1 = 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$A_{\text{analit}} = \varepsilon b c(\text{HX}) = 0,220$$

$$A_{\text{prava}} = \varepsilon b [\text{HX}] = 0,176$$

- sustav je u skladu s Lambert-Beerovim zakonom za ovisnost pravih vrijednosti  $A$  i ravnotežnih koncentracija, a ne za ovisnost nazivnih  $A$  i analitičkih koncentracija

24. Logaritam molarne apsorptivnosti acetona u etanolu iznosi 2,75. Izračunajte koncentracijsko područje acetona koje se može upotrijebiti, ako transmitancija mora biti veća od 10% i manja od 90%, uz primjenu kiveta od 1,50 cm.

$$\log \varepsilon = 2,75$$

$$b = 1,50 \text{ cm}$$

$$T_1 = 10\% = 0,10$$

$$T_2 = 90\% = 0,90$$

$$\varepsilon = 10^{2,75} = 562,34 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_1 = -\log T_1 = 1,000$$

$$A_2 = -\log T_2 = 0,046$$

$$c_1 = \frac{A_1}{\varepsilon b} = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_2 = \frac{A_2}{\varepsilon b} = 5,42 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$5,42 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} < c < 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$



25. Transmitancije otopina B i D supstancije X iznose 15,85%, odnosno 50,12%. U kojem volumnom omjeru je potrebno pomiješati otopine B i D za pripremu otopine transmitancije 21,13%? Pretpostavite da se sva mjerenja provode u istoj kiveri i pri istoj valnoj duljini.

$$T_B = 15,85\% = 0,1585 \quad T_D = 50,12\% = 0,5012 \quad T' = 21,13\% = 0,2113$$

$$A_B = -\log T_B = 0,800 \quad A_D = -\log T_D = 0,300 \quad A' = -\log T' = 0,680$$

$$A' = \varphi_B A_B + \varphi_D A_D \quad \varphi_B = 1 - \varphi_D$$

$$A' = (1 - \varphi_D) A_B + \varphi_D A_D$$

$$A' = A_B - \varphi_D A_B + \varphi_D A_D$$

$$\varphi_D = \frac{A' - A_B}{A_D - A_B} = 0,25 \quad \varphi_B = 1 - \varphi_D = 0,75$$

$$\varphi_B : \varphi_D = V_B : V_D = 0,75 : 0,25 = 3 : 1$$

26. Količina željeza u izvorskoj vodi određena je sljedećim postupkom. U 25,0 mL uzorka dodani su dušična kiselina i suvišak tiocijanata, a tako dobivena otopina razrijeđena je do 50,0 mL. Otopina željeza volumena 10,0 mL i koncentracije  $7,30 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  obrađena je na isti način. Slaganje u boji postignuto je kada je duljina puta svjetlosti kroz otopinu standarda iznosila 2,62 cm, a duljina puta svjetlosti kroz uzorak 1,98 cm. Izračunajte koncentraciju željeza (ppm) u uzorku izvorske vode.

$$V_{\text{uz}} = 25,00 \text{ mL}$$

$$V' = 50,0 \text{ mL}$$

$$V(\text{Fe}) = 10,0 \text{ mL}$$

$$c(\text{Fe}) = 7,30 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$b' = 1,98 \text{ cm}$$

$$b(\text{Fe}) = 2,62 \text{ cm}$$

$$A' = A(\text{Fe})$$

$$\varepsilon b(\text{Fe}) c(\text{Fe}) = \varepsilon b' c'$$

$$c' = \frac{b(\text{Fe}) c(\text{Fe})}{b'} = 9,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c = \frac{c' V'}{V_{\text{uz}}} = 1,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\gamma(\text{Fe}) = c M(\text{Fe}) = 0,1079 \text{ g L}^{-1} = 107,9 \text{ mg L}^{-1} = 107,9 \text{ ppm}$$

27. Spektrofotometrijski je analiziran sadržaj mangana u uzorku čelika. Za analizu je uzeto 1,0000 g uzorka. Mangan je oksidiran u permanganovu kiselinu, a otopina je razrijeđena do točno 500 mL. Pri 545 nm izmjerena je vrijednost apsorbancije 0,680 u kiveti debljine 2,0 cm.
- Ako je molarna apsorptivnost permanganove kiseline pri 545 nm  $3 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , koliko mangana (izraženo u %) sadrži uzorak čelika?
  - Baždarna krivulja dobivena pomoću standardnih otopina  $\text{KMnO}_4$  linearna je i prolazi kroz ishodište. Baždarna krivulja dobivena pomoću standardnih uzoraka čelika s različitim sadržajem mangana također je linearna, ali ne prolazi kroz ishodište. Mjerenjem standardnih uzoraka čelika s različitim sadržajem Mn, Cr, V i Mo dobiven je niz raspršenih točaka. Objasnite!
  - Primjenom drugih metoda analize utvrđeno je da je rezultat dobiven mjerenjem apsorbancije povišen u odnosu na stvarni sadržaj mangana. Nakon selektivne redukcije permanganatnog iona nađeno je da "slijepi" (referentni) uzorak ima apsorbanciju 0,160 mjerenu u kiveti debljine 4,0 cm. Koliki je pravi sadržaj Mn u uzorku čelika?
  - Otpipetirano je 20,0 mL oksidirane otopine uzorka čelika i spektrofotometrijski titrirano otopinom natrijeva arsenita koncentracije  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ , koji selektivno reducira permanganatni ion do Mn(II). Skicirajte i objasnite titracijsku krivulju.

$$m_{\text{uz}} = 1,0000 \text{ g}$$

$$A = 0,680$$

$$V_{\text{ot}} = 500 \text{ mL}$$

$$b = 2,0 \text{ cm}$$

a)  $\varepsilon(\text{HMnO}_4) = 3 \cdot 10^3 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$$\lambda = 545 \text{ nm}$$

$$c(\text{Mn}) = \frac{A}{\varepsilon b} = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$m(\text{Mn}) = c(\text{Mn})M(\text{Mn})V_{\text{ot}} = 3,11 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$w(\text{Mn}) = \frac{m(\text{Mn})}{m_{\text{uz}}} \cdot 100\% = 0,311\%$$

- b) Baždarna krivulja dobivena pomoću standardnih otopina  $\text{KMnO}_4$  linearna je i prolazi kroz ishodište jer je u skladu s Beer-Lambertovim zakonom. Pritom standardne otopine sadrže samo  $\text{KMnO}_4$ . Baždarna krivulja dobivena pomoću standardnih uzoraka čelika s različitim sadržajem mangana također je linearna, ali ne prolazi kroz ishodište. Ovakva krivulja karakteristična je za metodu dodatka standarda. Mjerenjem standardnih uzoraka čelika s različitim sadržajem Mn, Cr, V i Mo dobiven je niz raspršenih točaka, što govori da sadržaji metala nisu u korelaciji.

$$\text{c) } A_s = 0,160$$

$$b_s = 4,0 \text{ cm}$$

$$b = 2,0 \text{ cm}$$

$$A = \varepsilon b c$$

$$\frac{A_s}{b_s} = \frac{A_s'}{b} \Rightarrow A_s' = b \frac{A_s}{b_s} = 0,080$$

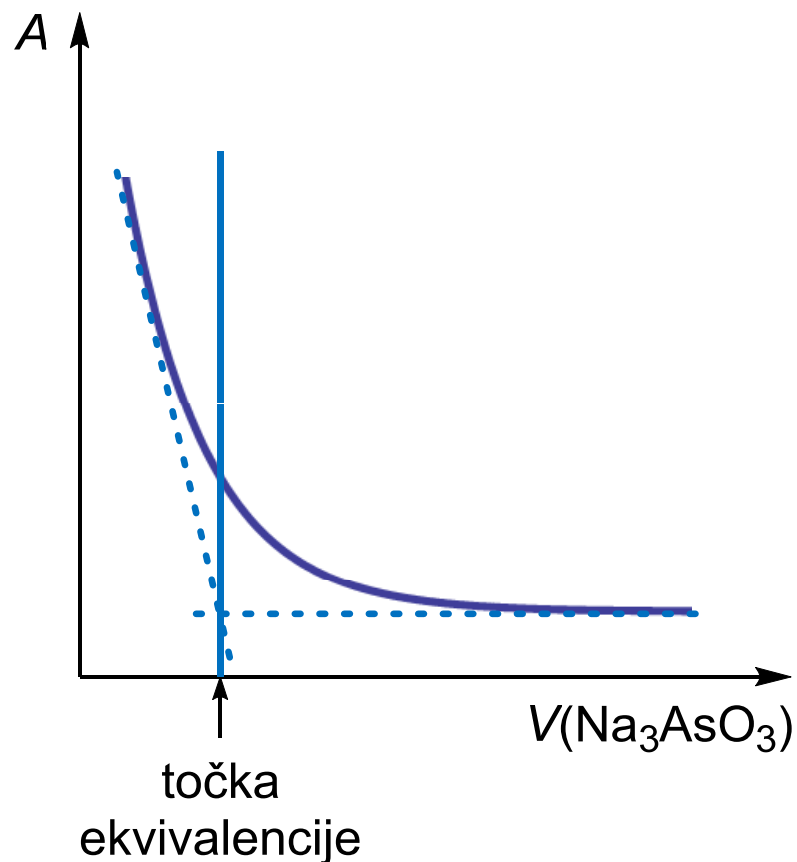
$$A_{\text{prava}} = A - A_s' = 0,680 - 0,080 = 0,600$$

$$c(\text{Mn}) = \frac{A_{\text{prava}}}{\varepsilon(\text{HMnO}_4) b} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$w(\text{Mn}) = \frac{m(\text{Mn})}{m_{\text{uz}}} \cdot 100\% = 0,275\%$$

d)  $V = 20,0 \text{ mL}$

$c(\text{Na}_3\text{AsO}_3) = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$



Dodatkom natrijevog arsenita ( $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ) apsorbancija otopine se smanjuje zbog redukcije ljubičasto obojenog permanganatnog iona do bezbojnog iona mangana(II). Ako povučemo tangente na linearne dijelove krivulje, dobiva se sjecište iz kojeg se povuče okomica na apscisu i odredi volumen  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  u točki ekvivalencije.

29. Podaci o molarnim apsorpcijskim koeficijentima za kobaltov i niklov kompleks s 2,3-kinoksalinditiolom (L) prikazani su u tablici:

Kompleks	$\epsilon_{510} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{656} / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
Co-L	36400	1240
Ni-L	5520	17500

Uzorak mase 0,425 g otopljen je i razrijeđen do 50,0 mL; alikvot od 25,0 mL obrađen je s ciljem uklanjanja interferencija; nakon dodatka 2,3-kinoksalinditiola otopina je nadopunjena do 50,0 mL. U kiveti debljine 1,00 cm izmjerena je apsorbancija tako pripravljene otopine, te su dobiveni podaci:  $A(510 \text{ nm}) = 0,446$ ;  $A(656 \text{ nm}) = 0,326$ . Izračunajte sadržaj kobalta i nikla u izvornom uzorku i rezultat analize izrazite u ppm.

$$m_{\text{uz}} = 0,425 \text{ g}$$

$$V_{\text{uz}} = 50,0 \text{ mL}$$

$$A_{510} = 0,446$$

$$b = 1,00 \text{ cm}$$

$$V' = 25,0 \text{ mL}$$

$$V'' = 50,0 \text{ mL}$$

$$A_{656} = 0,326$$

$$A_{510} = \epsilon_{510}(\text{Co-L}) b c(\text{Co-L}) + \epsilon_{510}(\text{Ni-L}) b c(\text{Ni-L})$$

$$A_{656} = \epsilon_{656}(\text{Co-L}) b c(\text{Co-L}) + \epsilon_{656}(\text{Ni-L}) b c(\text{Ni-L})$$

$$0,446 = 36400 c(\text{Co - L}) + 5520 c(\text{Ni - L})$$

$$0,326 = 1240 c(\text{Co - L}) + 17500 c(\text{Ni - L}) \Rightarrow c(\text{Co - L}) = \frac{0,326 - 17500 c(\text{Ni - L})}{1240}$$

$$0,446 = 36400 \frac{0,326 - 17500 c(\text{Ni - L})}{1240} + 5520 c(\text{Ni - L})$$

$$553,04 = 36400 (0,326 - 17500 c(\text{Ni - L})) + 6844800 c(\text{Ni - L})$$

$$c(\text{Ni - L}) = 1,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c(\text{Co - L}) = \frac{0,326 - 17500 c(\text{Ni - L})}{1240} = 9,53 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$



$$c_{\text{uz}}(\text{Ni} - \text{L}) = c(\text{Ni} - \text{L}) \frac{V''}{V'} = 3,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{uz}}(\text{Co} - \text{L}) = c(\text{Co} - \text{L}) \frac{V''}{V'} = 1,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$m(\text{Ni})_{25 \text{ mL}} = c_{\text{uz}}(\text{Ni} - \text{L}) M(\text{Ni}) V' = 5,27 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

$$m(\text{Co})_{25 \text{ mL}} = c_{\text{uz}}(\text{Co}) M(\text{Co}) V' = 2,81 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

$$m(\text{Ni})_{50 \text{ mL}} = m(\text{Ni})_{25 \text{ mL}} \frac{V_{\text{uz}}}{V'} = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ g} \quad m(\text{Co})_{50 \text{ mL}} = m(\text{Co})_{25 \text{ mL}} \frac{V_{\text{uz}}}{V'} = 5,62 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

$$w(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{m_{\text{uz}}} \cdot 10^6 \text{ ppm} = 247,94 \text{ ppm}$$

$$w(\text{Co}) = \frac{m(\text{Co})}{m_{\text{uz}}} \cdot 10^6 \text{ ppm} = 132,15 \text{ ppm}$$

31. Prikazani podaci prikupljeni su spektrofotometrijskom titracijom 10,00 mL Pd(II) s  $2,44 \cdot 10^{-4}$  M nitrozo R (O.W. Williams, M.M. Oldham, *Anal. Chem.*, **43** (1971) 262:

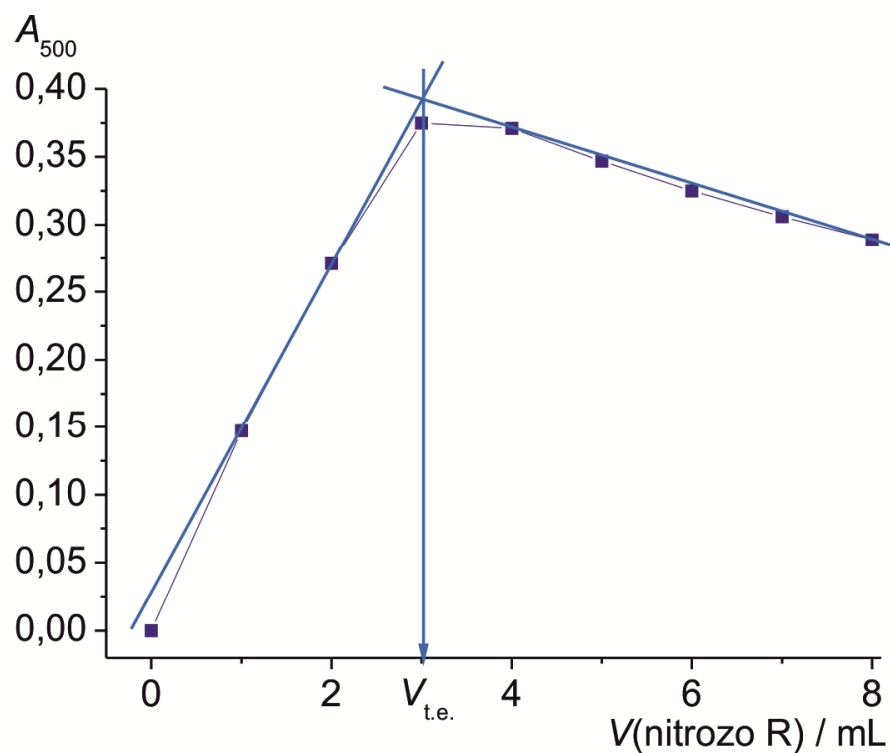
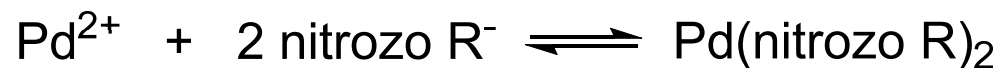
$V_{\text{reagens}}$	$A_{500}$
0,00	0,000
1,00	0,147
2,00	0,271
3,00	0,375
4,00	0,371
5,00	0,347
6,00	0,325
7,00	0,306
8,00	0,289

Izračunajte koncentraciju paladija u ishodnoj otopini, ako u obojenom titracijskom produktu omjer liganda i metala iznosi 2:1.

$$V(\text{Pd}^{2+}) = 10,00 \text{ mL}$$

$$c(\text{nitrozo R}) = 2,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$n(\text{nitrozo R}) : n(\text{Pd}^{2+}) = 2 : 1$$



$$V_{\text{t.e.}} = 3,00 \text{ mL}$$

$$n(\text{nitrozo R}) = c(\text{nitrozo R}) V_{\text{t.e.}}$$

$$n(\text{Pd}^{2+}) = \frac{1}{2} n(\text{nitrozo R}) = 3,66 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$c(\text{Pd}^{2+}) = \frac{n(\text{Pd}^{2+})}{V(\text{Pd}^{2+})} = 3,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

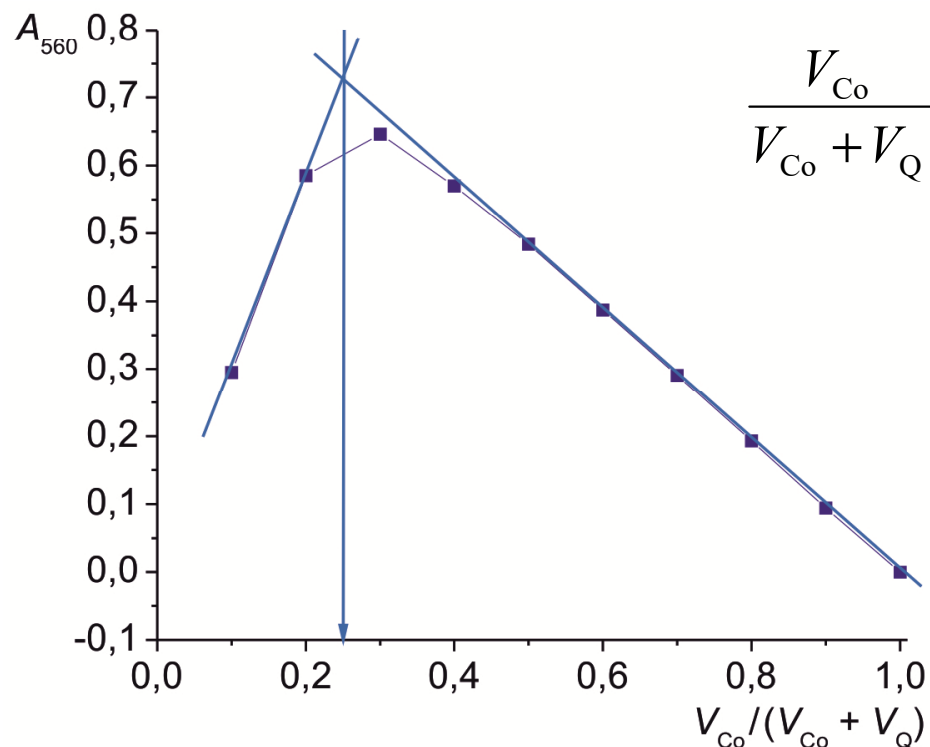
32. a) Primijenite sljedeće apsorbancijske podatke ( $b = 1,00$  cm) za određivanje omjera liganda i kationa u kompleksnom spoju koji tvori Co(II) s bidentatnim ligandom Q:

Otopina	$V_{\text{reaktant}} / \text{mL}$		$A_{560}$
	$9,50 \cdot 10^{-4}$ M Co(II)	$9,50 \cdot 10^{-4}$ M Q	
0	10,00	0,00	0,000
1	9,00	1,00	0,094
2	8,00	2,00	0,193
3	7,00	3,00	0,291
4	6,00	4,00	0,387
5	5,00	5,00	0,484
6	4,00	6,00	0,570
7	3,00	7,00	0,646
8	2,00	8,00	0,585
9	1,00	9,00	0,295

- b) Izračunajte prosječnu vrijednost molarne apsorptivnosti opisanog kompleksa; pri tome pretpostavite da su one vrste koje su prisutne u manjim količinama, potpuno vezane u kompleksni spoj u mjerenim otopinama kojima odgovaraju linearni dijelovi krivulje.
- c) Izračunajte  $K_f$  kompleksa primjenom stehiometrijskih odnosa koji postoje pod uvjetima maksimalne apsorpcije.
- d) Ukratko objasnite princip opisane analitičke metode.

a)

Otopina	$V_{Co}/(V_{Co}+V_Q)$	$V_Q/(V_{Co}+V_Q)$	$A_{560}$
0	1,00	0,00	0,000
1	0,90	0,10	0,094
2	0,80	0,20	0,193
3	0,70	0,30	0,291
4	0,60	0,40	0,387
5	0,50	0,50	0,484
6	0,40	0,60	0,570
7	0,30	0,70	0,646
8	0,20	0,80	0,585
9	0,10	0,90	0,295



$$\frac{V_{Co}}{V_{Co} + V_Q} = 0,25 \Rightarrow \frac{V_Q}{V_{Co} + V_Q} = 1 - \frac{V_{Co}}{V_{Co} + V_Q} = 0,75$$

$$V_{Co} : V_Q = 0,25 : 0,75 = 1 : 3$$



- b) Molarne apsorptivnosti kompleksa mogu se izračunati samo onda kad je jedna vrsta u velikom suvišku u odnosu na drugu. Pritom se pretpostavlja da je druga vrsta potpuno vezana u kompleksni spoj i da vrijedi Beer-Lambertov zakon.

$$A = \varepsilon b c_{\text{CoQ}_3} \Rightarrow \varepsilon(\text{CoQ}_3) = \frac{A}{b c_{\text{CoQ}_3}}$$

$$n(\text{Q}) : n(\text{CoQ}_3) = c_Q : c_{\text{CoQ}_3} = 3 : 1 \Rightarrow c_{\text{CoQ}_3} = \frac{1}{3} c_Q$$

Otopina	$V_{Co}/(V_{Co}+V_Q)$	$V_Q/(V_{Co}+V_Q)$	$c_{Co}/\text{mol L}^{-1}$	$c_Q/\text{mol L}^{-1}$	$A_{560}$	$\varepsilon(\text{CoQ}_3) / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
0	1,0	0,0	-	-	0,000	-
1	0,9	0,1	-	$9,50 \cdot 10^{-5}$	0,094	$2,97 \cdot 10^3$
2	0,8	0,2	-	$1,90 \cdot 10^{-4}$	0,193	$3,05 \cdot 10^3$
3	0,7	0,3	-	$2,85 \cdot 10^{-4}$	0,291	$3,06 \cdot 10^3$
4	0,6	0,4	-	$3,80 \cdot 10^{-4}$	0,387	$3,05 \cdot 10^3$
5	0,5	0,5	-	-	0,484	-
6	0,4	0,6	-	-	0,570	-
7	0,3	0,7	-	-	0,646	-
8	0,2	0,8	$1,90 \cdot 10^{-4}$	-	0,585	$3,08 \cdot 10^3$
9	0,1	0,9	$9,50 \cdot 10^{-5}$	-	0,295	$3,11 \cdot 10^3$

$$\bar{\varepsilon}(\text{CoQ}_3) = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_8 + \varepsilon_9}{6} = 3054 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$c) \quad A_{\max}(\text{CoQ}_3) = 0,646$$



$$c_{\text{Co}} = \frac{3 \cdot 9,50 \cdot 10^{-4}}{10} = 2,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad c_{\text{Q}} = \frac{7 \cdot 9,50 \cdot 10^{-4}}{10} = 6,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CoQ}_3] = \frac{0,646}{\bar{\epsilon}(\text{CoQ}_3)} = 2,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Co}]_{\text{slobodni}} = c_{\text{Co}} - [\text{CoQ}_3] = 7,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$n_{\text{Q}} : n_{\text{CoQ}_3} = 3 : 1 \quad [\text{Q}]_{\text{slobodni}} = c_{\text{Q}} - 3[\text{CoQ}_3] = 3,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_f = \frac{[\text{CoQ}_3]}{[\text{Co}]_{\text{slobodni}} [\text{Q}]_{\text{slobodni}}^3} = 1,02 \cdot 10^{14}$$

- d) Metoda kontinuirane varijacije (Jobova metoda) - pripravi se niz otopina kationa i liganda u kojima je ukupna množina stalna, a množinski omjer se sustavno mijenja. Sastav kompleksa je u sjecištu tangenti na ravne dijelove krivulje.

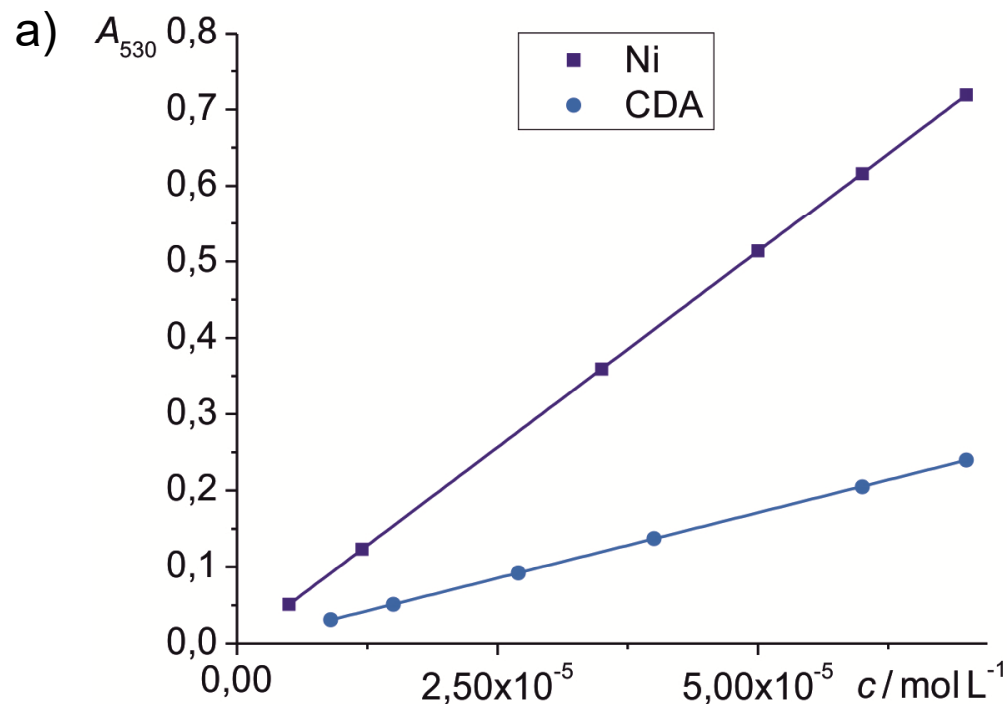


33. Sljedeći eksperimentalni podaci dobiveni su pri određivanju sastava kompleksnog spoja koji Ni(II) tvori s 1-ciklopenten-1-ditiokarboksilnom kiselinom (CDA).

$c_{\text{CDA}} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$		$c_{\text{Ni}} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	
$c_{\text{Ni}} / \text{mol L}^{-1}$	$A_{530}$	$c_{\text{CDA}} / \text{mol L}^{-1}$	$A_{530}$
$5,00 \cdot 10^{-6}$	0,051	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,031
$1,20 \cdot 10^{-5}$	0,123	$1,50 \cdot 10^{-5}$	0,051
$3,50 \cdot 10^{-5}$	0,359	$2,70 \cdot 10^{-5}$	0,092
$5,00 \cdot 10^{-5}$	0,514	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,137
$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,616	$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,205
$7,00 \cdot 10^{-5}$	0,719	$7,00 \cdot 10^{-5}$	0,240

a) Odredite sastav opisanog kompleksnog spoja.

b) Ukratko objasnite primijenjenu analitičku metodu.



$$A_{530}(\text{Ni}) = a(\text{Ni}) c(\text{Ni}) + b(\text{Ni})$$

$$A_{530}(\text{CDA}) = a(\text{CDA}) c(\text{CDA}) + b(\text{CDA})$$

$$A_{530}(\text{Ni}) = 10277,12 c(\text{Ni}) - 3,82$$

$$A_{530}(\text{CDA}) = 3426,57 c(\text{CDA}) - 2,12 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{a(\text{Ni})}{a(\text{CDA})} = \frac{n(\text{CDA})}{n(\text{Ni})} = \frac{3}{1}$$

Sastav kompleksnog spoja je  $\text{Ni}(\text{CDA})_3$ .

- b) Metoda omjera nagiba pravaca - pripreve se otopine za konstrukciju dvaju pravaca. Prvi prikazuje ovisnost koncentracije metala o apsorbanciji kompleksa uz ligand u suvišku. Drugi prikazuje ovisnost koncentracije liganda o apsorbanciji kompleksa uz metal u suvišku. Sastav kompleksnog spoja dobiva se iz omjera nagiba ovih pravaca.

36. Dvije tablete vitaminsko-mineralnog pripravka mase 6,08 g razorene su mokrim spaljivanjem u svrhu uklanjanja organskih tvari, a zatim razrijeđene do 1,00 L. Za analizu su uzeta dva alikvota od po 10,00 mL.

Na temelju sljedećih spektrofotometrijskih podataka izračunajte prosječnu masu željeza u pojedinačnoj tableti:

V / mL			A
1,0 ppm Fe(III)	Ligand	H <sub>2</sub> O	
0,00	25,00	15,00	0,492
15,00	25,00	0,00	0,571

$$m_{\text{uz}} = 6,08 \text{ g}$$

$$V_{\text{uz}} = 1,00 \text{ L}$$

$$V_{\text{x}} = 10,00 \text{ mL}$$

$$V_{\text{L}} = 25,00 \text{ mL}$$

$$\gamma_{\text{s}} = 1,0 \text{ ppm} = 1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$$

$$A_{\text{x}} = 0,492$$

$$A_{\text{x+s}} = 0,571$$

$$V_{\text{t}} = V_{\text{x}} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{s}} = 50,00 \text{ mL}$$

$$A = \frac{k \gamma_{\text{s}} V_{\text{s}}}{V_{\text{t}}} + \frac{k \gamma_{\text{x}} V_{\text{x}}}{V_{\text{t}}}$$

$$A = a V_s + b$$

$$A = 5,27 \cdot 10^{-3} V_s + 0,492$$

- metoda dodatka standarda - pogledati seminar iz cjeline "Atomska spektroskopija"

$$\gamma_x = \frac{b \gamma_s}{a V_x} = 9,342 \text{ ppm} = 9,342 \mu\text{g mL}^{-1}$$

$$m_x = \gamma_x V_x = 93,42 \mu\text{g}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{uz}} = \frac{V_{\text{uz}}}{V_x} m_x = 9,342 \text{ mg}$$

$$m(\text{Fe})_{\text{tableta}} = \frac{m(\text{Fe})_{\text{uz}}}{2} = 4,671 \text{ mg}$$

37. Reakcija Pd(II) sa 4,4'-bis(dimetilamino)tiobenzofenomom jedna je od osjetljivijih kromogenih reakcija ( $\varepsilon = 2,12 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

a) Izračunajte najmanju koncentraciju paladija ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) koju se može odrediti mjerenjem navedenog kompleksnog spoja u kiveti debljine 10 cm, ako najmanje moguće očitavanje apsorbancije na mjernoj ljestvici spektrofotometra iznosi 0,001.

b) Kolika je najmanja masa paladija koja se može odrediti na opisani način, ako volumen kivete iznosi  $10 \text{ cm}^3$ ?

$$\text{a) } \varepsilon = 2,12 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \qquad b = 10 \text{ cm} \qquad A_{\min} = 0,001$$

$$A = \varepsilon b c$$

$$c_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon b} = 4,72 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{b) } V = 10 \text{ cm}^3$$

$$m_{\min}(\text{Pd}) = c_{\min}(\text{Pd}) M(\text{Pd}) V = 5,02 \cdot 10^{-7} \text{ mg}$$

38. Otopina kelata  $[\text{CuX}_2]^{2+}$  u skladu je s Beer-Lambertovim zakonom pri 575 nm u širokom koncentracijskom području. Pojedinačni sastojci mjernog sustava ne apsorbiraju pri toj valnoj duljini. Otopina  $[\text{CuX}_2]^{2+}$  koncentracije  $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  ima transmitanciju 18,2% izmjerenu u kiveti debljine 1,00 cm.

a) Izračunajte apsorbanciju analizirane otopine.

b) Izračunajte apsorbanciju otopine  $[\text{CuX}_2]^{2+}$  čija transmitancija pri zadanoj valnoj duljini iznosi 36,4%.

c) Izračunajte apsorbanciju otopine u kojoj je koncentracija kelata jednaka polovici koncentracije prve opisane otopine.

d) Izračunajte koncentraciju  $[\text{CuX}_2]^{2+}$  u otopini čija transmitancija pri zadanoj valnoj duljini iznosi 36,4%.

$$c_1 = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$T_1 = 18,2\% = 0,182$$

$$b = 1,00 \text{ cm}$$

a)  $A_1 = -\log T_1 = 0,740$

b)  $T_2 = 36,4\% = 0,364$

$$A_2 = -\log T_2 = 0,439$$

c)

$$A = \varepsilon b c$$

$$c' = \frac{c_1}{2} \Rightarrow A' = \frac{A_1}{2} = 0,370$$

d)

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

$$c_2 = \frac{A_2}{A_1} c_1 = 2,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

39. Uz pretpostavku da vrijedi aditivnost apsorbancija dvokomponentne smjese, izvedite izraze za koncentracije komponenata M i N. Poznati su apsorpcijski koeficijenti sastojaka M i N,  $a'_N$ ,  $a''_N$ ,  $a'_M$  i  $a''_M$ , te apsorbancije  $A'$  i  $A''$  smjese komponenata M i N pri valnim duljinama  $\lambda'$  i  $\lambda''$ .

$$A' = b a'_N c_N + b a'_M c_M \Rightarrow c_N = \frac{A' - b a'_M c_M}{b a'_N}$$

$$A'' = b a''_N c_N + b a''_M c_M$$

$$A'' = b a_N'' \frac{A' - b a_M' c_M}{b a_N'} + b a_M'' c_M / \cdot b a_N'$$

$$b a_N' A'' = b a_N'' A' - b^2 a_M' a_N'' c_M + b^2 a_M'' a_N' c_M / : b$$

$$a_N' A'' = a_N'' A' - b a_M' a_N'' c_M + b a_M'' a_N' c_M$$

$$c_M = \frac{a_N' A'' - a_N'' A'}{b(a_M'' a_N' - a_M' a_N'')}$$

$$c_N = \frac{A' - b a_M' \frac{a_N' A'' - a_N'' A'}{b(a_M'' a_N' - a_M' a_N'')}}{b a_N'} \Rightarrow \frac{a_M'' A' - a_M' A''}{b(a_M'' a_N' - a_M' a_N'')}$$



40. Proučavanjem niza otopina koje su sadržavale čiste spojeve X i Y dobiveni su sljedeći spektrofotometrijski podaci ( $b = 1,00 \text{ cm}$ ):

Podaci	Otopine			
	1	2	3	4
$c_X / \text{mol L}^{-1}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	0		
$c_Y / \text{mol L}^{-1}$	0	$3,00 \cdot 10^{-4}$		
$A_{394} (\lambda_{\text{maks}} \text{ za X})$	0,973	0,084	0,776	0,812
$A_{502} (\text{izobestična točka})$	0,364	0,546		0,602
$A_{610} (\lambda_{\text{maks}} \text{ za Y})$	0,102	1,076	0,934	

- Izračunajte koncentracije X i Y u otopini 3.
- Izračunajte apsorbanciju otopine 3 u izobestičnoj točki.
- Izračunajte koncentracije X i Y u otopini 4.
- Kolika je apsorbancija otopine 4 pri 610 nm?

$$\text{a) } c_{X,1} = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad c_{Y,2} = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad b = 1,00 \text{ cm}$$

$$A_{394,1} = 0,973 \quad A_{394,2} = 0,084 \quad A_{610,1} = 0,102 \quad A_{610,2} = 1,076$$

- kako bismo dobili koncentracije spojeva X i Y u otopini 3, potrebno je odrediti njihove molarne apsorpcijske koeficijente pomoću Beer-Lambertovog zakona:

$$\varepsilon_{394,X} = \frac{A_{394,1}}{b c_{X,1}} = 4865,00 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \varepsilon_{394,Y} = \frac{A_{394,2}}{b c_{Y,2}} = 280,00 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{610,X} = \frac{A_{610,1}}{b c_{X,1}} = 510,00 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \varepsilon_{610,Y} = \frac{A_{610,2}}{b c_{Y,2}} = 3586,67 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_{394,3} = 0,776$$

$$A_{610,3} = 0,934$$

$$A_{394,3} = \varepsilon_{394,X} b c_{X,3} + \varepsilon_{394,Y} b c_{Y,3}$$

$$c_{X,3} = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$A_{610,3} = \varepsilon_{610,X} b c_{X,3} + \varepsilon_{610,Y} b c_{Y,3}$$

$$c_{Y,3} = 2,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Rightarrow$$

$$\text{b) } A_{502,1} = 0,364 \qquad A_{502,2} = 0,546$$

- u izobestičnoj točki oba spoja imaju jednake molarne apsorpcijske koeficijente:

$$\epsilon_{502,X} = \frac{A_{502,1}}{b c_{X,1}} = 1820,00 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} = \epsilon_{502,Y} = \frac{A_{502,2}}{b c_{Y,2}} = \epsilon_{502}$$

$$A_{502,3} = \epsilon_{502} b c_{X,3} + \epsilon_{502} b c_{Y,3} = 0,701$$

$$\text{c) } A_{394,4} = 0,812 \qquad A_{502,4} = 0,602 \qquad A_{394,2} = 0,084$$

$$\epsilon_{394,Y} = \frac{A_{394,2}}{b c_{Y,2}} = 280,00 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_{394,4} = \epsilon_{394,X} b c_{X,4} + \epsilon_{394,Y} b c_{Y,4} \qquad c_{X,4} = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

⇒

$$A_{502,4} = \epsilon_{502} b c_{X,4} + \epsilon_{502} b c_{Y,4} \qquad c_{Y,4} = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$d) \quad A_{610,1} = 0,102$$

$$c_{X,1} = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\varepsilon_{610,X} = 510,00 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{610,Y} = 3586,67 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

- uzimajući u obzir aditivnost apsorbancija, dobivamo vrijednost za otopinu 4:

$$A_{610,4} = \varepsilon_{610,X} b c_{X,4} + \varepsilon_{610,Y} b c_{Y,4} = 0,704$$

41. U čeliku se istodobno mogu odrediti titanij i vanadij u obliku njihovih kompleksa. Pripravljeno je 50,00 mL otopine uzorka čelika mase 1,00 g koji sadrži 1,00 mg titanija te su izmjerene apsorbancije 0,269 pri 400 nm i 0,134 pri 460 nm. Drugi uzorak čelika mase 1,00 g sadržavao je 1,00 mg vanadija i obrađen je na isti način te su izmjerene apsorbancije 0,057 pri 400 nm i 0,091 pri 460 nm. Za niz uzoraka čelika mase 1,00 g obrađenih na prethodno navedeni način izmjerene su sljedeće vrijednosti apsorbancija, pomoću kojih izračunajte maseni udio (%) vanadija i titanija u svakom od uzoraka:

Uzorak	$A_{400}$	$A_{460}$
1	0,172	0,116
2	0,366	0,430
3	0,370	0,298
4	0,640	0,436
5	0,902	0,570
6	0,600	0,660
7	0,393	0,215
8	0,206	0,130
9	0,323	0,177

$$V_{\text{ot}} = 50,00 \text{ mL}$$

$$b = 1,00 \text{ cm}$$

$$m_s(\text{Ti}) = m_s(\text{V}) = 1,00 \text{ mg}$$

$$A_{400}(\text{Ti}) = 0,269$$

$$m_{\text{uz}} = 1,00 \text{ g}$$

$$A_{460}(\text{Ti}) = 0,134$$

$$A_{400}(\text{V}) = 0,057$$

$$A_{460}(\text{V}) = 0,091$$

$$\gamma_s(\text{Ti}) = \frac{m_s(\text{Ti})}{V_{\text{ot}}} = 0,02 \text{ g L}^{-1}$$

$$\gamma_s(\text{V}) = \frac{m_s(\text{V})}{V_{\text{ot}}} = 0,02 \text{ g L}^{-1}$$

$$a_{400}(\text{Ti}) = \frac{A_{400}(\text{Ti})}{b \gamma_s(\text{Ti})} = 13,45 \text{ L g cm}^{-1}$$

$$a_{400}(\text{V}) = \frac{A_{400}(\text{V})}{b \gamma_s(\text{V})} = 2,85 \text{ L g cm}^{-1}$$

$$a_{460}(\text{Ti}) = \frac{A_{460}(\text{Ti})}{\gamma_s(\text{Ti})} = 6,70 \text{ L g cm}^{-1}$$

$$a_{460}(\text{V}) = \frac{A_{460}(\text{V})}{\gamma_s(\text{V})} = 4,55 \text{ L g cm}^{-1}$$

- primjer za uzorak 1 (za ostale uzorke računa se na isti način):

$$A_{400} = 0,172$$

$$A_{460} = 0,116$$

$$A_{400} = a_{400}(\text{Ti}) b \gamma(\text{Ti}) + a_{400}(\text{V}) b \gamma(\text{V})$$

$$A_{460} = a_{460}(\text{Ti}) b \gamma(\text{Ti}) + a_{460}(\text{V}) b \gamma(\text{V}) \quad \Rightarrow \quad \gamma(\text{Ti}) = \frac{A_{460} - a_{460}(\text{V}) b \gamma(\text{V})}{a_{460}(\text{V}) b}$$

$$0,172 = 13,45 \gamma(\text{Ti}) + 2,85 \gamma(\text{V})$$

$$0,116 = 6,7 \gamma(\text{Ti}) + 4,55 \gamma(\text{V}) \Rightarrow \gamma(\text{Ti}) = \frac{0,116 - 4,55 \gamma(\text{V})}{6,7}$$

$$0,172 = 13,45 \frac{0,116 - 4,55 \gamma(\text{V})}{6,7} + 2,85 \gamma(\text{V})$$

$$\gamma(\text{V}) = 9,69 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$$

$$\gamma(\text{Ti}) = \frac{0,116 - 4,55 \gamma(\text{V})}{6,7} = 0,0107 \text{ g L}^{-1}$$

$$m(\text{V}) = \gamma(\text{V}) V_{\text{ot}} = 4,84 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$m(\text{Ti}) = \gamma(\text{Ti}) V_{\text{ot}} = 5,37 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$w(\text{V}) = \frac{m(\text{V})}{m_{\text{uz}}} \cdot 100\% = 0,048\%$$

$$w(\text{Ti}) = \frac{m(\text{Ti})}{m_{\text{uz}}} \cdot 100\% = 0,054\%$$

42. Skupina autora je objavila da torij(IV) tvori žuti kompleks s kvercetinom (3,3,4',5,7-pentahidroksiflavon), apsorpcijskog maksimuma pri 422 nm.<sup>4</sup> Odredite sastav kompleksa na temelju sljedećih eksperimentalnih podataka izmjerenih u kiveti debljine 1,00 cm:

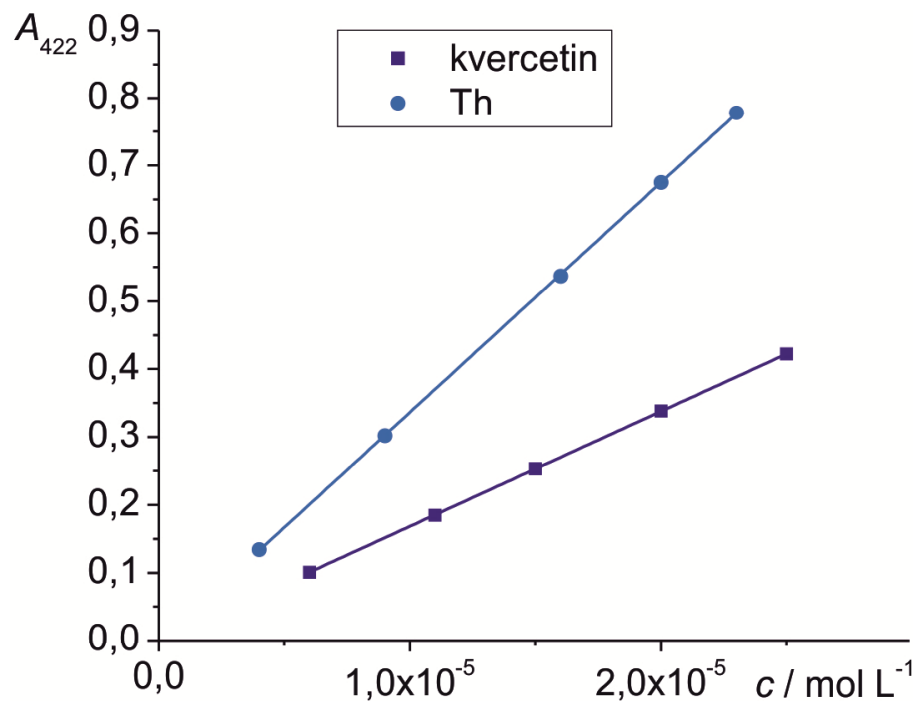
$c_{\text{kvercetin}} / \text{mol L}^{-1}$		$c_{\text{torij}} / \text{mol L}^{-1}$	
$(c_{\text{torij}} = \text{konst.} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1})$	$A_{422}$	$(c_{\text{kvercetin}} = \text{konst.} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1})$	$A_{422}$
$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,101	$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,134
$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,185	$9,0 \cdot 10^{-6}$	0,302
$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,253	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,537
$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,338	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,675
$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,422	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,778

$$b = 1,00 \text{ cm}$$

$$\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$$

<sup>4</sup> O. Menis, D. L. Manning, G. Goldstein, *Anal. Chem.* **29** (1957) 1426–1430.





$$A_{422}(\text{kver}) = a(\text{kver}) c(\text{kver}) + b(\text{kver})$$

$$A_{422}(\text{Th}) = a(\text{Th}) c(\text{Th}) + b(\text{Th})$$

$$A_{422}(\text{kver}) = 16914,10 c(\text{kver}) - 6,77 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{422}(\text{Th}) = 33872,76 c(\text{Th}) - 2,57 \cdot 10^{-3}$$

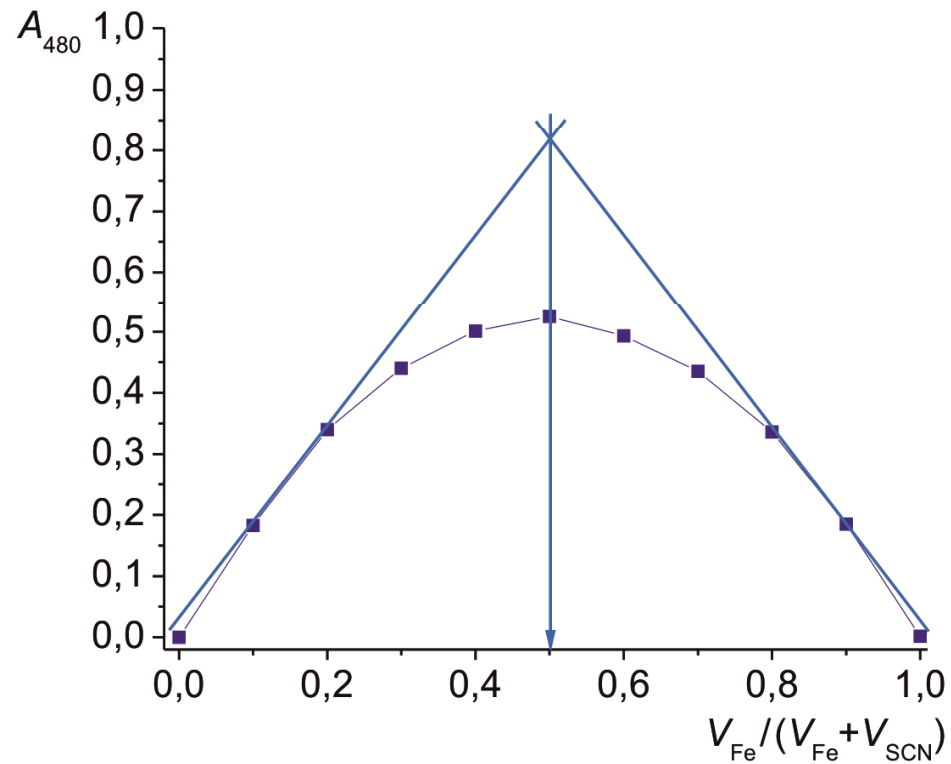
$$\frac{a(\text{Th})}{a(\text{kver})} = \frac{n(\text{kver})}{n(\text{Th})} = \frac{2}{1}$$

Sastav kompleksnog spoja je  $\text{Th}(\text{kvercetin})_2$ .

43. Metoda kontinuirane varijacije primijenjena je za ispitivanje sastava vrsta koje apsorbiraju pri 480 nm u otopinama smjese Fe(III) i SCN<sup>-</sup> iona. Priloženi podaci dobiveni su mjerenjem apsorbancija otopina pripremljenih miješanjem navedenih volumena otopine željeza(III) koncentracije  $1,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  s odgovarajućim volumenima otopine kalijeva tiocijanata koncentracije  $1,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , da bi se postigao ukupni volumen od 20,0 mL. Koncentracija HNO<sub>3</sub> u obje izvorne otopine iznosila je  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ . Pomoću priloženih podataka odredite sastav kompleksa.

$V_{\text{Fe}} / \text{mL}$	$A_{480}$
0,00	0,000
2,00	0,183
4,00	0,340
6,00	0,440
8,00	0,501
10,00	0,525
12,00	0,493
14,00	0,435
16,00	0,336
18,00	0,185
20,00	0,002

Otopina	$V_{\text{Fe}} / \text{mL}$	$V_{\text{SCN}} / \text{mL}$	$V_{\text{Fe}} / (V_{\text{Fe}} + V_{\text{SCN}})$	$V_{\text{SCN}} / (V_{\text{Fe}} + V_{\text{SCN}})$	$A_{480}$
0	0,00	20,00	0,00	1,00	0,000
1	2,00	18,00	0,10	0,90	0,183
2	4,00	16,00	0,20	0,80	0,340
3	6,00	14,00	0,30	0,70	0,440
4	8,00	12,00	0,40	0,60	0,501
5	10,00	10,00	0,50	0,50	0,525
6	12,00	8,00	0,60	0,40	0,493
7	14,00	6,00	0,70	0,30	0,435
8	16,00	4,00	0,80	0,20	0,336
9	18,00	2,00	0,90	0,10	0,185
10	20,00	0,00	1,00	0,00	0,002



$$\frac{V_{\text{Fe}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{SCN}}} = 0,5$$

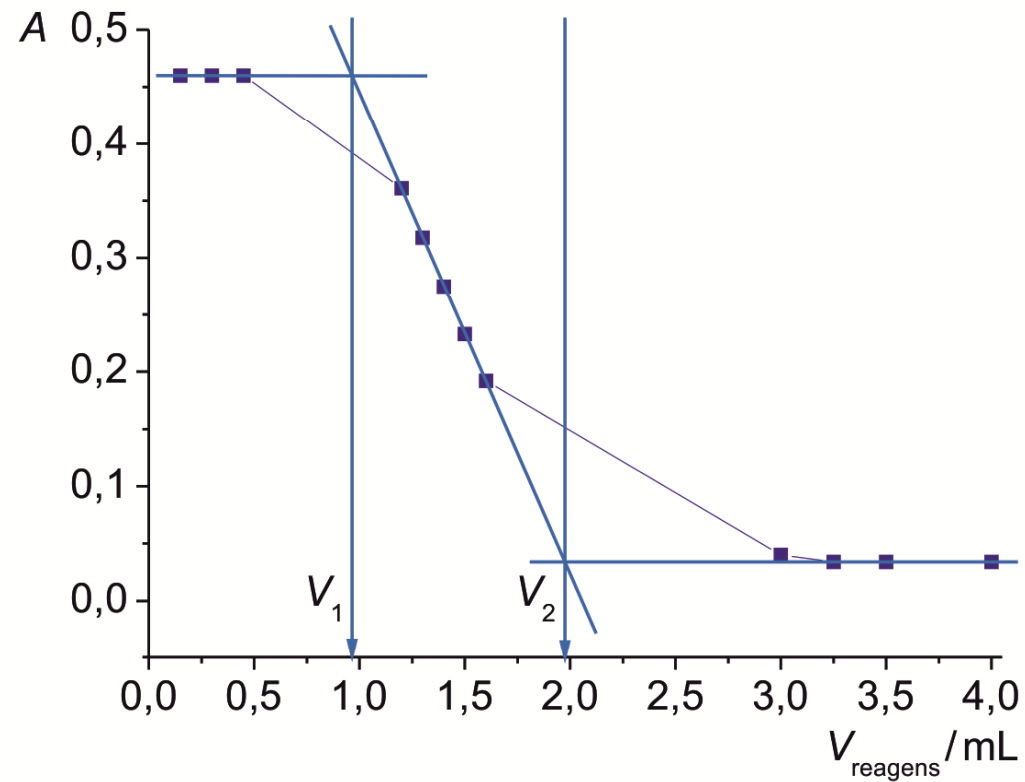
$$\frac{V_{\text{SCN}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{SCN}}} = 1 - \frac{V_{\text{Fe}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{SCN}}} = 0,5$$

$$V_{\text{Fe}} : V_{\text{SCN}} = 0,5 : 0,5 = 1 : 1$$

Sastav kompleksnog spoja je  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ .

44. Amini se mogu odrediti ako im se brzine acetiliranja dovoljno razlikuju i ako su im apsorpcijski maksimumi razlučeni. Smjesa anilina i 2-naftilamina titrirana je anhidridom octene kiseline, a titracija je praćena pri valnoj duljini maksimuma apsorpcije 2-naftilamina. Anilin se brže acetilira. Eksperimentni podaci su prikazani tablično. Odredite volumen anhidrida octene kiseline koji se može pripisati završetku titracije opisane smjese. Objasnite.

$V_{\text{reagens}} / \text{mL}$	$A$
0,15	0,460
0,30	0,460
0,45	0,460
1,20	0,361
1,30	0,318
1,40	0,275
1,50	0,233
1,60	0,192
3,00	0,040
3,25	0,034
3,50	0,034
4,00	0,034



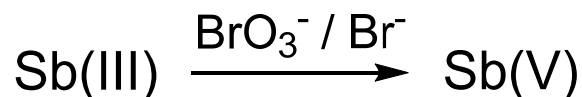
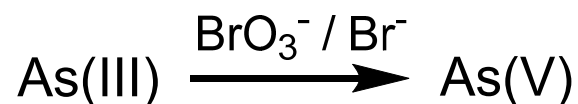
- prva točka ekvivalencije odgovara volumenu  $V_1$  koji je potreban za reakciju s anilinom, koji se brže acetilira
- druga točka ekvivalencije odgovara volumenu  $V_2$  kad su oba spoja acetilirana

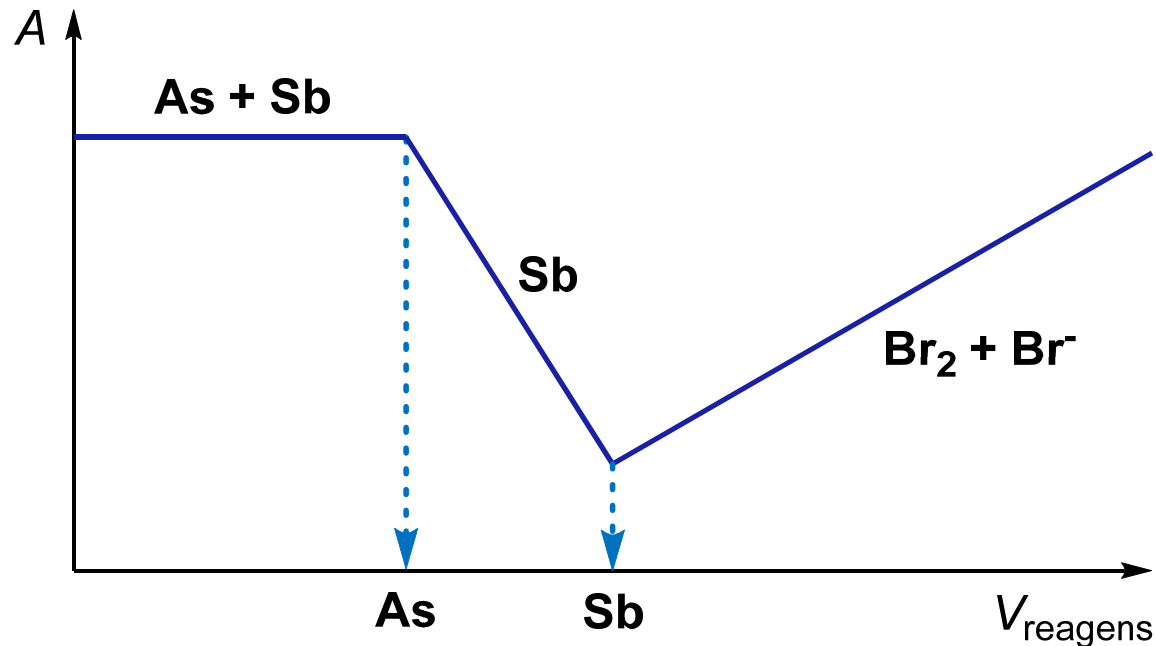
45. Objavljena je metoda za određivanje smjese arsena(III) i antimona(III) u klorovodično kiseloj sredini, spektrofotometrijskom titracijom uz standardni reagens bromat-bromid pri 326 nm.

- Arsen(III) se bromom oksidira u arsen(V) brže nego što se antimon(III) oksidira u antimon(V).
  - Antimon(III) tvori s kloridnim ionima kompleks kojemu se apsorpcijski maksimum nalazi pri 326 nm. Antimon(V), arsen(III) i arsen(V) ne tvore takve komplekse.
  - Slobodni brom u prisutnosti suviška bromida apsorbira pri 326 nm. Sam bromidni ion ne apsorbira pri toj valnoj duljini.
- Na temelju navedenih podataka skicirajte i opišite titracijsku krivulju.

$$\lambda_{\max}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 326 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\max}(\text{SbCl}_n^{\text{III}}) = 326 \text{ nm}$$





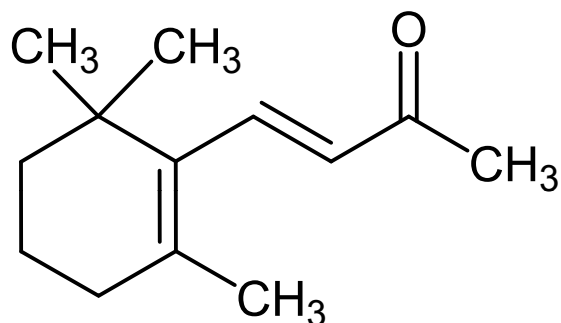
- na početku titracije dolazi do oksidacije As(III) u As(V). S obzirom da je ova reakcija brža od oksidacije Sb(III) u Sb(V), koncentracija kompleksa Sb(III) i Cl<sup>-</sup> ostaje konstantna, pa se ne mijenja niti apsorbancija otopine pri 326 nm
- nakon što se oksidira sav As(III), dolazi do oksidacije Sb(III) i smanjenja koncentracije kompleksa SbCl<sub>n</sub>, a time i apsorbancije smjese
- nakon oksidacije Sb(III), u suvišku su bromat i bromid koji daju smjesu Br<sub>2</sub> i Br<sup>-</sup> s koja apsorbira pri 326 nm, što rezultira porastom apsorbancije



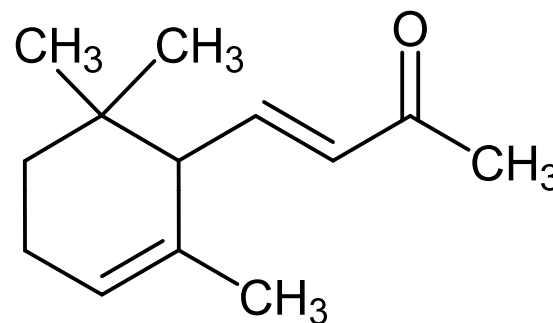
46. Na temelju sljedećih podataka i predloženih strukturnih formula odredite koji izomer je  $\alpha$ , a koji je  $\beta$ :

$\alpha$ -izomer  $\lambda_{\max} = 228 \text{ nm}$ ;  $\epsilon_{\max} = 14000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$\beta$ -izomer  $\lambda_{\max} = 296 \text{ nm}$ ;  $\epsilon_{\max} = 11000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$



strukturna formula I

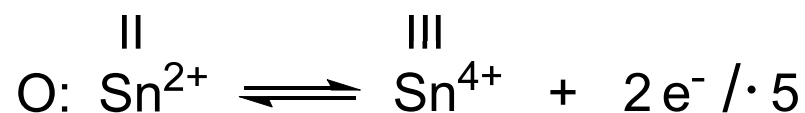
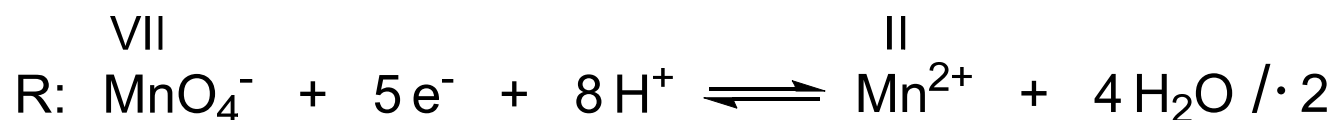
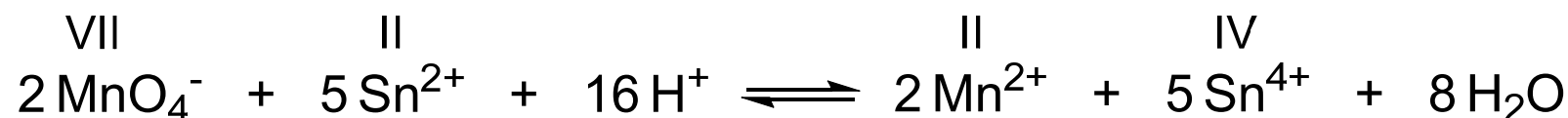


strukturna formula II

- strukturna formula I prikazuje konjugirani izomer, dok strukturna formula II odgovara nekonjugiranom izomeru spoja
- ako u spoju postoji konjugacija, valna duljina apsorpcijskog maksimuma se pomiče prema većim vrijednostima (crveni ili batokromni pomak)
- prema navedenim vrijednostima može se zaključiti da strukturna formula I odgovara  $\beta$ -izomeru, a strukturna formula II  $\alpha$ -izomeru

54. Može li se  $\text{Sn}^{2+}$  određivati fotometrijskom titracijom pomoću  $\text{MnO}_4^-$ ?

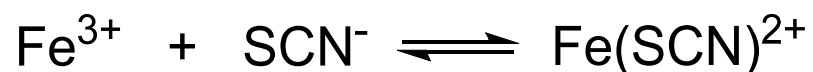
- ioni  $\text{Sn}^{2+}$  se mogu određivati fotometrijskom titracijom pomoću  $\text{MnO}_4^-$
- $\text{Sn}^{2+}$  reagira s  $\text{MnO}_4^-$  ionima u kiselj otopini prema sljedećoj reakciji:



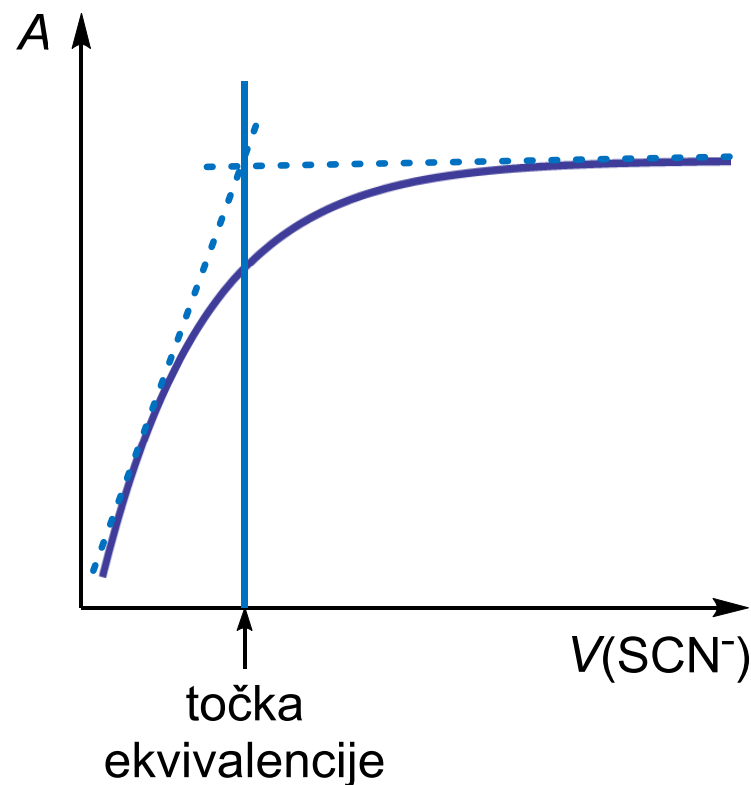
- na početku titracije otopina je bezbojna jer se  $\text{MnO}_4^-$  reducira u  $\text{Mn}^{2+}$
- kad se boja otopine zadrži, ion  $\text{MnO}_4^-$  se nalazi u suvišku i može se očitati vrijednost apsorbancije
- na temelju dobivenih podataka može se konstruirati titracijska krivulja i odrediti volumen u točki ekvivalencije

55. Skicirajte i objasnite krivulju koja opisuje fotometrijsku titraciju željeza(III) otopinom tiocijanatnog iona uz primjenu zelenog filtera. Zašto je potrebno koristiti zeleni filter?

- dodatkom tiocijanatnog iona u otopinu željeza(III) nastaje crveno obojeni kompleks  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  prema reakciji:



- na početku titracije apsorbancija naglo raste zbog povećanja koncentracije kompleksa
- kad se svi ioni  $\text{Fe}^{3+}$  kompleksiraju, apsorbancija više ne ovisi o koncentraciji tiocijanata
- otopina je crvena jer apsorbira zelenu komponentu upadnog zračenja, a propušta crvenu
- zato treba koristiti zeleni filter



56. Objasnite podatke prikazane priloženom tablicom:

Spoj	Tip spoja	$\lambda_{\max}$ / nm	$\epsilon_{\max}$ / L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	olefin	184	≈ 10 000
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	diolefin	185	≈ 20 000
CH <sub>2</sub> =CHCH=CH <sub>2</sub>	diolefin	217	21 000

- 1,3-butadien je spoj s konjugiranim dvostrukim vezama, dok ostali spojevi imaju izolirane dvostruke veze
- ako u spoju postoji konjugacija, valna duljina apsorpcijskog maksimuma ( $\lambda_{\max}$ ) se pomiče prema većim vrijednostima (crveni ili batokromni pomak)
- intenzitet maksimuma ovisi o broju dvostrukih veza (kromofora) u spoju