

***KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET U SPLITU
ZAVOD ZA ANALITIČKU KEMIJU***

E. Generalić – S. Krka

ANALITIČKA KEMIJA

vježbe

Split, listopad 2011.

SADRŽAJ

1.	OSNOVNE RADNJE U LABORATORIJU	5
1.1.	OPĆE UPUTE ZA RAD U LABORATORIJU	5
1.1.1.	Planiranje rada.....	5
1.1.2.	Opis radnog mjesta.....	6
1.1.3.	Čišćenje posuđa.....	7
1.1.4.	Sigurnost u laboratoriju	7
1.2.	MJERENJE MASE.....	8
1.2.1.	Vaganje tvari	8
1.2.2.	Vaganje na odsip	8
1.2.3.	Vaganje točno određene količine	9
1.3.	MJERENJE VOLUMENA	9
1.3.1.	Odmjerne tikvice	10
1.3.2.	Pipete.....	10
1.3.3.	Bireta.....	11
1.3.4.	Menzure.....	11
2.	KVALITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA	12
2.1.	SLIJEDNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE KATIONA	13
2.1.1.	Kationi I. skupine	14
2.1.2.	Kationi II. skupine	15
2.1.3.	Kationi III. skupine	19
2.1.4.	Kationi IV. skupine	21
2.1.5.	Kationi V. skupine.....	23
2.1.6.	Kationi VI. skupine	26
2.2.	SLIJEDNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE ANIONA	27
2.2.1.	Priprava otopine uzorka za sustavno ispitivanje aniona	27
2.2.2.	Prethodno ispitivanje sumpornom kiselinom	28
2.2.3.	Ispitivanje oksidacijskih i redukcijских svojstava aniona	28
3.	KVANTITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA	30
3.1.	GRAVIMETRIJSKA ANALIZA	30
3.1.1.	Taloženje	30
3.1.2.	Filtriranje.....	31
3.1.3.	Sušenje i žarenje.....	33
3.1.4.	Vaganje	34
3.1.5.	Gravimetrijsko određivanje željeza.....	34
3.2.	VOLUMETRIJSKA ANALIZA.....	36
3.2.1.	Indikatori u volumetriji	36
3.2.2.	Titiranje.....	37
3.2.3.	Metode zasnovane na reakcijama neutralizacije.....	37
3.2.4.	Metode zasnovane na redoks reakcijama	38
3.2.5.	Taložne metode	40
3.2.6.	Metode zasnovane na reakcijama stvaranja kompleksa	41
3.2.7.	Standardne otopine u volumetriji	42
3.2.8.	Određivanje oksalne kiseline.....	45
3.2.9.	Određivanje oksalata	46
3.3.	POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA	47
3.3.1.	Potenciometrijsko određivanje završne točke (potenciometrijska titracija)	47
3.3.2.	Određivanje H ₂ SO ₄	47
4.	ANALIZA REALNIH UZORAKA.....	49
4.1.	ANALIZA VODE	49
4.1.1.	pH vode	49
4.1.2.	Tvrdoća vode.....	49
4.1.3.	Određivanje klorida.....	50
4.1.4.	Određivanje kisika.....	51
4.2.	ANALIZA PIVA	52
5.	LITERATURA	53
6.	PRILOZI	54

PROGRAM VJEŽBI

Vježba 1. Rad s analitičkim posuđem i priborom

upoznavanje s posuđem
pipeta - pipetiranje
odmjerna tikvica - razrjeđivanje
vaga - vaganje

Vježba 2. Pojedinačne reakcije kationa

Stalak 1.	Stalak 2.
Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} Cd^{2+} , As^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}	Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+

Vježba 3. Slijedno razdvajanje kationa

centrifuga - centrifugiranje
odvajanje skupina
dokazivanje odijeljenih kationa

Vježba 4. Anioni

Stalak 1.	Stalak 2.
CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, SO_3^{2-} , SCN^- , Br^- , I^- , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, BrO_3^- , NO_2^- , Ac^-	nepoznate skupine aniona

redukcijska, oksidacijska svojstva aniona
reakcija s razrijeđenom i konc. sumpornom kiselinom
određivanje skupine aniona

Vježba 5. Gravimetrija

taloženje i ispiranje
priprema filter papira i filtriranje
žarenje
određivanje željeza

Vježba 6. Volumetrija - priprema standarda

bireta - titiranje
priprema 0.1 mol/L natrijeve lužine
standardizacija - određivanje faktora lužine
priprema 0.02 mol/L kalijeva permanganata
standardizacija - određivanje faktora permanganata

Vježba 7. Volumetrija - određivanje sastava smjese oksalata

Smjesa	Kiselobazna titracija	Redoks titracija
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	+	+
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-	+
NaNO_3	-	-

Vježba 8. Instrumentalne metode analize - potenciometrijska titracija

Vježba 9. Analiza realnih uzoraka

Vodovodna voda - ukupna tvrdoća
Pivo - kiselost

UVOD

Analitička kemija u svojoj osnovi predstavlja znanost o metodama za određivanje sastava supstancije. Iz tih razloga nalazi široku primjenu i znatno utječe na razvitak raznih grana znanosti i tehnike, koje su na bilo koji način povezane s kemijom. Pomoću analitičke kemije, tj. kemijske analize izučava se ne samo sastav zemljine kore, vode, atmosfere već i izvanzemaljska materija. Ogroman značaj ima i analitičko praćenje tehnoloških procesa, analitička kontrola sirovina, međuprodukata i gotovih proizvoda. Na temelju tih saznanja moguće je na najbolji mogući način iskoristiti sirovine, usavršiti tehnološke procese, očuvati okoliš. *Danas možemo reći, ni jedan materijal ne ulazi u primjenu i proizvodnju i ne izlazi iz proizvodnje bez kemijske analize.*

Analitička kemija obuhvaća dva velika područja: *kvalitativnu analizu* i *kvantitativnu analizu*. Kvalitativnom analizom pribavljaju se saznanja o kemijskom identitetu sastojka (analita) u uzorku, a kvantitativna analiza daje brojčane podatke o količini analita u uzorku. Prije izvođenja kvantitativne analize potrebni su kvalitativni podaci.

Postupci i metode kako kvantitativne tako i kvalitativne analize razvijali su se, uglavnom, temeljem ispitivanja kemijskih reakcija različitih iona, prvenstveno u otopinama a najčešće u vodenim otopinama. Pri tome se prati, ne samo sastav polaznih i nastalih vrsta, već i kvantitativni odnosi tijekom reakcija. Dakle, zadatak kvalitativne analize je identifikacija kemijskih vrsta (dokazivanje) koje ulaze u sastav analizirane supstancije. Zadatak kvantitativne analize sastoji se u utvrđivanju količine kemijskih vrsta koji ulaze u sastav danog spoja, odnosno različitih supstancija (određivanje).

Sve metode kemijske analize dijele se na kemijske, fizikalne i fizikalno-kemijske. Kemijske metode analize temelje se na kemijskim reakcijama i nazivaju se još i *klasičnim metodama*. Fizikalne i fizikalno-kemijskim metodama nazivamo još i *instrumentalnim metodama*, zbog toga što se kod ovih metoda koriste različiti instrumenti. Ove metode, instrumentalne, se temelje na korištenju ovisnosti nekih svojstava materije o njenom sastavu, odnosno mogućnošću da se mjerenjem određenog svojstva može utvrditi sastav analizirane supstancije. Instrumentalne metode obuhvaćaju nekoliko velikih skupina metoda kao što su elektroanalitičke metode, optičke itd.

Kemijske metode kvalitativne analize temelje se na praćenju kemijskih reakcija odnosno pojava koje se javljaju djelovanjem nekog poznatog reagensa na ispitivanu supstanciju. Kod toga nastaje neki novi spoj karakterističnih svojstava. Za izvođenje kvalitativne analize može se koristiti više različitih tehnika, ovisno o količini uzorka i reagensa, laboratorijskom priboru te primijenjenoj tehnici rada. Ovisno o količini, masi uzorka i reagensa, metode kvalitativne analize mogu biti (slika 1.):

- Makro (gramske): masa supstancije iznosi 0,5 - 1 g odnosno oko 20 mL otopine (posuđe većeg volumena).
- Semimikro (centigramska): masa uzorka iznosi 0,01 - 0,1 g odnosno oko 1mL otopine (koriste se kušalice, kivete, ...).
- Mikro (miligramska): masa uzorka iznosi 0,001 - 0,01 g, a volumen oko 0,1 mL otopine (reakcije se izvode u jažicama i na satnim stakalcima).
- Ultramikro (mikrogramska): masa uzorka iznosi do 0,001 g, a volumen do 0,01 mL otopine (dokazne reakcije se prate mikroskopom).

Za rutinske analize najčešće se koriste makro i semimikro metode. Oštra granica između njih ne postoji, ali je broj operacija kod semimikro metode smanjen. Semimikro tehnika ima određenu prednost koja je sadržana u:

- smanjenoj količini potrebnih kemikalija i laboratorijskog pribora
- većoj brzini izvođenja same analize, naime radi se s manjom količinom supstancije, pa je za redovite operacije (filtriranje, centrifugiranje, ispiranje, uparavanje...) potrebno mnogo kraće vrijeme.

Kvalitativna kemijska analiza obuhvaća sve analitičke postupke kojima je moguće utvrditi kvalitativni sastav uzorka, odnosno utvrditi komponente koje su prisutne u uzorku. Ova ispitivanja moguće je vršiti na čvrstom uzorku (tzv. suhi postupak), ili u otopini (mokri postupak). Ispitivanja suhim postupkom koriste se vrlo rijetko i to uglavnom kao prethodna ispitivanja ili kao pomoćne dokazne reakcije (npr. da se sol nekog metala pomoću platinske igle unese u oksidacijski dio plamena i prati karakteristična boja plamena). Ispitivanja u otopini daju pouzdanije rezultate pa se zato češće i koriste.

1. OSNOVNE RADNJE U LABORATORIJU

Kemijska analiza je skup metoda i operacija kojima se ispituje da bi se ustanovilo neko svojstvo i kvaliteta te materije, identifikacija vrste i/ili odredila količina neke, odnosno svih dijelova materije. Visoka točnost analitičkih podataka važna je za pravilan izbor i vođenje nekog tehnološkog procesa, kao i za procjenu vrijednosti nekog materijala.

1.1. OPĆE UPUTE ZA RAD U LABORATORIJU

1.1.1. Planiranje rada

Prije početka laboratorijskog rada, student (analitičar) treba proučiti vježbu i postupak rada kako bi mogao razumjeti kemijske reakcije, odnosno pojave, na kojima se temelji određivanje.

Potrebno je napraviti plan rada u laboratoriju kako bi vrijeme bilo potpuno iskorišteno, i kako bi se mirno i bez žurbe napravile sve potrebne radnje. Planiranje je važno i zbog toga što se neke radnje, tijekom postupka analize, ne smiju prekidati npr. filtriranje, ispiranje taloga, i slično.

Student mora imati posebnu bilježnicu (dnevnik rada) gdje će zapisivati sve važne podatke o vježbi, odnosno određivanju. Podaci se u dnevnik unose neposredno nakon svakog mjerenja (vaganja, pipetiranja, titracije, ...). Nikad se podaci mjerenja ne pamte niti pišu na komadiće papira. Dnevnik treba voditi uredno, a sve podatke i jednadžbe pisati čitko i pregledno bez šaranja i brisanja. Pogrešne podatke ne brisati nego precrtati jednom vodoravnom crtom (~~pogrešan podatak~~). Stranice dnevnika ne smiju se kidati.

Osnovni podaci koji moraju biti zapisani u dnevniku su sljedeći:

- Datum početka rada na vježbi
- Naziv određivanja
- Jednadžbe kemijskih reakcija na kojima se temelji određivanje
- Sve podatke mjerenja

- Računanje rezultata iz dobivenih podataka
- Konačni rezultat analize (iz srednjih vrijednosti)

Primjer vođenja dnevnika rada:

Datum: 21. 10. 2000.
Određivanje klorida po Mhoru
Jednadžbe kemijskih reakcija:
$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgCl}$
$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4$
Analitički podaci:
$V_{\text{ot}} = 100 \text{ cm}^3$ Volumen odmjerne tikvice
$V_{\text{pp}} = 25 \text{ cm}^3$ Volumen prijenosne pipete
$c(\text{AgNO}_3) = 0.1024 \text{ mol dm}^{-3}$ Koncentracija AgNO_3
$M(\text{Cl}^-) = 35.453 \text{ g mol}^{-1}$ Molarna masa klorida
Podaci mjerenja:
12.40 cm^3 I. titracija
12.45 cm^3 II. titracija
12.60 cm^3 III. titracija uzorak pretitriran
12.40 cm^3 III. titracija
Računanje rezultata:
$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{12.40 \text{ cm}^3 + 12.45 \text{ cm}^3 + 12.40 \text{ cm}^3}{3} = 12.42 \text{ cm}^3 = 12.42 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$
$m_{\text{Cl}^-} = V_{\text{AgNO}_3} \cdot c_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{V_{\text{ot}}}{V_{\text{pp}}}$
$m_{\text{Cl}^-} = 12.42 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot 0.1024 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 35.453 \text{ g mol}^{-1} \cdot \frac{100 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}{25 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3}$
$m_{\text{Cl}^-} = 0.1804 \text{ g}$
Rezultat analize:
Uzorak sadrži 0.1804 g klorida

1.1.2. Opis radnog mjesta

Svako radno mjesto snabdjeveno je odgovarajućim priborom i reagensima potrebnim za izvođenje analize. Reagensi se nalaze u reagens bočicama volumena oko 30 cm^3 . Koncentrirane kiseline najbolje je uzimati iz bočice snabdjevene kapalicom s brušenim čepom, dok se za sve ostale reagense mogu koristiti kapalice s gumenim nastavcima.

Otopine za analizu najčešće se izdaju u epruvetama ili odmjernim tikvicama, a čvrsti uzorci u posudicama za vaganje ili bocama za prah. U analitičkom laboratoriju se, ako nije drukčije naznačeno, za sve postupke koristi destilirana voda. Boce s destiliranom vodom, plastične ili staklene, uvijek trebaju biti zatvorene.

1.1.3. Čišćenje posuda

Sve posuđe koje se upotrebljava u kvantitativnoj analizi mora biti potpuno čisto. Posuđe se obično pere vodom i deterdžentom, nakon čega se dobro ispere običnom vodom, a zatim dva do tri puta s malom količinom destilirane vode.

Čista je ona posuda čija je unutrašnja stjenka pokrivena tankim jednoličnim filmom vode. Ako se na stjenkama zadržavaju kapljice, kaže se da su stjenke "masne". Masne stjenke uzrokuju pogrešku u radu, tako je potrošak volumetrijske otopine u masnoj bireti veći, a masnom pipetom pipetiramo manje otopine.

Za uklanjanje masnoće sa stjenki posuđa upotrebljava se otopina "kromsumporne" kiseline (30 g $K_2Cr_2O_7$ u 1 dm³ H_2SO_4). Kromsumporna kiselina je jako oksidacijsko sredstvo i s njom valja rukovati pažljivo (nagrizava tekstil i kožu). U posudu koja se čisti, nalije se kiselina i ostavi stajati nekoliko minuta, a zatim se kiselina vrati natrag u bocu. Svježa otopina je narančaste boje i koristi se dok ne pozeleni (od stvorenog Cr(III) iona), odnosno kada više nema sposobnost oksidiranja masnoće. Djelovanje kromsumporne kiseline je mnogo jače kad se zagrije iznad 70 °C.

Posuđe se nakon pranja ispere s dosta vodovodne vode i nakon toga više puta s manjom količinom destilirane vode. Voda nakon ispiranja mora otjecati slobodno i stvarati jednolični film tekućine na stjenkama.

Posuđe je mnogo lakše očistiti ako se ispere odmah nakon upotrebe.

1.1.4. Sigurnost u laboratoriju

Student za vrijeme rada u laboratoriju mora misliti na vlastitu sigurnost, ali i na sigurnost kolega s kojima radi.

U laboratoriju je zabranjeno jesti, piti i pušiti.

Prilikom rada s tekućinama, posebno za vrijeme zagrijavanja, treba paziti da ne dođe do prskanja.

Pazite što dirate. Vruće staklo izgleda potpuno jednako kao i hladno.

Ne smije se kušati okus kemikalija, niti ih mirisati prinoseći ih previše blizu lica.

Otrovne i nagrizajuće tekućine nikad ne pipetirati izravno ustima nego gumenom pumpicom (propipetom) ili pomoću vodene sisaljke.

Sve reakcije i postupke kod kojih izlaze otrovne ili nagrizajuće pare treba obavljati u digestoru.

U slučaju polijevanja kiselinom, lužinom ili nekom drugom nagrizajućom otopinom, najbolja je prva pomoć pranje s mnogo vode.

Opekotine od kiseline ispiru se zasićenom otopinom $NaHCO_3$ a opekotine od lužine s otopinom borne kiseline.

Kiselinu na odjeći neutraliziramo s razrijeđenom otopinom amonijaka, a višak amonijaka se odstrani sušenjem. Lužine na odjeći neutraliziramo razrijeđenom kiselinom, a zatim suvišnu kiselinu neutraliziramo amonijakom.

1.2. MJERENJE MASE

Masu tvari u laboratoriju za kvantitativnu analizu mjerimo vaganjem na analitičkoj vagi s točnošću od 0.0001 g (± 0.1 mg). Ni jednu kvantitativnu kemijsku analizu nije moguće napraviti bez upotrebe vage, jer, bez obzira koju analitičku metodu koristimo, uvijek treba odvagati uzorak za analizu i potrebne količine reagensa za pripravu otopina.

Analitička vaga je osjetljiv i skup instrument s kojim se mora vrlo pažljivo rukovati. O ispravnosti i preciznosti vage ovisi točnost rezultata analize. Najvažnije upute za rukovanje analitičkom vagom i ispravan rad pri vaganju:

- Prije svakog mjerenja treba provjeriti stanje vage i utega te odrediti nul-točku vage. Svaku neispravnost prijaviti asistentu.
- Za vrijeme stavljanja ili skidanja utega i predmeta, vaga mora biti zakočena. Vaga se otkoči i zakoči pažljivo i lagano, bez naglih pokreta.
- Dozvoljeno opterećenje vage je jednako ukupnoj masi utega pripadajućeg kompleta. Utezi se stavljaju na vagu pincetom s vrhovima od kosti, nikako prstima. Ova pinceta ne smije se koristiti u druge svrhe.
- Tvar koja se važe ne stavlja se nikad izravno na zdjelicu vage, već se važe u posudici za vaganje, lađici za vaganje, lončiću ili na satnom staklu.
- Prilikom očitavanja mase mora ormarić vage biti zatvoren. To vrijedi i za određivanje nul-točke vage. I najmanje zračno strujanje može djelovati na njihanje vage, a time i na točnost vaganja.
- Ne vagati tople predmete (može nastati znatna pogreška zbog uzgona). Oko pola sata prije vaganja, predmet se ostavi stajati u eksikatoru pored vage, da se izjednače temperature predmeta i vage.
- Nakon završenog vaganja, izvagani predmet se spremi, utezi skinu i slože u kutiju, a vaga očisti i zatvori. Prašina sa zdjelica i dna vage čisti se s mekanim kistom. Neopterećena vaga mora uvijek biti zakočena (aretirana).

1.2.1. Vaganje tvari

Vaganje uzoraka i reagensa treba obavljati vrlo pažljivo i oprezno kako bi imali što točnije odvagano masu (odvagu). Posebno pažljivo treba raditi prilikom vaganja tvari koje imaju malu gustoću i vrlo sitne čestice kako bi se spriječio gubitak materijala, u obliku fine prašine, prilikom otvaranja i zatvaranja posudice za vaganje kao i za vrijeme presipanja.

Higroskopne tvari treba, budući da one lako vežu vlagu iz zraka, vagati što je moguće brže. Točnije odvage dobijemo ako, nakon sušenja (žarenja) i hlađenja, posudicu (lončić) izvažemo a zatim ponovo sušimo (žarimo). Budući da smo prvi put odredili približnu masu, drugo vaganje je vrlo brzo pa je pogreška zbog higroskopnosti malena.

1.2.2. Vaganje na odsip

Vaganje na odsip se obično upotrebljava za vaganja uzorka za analizu, gdje se odvaga mora nalaziti u stanovitim granicama (± 20 %) oko vrijednosti propisane postupkom, naravno vagano s točnošću od ± 0.1 mg.

Količina uzorka dovoljna za nekoliko odvaga stavi se u posudicu za vaganje. Odvaži se posudica za vaganje zajedno s tvari koja se nalazi u njoj (m_1). Skine se poklopac a posudica nadnese nad čašu i pažljivo odsipa tvar, laganim pokretanjem posudice. U trenutku kad smatramo da smo odsuli potrebnu količinu, posudica za vaganje se uspravi iznad otvora

čaje, i laganim lupkanjem o rub čaje stresu se čestice tvari koje se nalaze na rubu otvora posudice. Zatim se posudica pažljivo poklopi i ponovo važe. Ako je usuta premala količina, doda se još na isti način, i opet važe (m_2).

Ako je prvi put usuto previše, tvar se ne vraća u posudicu za vaganje nego se odbaci i iznova važe. Razlika između mase posudice s uzorkom prije odsipanja i nakon konačnog odsipanja predstavlja masu tvari u čaši ($m_{\text{uzorka}} = m_1 - m_2$).

Odspe se uzorak u drugu čašu i odvaže posudica (m_3). Masa uzorka u drugoj čaši jednaka je ($m_{\text{uzorka}} = m_2 - m_3$).

1.2.3. Vaganje točno određene količine

Točno određena količina tvari važe se na način da se prvo odredi točka mirovanja neopterećene vage (nul-točka vage), a zatim se odvaže prazna posudica za vaganje. Na desnu stranu doda se potrebna masa utega, a tvar koja se važe, čistom i suhom žličicom se pažljivo stavlja u posudicu na lijevoj strani. Posebno pažljivo treba raditi pri kraju vaganja; vrlo mala količina tvari se dodaje laganim treskanjem žličice iznad posudice za vaganje. Kada se vaga potpuno uravnoteži, tj. kada se točka mirovanja poklopi s nul-točkom vage, odvagana je masa tvari jednaka masi dodanih utega.

1.3. MJERENJE VOLUMENA

Za mjerenje volumena u kvantitativnoj analizi upotrebljavaju se odmjerne tikvice, pipete, birete i menzure izrađene od kemijski otpornog stakla. Međunarodni je dogovor da se sve odmjerne analitičko posuđe baždari pri 20 °C.

Tablica 3.1: Masa 1.000 litre vode napunjena pri t °C i preračunato za posudu od borsilikatnog stakla na 20 °C, vagano na zraku utezima od mjedi, gustoće 8.4 g cm^{-3}

$t / ^\circ\text{C}$	m / g	$t / ^\circ\text{C}$	m / g
15	998.00	24	996.33
16	997.86	25	996.09
17	997.71	26	995.85
18	997.54	27	995.49
19	997.37	28	995.32
20	997.18	29	995.05
21	996.98	30	994.76
22	996.78	31	994.47
23	996.56	32	994.17

Odmjerno posuđe se nikad ne suši, nego se ispiru, dva do tri puta, s nekoliko mililitara otopine kojom se radi.

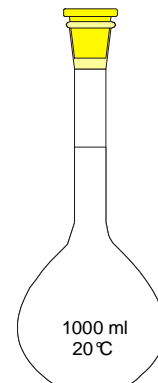
Nakon završenog rada posuđe treba oprati, isprati destiliranom vodom i spremiti. Posebno treba paziti da u odmjernom posuđu duže vrijeme ne stoji lužnata otopina, jer lužina nagriza staklo.

1.3.1. Odmjerne tikvice

Odmjerne tikvice (Slika 1.) su staklene boce, kruškastog oblika s dugim uskim vratom i ravnim dnom. Služe za pripremu točno poznatog volumena otopine uzorka i standardnih otopina reagensa. Oznaka volumena je fluorovodičnom kiselinom urezana oko vrata tikvice da se izbjegne pogreška zbog paralakse (tikvica se tako namjesti ispred očiju da se urezana oznaka vidi kao ravna crta). Odmjerne tikvice su baždarene na uljev, a na svakoj tikvici je označen volumen i temperatura na kojoj je tikvica baždarena.

Odmjerne tikvice se ne smiju zagrijavati niti se u njima smiju izvoditi kemijske reakcije. Prije svake upotrebe treba otopinu obavezno dobro promiješati.

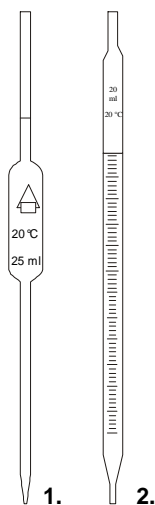
Pripravljene otopine se ne čuvaju u odmjernim tikvicama, već se prebace u čiste i suhe boce s brušenim čepom.



Slika 1. Odmjerna

1.3.2. Pipete

Pipete (Slika 2.) su staklene cijevi koje su na oba kraja sužene. Prema izvedbi i upotrebi razlikujemo prijenosne i graduirane pipete.



Slika 2. Pipete

Prijenosne (pune, trbušaste) pipete (Slika 2.1.) upotrebljavaju se, kada je potrebno točno uzeti manji volumen otopine uzorka ili reagensa. Gornja sužena cijev prijenosne pipete ima na sebi prstenastu oznaku (marku) koja nam označava njen nazivni volumen.

Ako pipeta nije suha, ispere se nekoliko puta s malo otopine koja se pipetira. Usiše se malo otopine, pipeta se postavi u vodoravan položaj i okretanjem ispere a otopina baci. Sisanjem (ustima, propipetom ili vodenom sisaljkom) se povuče tekućina malo iznad oznake i otvor pipete zatvori vrškom kažiprsta. Obriše se vanjska stjenka pipete i laganim popuštanjem kažiprsta tekućina se ispusti do oznake. Oznaka mora biti tangenta na donji rub meniskusa tekućine. Pipeta se prazni tako da maknemo kažiprst i pustimo da tekućina slobodno isteče pazeći da otopina ne prska izvan posude, sačekamo još 15 s i na kraju lagano povučemo vrhom pipete po stjenci posude.

Zabranjeno je ispuhivati pipetu!

Ako nakon istjecanja tekućine ostanu kapi na stjenkama pipete, znači da je pipeta nečista. Pipetu treba oprati i pipetiranje ponoviti. Nakon što je otopina iscurila, pipetu treba isprati i spremiti.

Graduirane pipete (Slika 2.2.) imaju skalu razdijeljenu na jedinice i desetinke mililitra. Zbog svog širokog vrata manje su precizne od prijenosnih pipeta, i koriste se kod uzimanja volumena otopina čija točnost ne mora biti velika. Pune se kao i prijenosne a volumen se može postupno otpuštati.

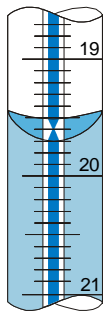
1.3.3. Bireta

Bireta (Slika 3.) je graduirana staklena cijev koja na donjoj strani ima stakleni pipac pomoću kojeg se može ispustiti točno određena količina tekućine. Unutrašnji promjer graduiranog dijela birete mora u čitavoj dužini biti jednak, jer o tome ovisi točnost mjerenja volumena. Svaka bireta je kalibrirana na izljev.

Birete se prvenstveno koriste u volumetrijskoj analizi za titraciju sa standardnom otopinom reagensa. Najčešće se koristi bireta od 50 cm^3 s podjelom na 0.1 cm^3 . Stotinke mililitra se mogu ocijeniti, u najboljem slučaju s točnošću od 0.01 cm^3 , pa se volumen otopine utrošene pri titraciji očitava se i bilježi uvijek na stoti dio mililitra (npr. 15.38 cm^3 ili 19.00 cm^3).

Za serijska određivanja koriste se *automatske birete* (Slika 3.2.). Povezane su s bocom u kojoj se nalazi otopina za titraciju. U bocu se pomoću gumene pumpice pumpa zrak, a tlak zraka podiže otopinu do vrha birete. Kada se bireta napuni, otpusti se odušak, tlak zraka u boci padne i bireta se automatski namjesti na nulu. Rad s automatskim boretama je daleko brži i manja je potrošnja standardne otopine.

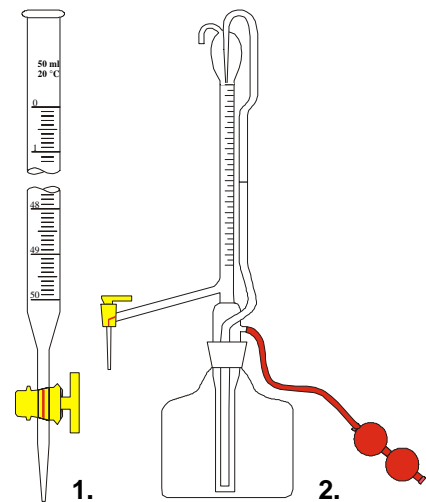
Kod prozirnih tekućina oznaka mora biti tangenta na donji rub, a kod neprozirnih, kao što je otopina kalijeva permanganata, na gornji rub meniskusa tekućine. Položaj oka, kod svih volumetrijskih posuda, mora biti u visini meniskusa (Slika 4.). U protivnom, zbog paralakse (prividna promjena položaja promatranog objekta s promjenom mjesta promatrača), doći će do greške pri očitavanju volumena tekućine u bireti i to pozitivne greške ako je oko niže, a negativne ako je više od ravnine meniskusa.



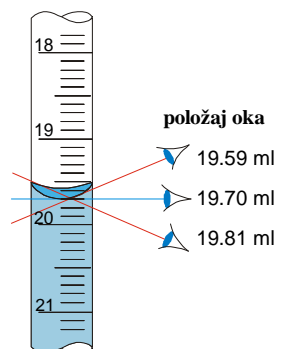
Slika 5. Schellbachova bireta

1.3.4. Menzure

Menzure (Slika 6.) su graduirani stakleni cilindri veličine od 2 do preko 2000 cm^3 . Koriste se za mjerenje volumena čija točnost ne mora biti velika. Što je menzura većeg volumena, odnosno većeg promjera, veća je pogreška mjerenja.



Slika 3. Birete



Slika 4. Paralaksa

Pogreške uslijed paralakse se izbjegavaju upotrebom Schellbachove birete (Slika 5.). One imaju s unutrašnje strane, nasuprot podjeli, utaljenu vrpću od mliječnog stakla u sredini koje se nalazi plava crta. Razina tekućine se vrlo lako uoči jer, lomom svjetlosti u meniskusu, plava crta dobiva oblik dvostrukog šiljka.



Slika 6. Menzura

2. KVALITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA

Kvalitativna kemijska analiza obuhvaća sve analitičke metode kojima je moguće utvrditi kvalitativni sastav uzorka. Klasična sustavna kvalitativna analiza obuhvaća metode razdvajanja i dokazivanja kojima utvrđujemo od kojih je kemijskih elemenata ili spojeva sastavljena neka tvar. Za izvođenje kvalitativne kemijske analize koristi se više različitih metoda rada, ovisno o količini upotrijebljenog uzorka, volumenu uzorka i reagensa, laboratorijskom priboru korištenom za analizu te primijenjenoj tehnici rada. Prema masi uzorka razlikujemo gramsku metodu analize (masa uzorka $> 10^{-1}$ g, volumen reakcijske otopine > 10 cm³), centigramsku metodu (masa uzorka je od 10^{-2} do 10^{-1} g, a volumen reakcijske otopine od 1 do 10 cm³), miligramsku metodu (masa uzorka je od 10^{-3} do 10^{-2} g, volumen reakcijske otopine od 0.1 do 1 cm³) i mikrogramsku metodu analize (masa uzorka je od 10^{-6} do 10^{-3} g, volumen reakcijske otopine od 10^{-5} do 10^{-1} cm³).

U ovim materijalima bit će dane upute za razdvajanje i dokazivanje kationa i aniona centigramskom metodom.

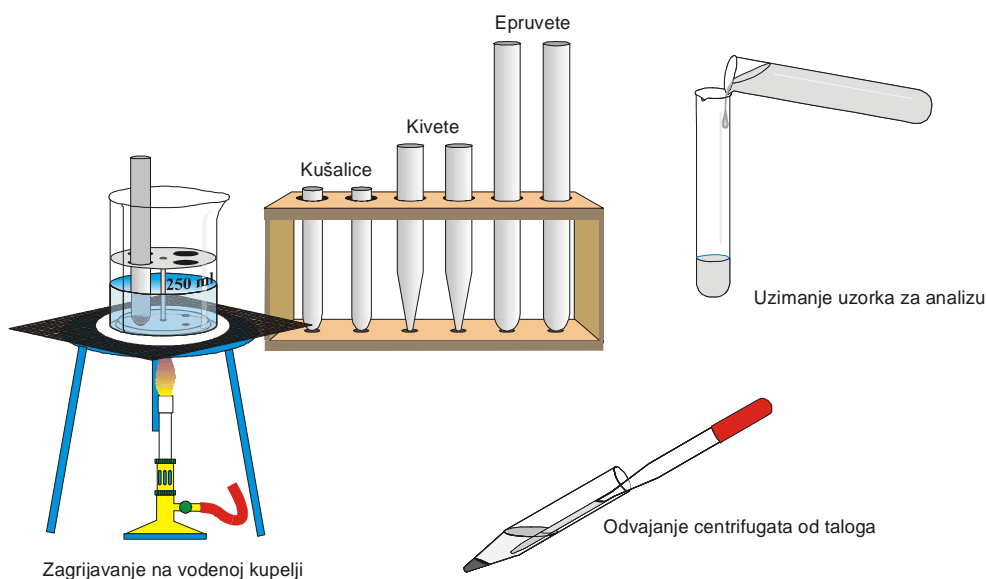
Da bi se analiza izvela uspješno, reagensi se moraju dodavati u točno određenim volumenima. Na temelju poznatog volumena kapi (~ 0.05 cm³) može se približno izračunati koliko kapi sadrži određeni volumen reagensa potreban pri analizi (npr. za 0.5 cm³ otopine potrebno je 10 kapi).

Za analizu se uzima 1 cm³ ispitivane otopine u označenu epruvetu.

Talog se od otopine odvaja centrifugiranjem u centrifugi. Centrifuga se mora ravnomjerno opteretiti, odnosno epruvete ravnomjerno rasporediti u glavi centrifuge. To se postiže dodavanjem, prema potrebi, epruveta napunjenih s odgovarajućom količinom vode. Centrifugiranje traje oko jednu minutu. **CENTRIFUGA SE SMIJE OTVORITI TEK KADA SE POTPUNO ZAUSTAVI.**

Poslije centrifugiranja otopina iznad taloga se pažljivo izvuče kapaljkom i prenese u čistu i označenu epruvetu, a talog se ispere ili s 1 cm³ destilirane vode ili s nekim pogodnim otapalom.

Zagrijavanje ispitivane otopine se najčešće izvodi u vodenoj kupelji.



Za utvrđivanje prisutnosti nekog sastojka u ispitivanoj tvari obično se upotrebljava pojam *dokazivanje*, dok je u kvantitativnoj analizi u upotrebi pojam *određivanje*. Tvar koja

se koristi za analizu, a koja mora predstavljati reprezentativni sastav nekog materijala, naziva se *uzorak*.

Kvalitativna analiza anorganskih tvari najčešće se sastoji se od dokazivanja kationa i aniona u analiziranom materijalu. Kvalitativna ispitivanja moguće je izvoditi na čvrstom uzorku (reakcije suhim putem) i u otopini (reakcije mokrim putem). Temeljitija i sigurnija su ispitivanja u otopini pa se u praktičnom radu najčešće i koriste, dok se reakcije na čvrstom uzorku koriste za prethodna ispitivanja ili kao pomoćne dokazne reakcije.

Za uspješno izvođenje kvalitativne kemijske analize potrebno je ostvariti odgovarajuće uvjete rada (pH otopine, temperaturu, koncentraciju reagensa) te odabrati najpogodniju i najosjetljiviju dokaznu reakciju što je zbog male količine uzorka od posebnog značaja.

2.1. SLIJEDNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE KATIONA

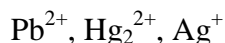
Sustavna analiza uzorka zahtijeva utvrđivanje kvalitativnog i kvantitativnog sastava uzorka. Kako je najveći broj analiza prilagođen radu u otopini, uzorak treba prevesti u otopinu i analizirati. Vrlo rijetko se može izravno u izvornoj otopini dokazati prisutnost različitih aniona ili kationa, bez prethodnog razdvajanja. Prisutne vrste jedne drugima smetaju zato što s nekim reagensom može, isto ili slično, reagirati više kationa (aniona) pa je teško ili nemoguće analizirati takav uzorak iz izvorne otopine.

Kationi su podijeljeni u manje skupine na temelju taloženja sa skupinskim taložnim reagensom koji katione izdvaja iz otopine u obliku teško topljivog taloga. Na ovaj način su kationi podijeljeni u šest skupina koje, svaka za sebe, obuhvaćaju manji broj kationa. Skupine se odijele taloženjem zajedničkim taložnim reagensom a potom se unutar skupine svaki kation za sebe odjeli i dokaže specifičnim reakcijama.

Tablica 2.1.: Analitičke skupine kationa

Skupina	Kationi	Značajka skupine	Skupinski reagens	Zajednički ion
I.	Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+	talože se kao kloridi	razrijeđena HCl	Cl^-
II.	Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	II. a sulfidi netopljivi u KOH (Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+})	H_2S uz HCl	S^{2-}
		II. b sulfidi topljivi u KOH (As^{3+} , As^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+})		
III.	Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}	talože se kao hidroksidi	NH_4OH + NH_4Cl	OH^-
IV.	Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}	talože se kao sulfidi	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	S^{2-}
V.	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}	talože se kao fosfati	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	PO_4^{3-}
VI.	Na^+ , K^+ , NH_4^+	nema zajedničkog taložnog reagensa	nema reagensa	–

2.1.1. Kationi I. skupine



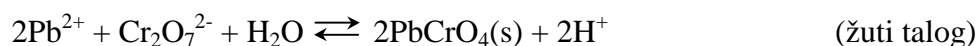
Kationi I. skupine talože se u obliku teško topljivih klorida. Zajednički reagens za taloženje kationa I. skupine je razrijeđena klorovodična kiselina, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$.

Uzme se manja količina uzorka, oko 1 cm^3 , u kivetu i dodaje klorovodična kiselina, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$, do potpunog taloženja. Potpunost taloženja provjerava se tako što se, u bistru otopinu iznad taloga, doda 1–2 kapi reagensa. Ako se otopina muti znači da taloženje nije potpuno i da se mora dodati još reagensa.

Otopina se centrifugira i bistra otopina iznad taloga se kapaljkom prenese u čistu i označenu kivetu. Talog se ispere s 10 kapi vode kojoj je dodana kap HCl, i dalje analizira na prisutnost kationa I. skupine.

OLOVO

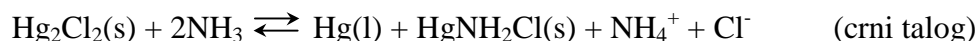
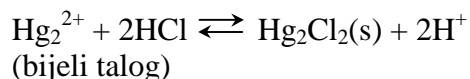
Ispranom talogu se doda nekoliko kapi vode i zagrije u vodenoj kupelji. PbCl_2 je topljiv u vrućoj vodi. Odvoji se talog od otopine, a otopini se doda nekoliko kapi otopine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$, i čvrstog natrijeva acetata. Nastajanje žutog taloga ukazuje na prisutnost **olova**.



Ditizon daje s Pb^{2+} ionom tamnocrveni kompleks u neutralnom i amonijakalnom mediju.

ŽIVA

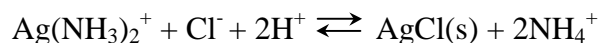
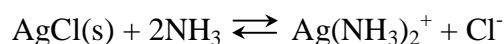
Taloga nakon odvajanja olova doda se nekoliko kapi koncentrirane otopine amonijaka. Ako talog pocrni prisutna je **živa**.



Difenilkarbazon daje s Hg_2^{2+} ionima plavoljubičasto obojenje ili talog, koji u kiselom mediju prelazi u narančastocrveni.

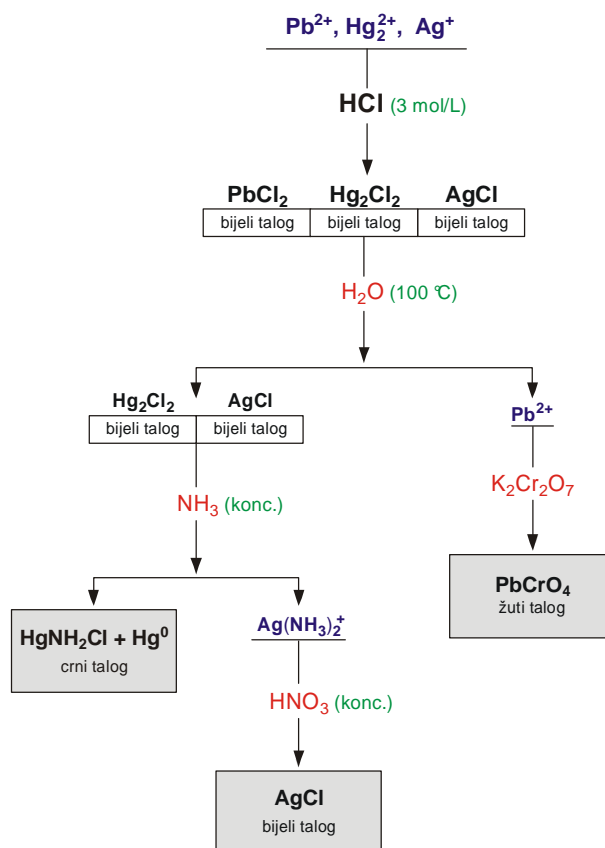
SREBRO

Centrifugat nakon odvajanja žive zakiseli se dušičnom kiselinom, $c(\text{HNO}_3) = 6 \text{ mol dm}^{-3}$. Bijeli sirasti talog ukazuje na prisutnost **srebra**.

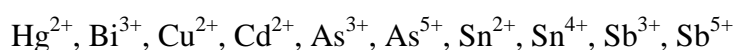


Ditizon daje u neutralnoj otopini s Ag^+ ionima ljubičasti talog koji u slabo kiselom mediju prelazi u žuti topljivi kompleks.

Tablica 2.2. Prikaz taloženja, razdvajanja i dokazivanja kationa I. skupine



2.1.2. Kationi II. skupine

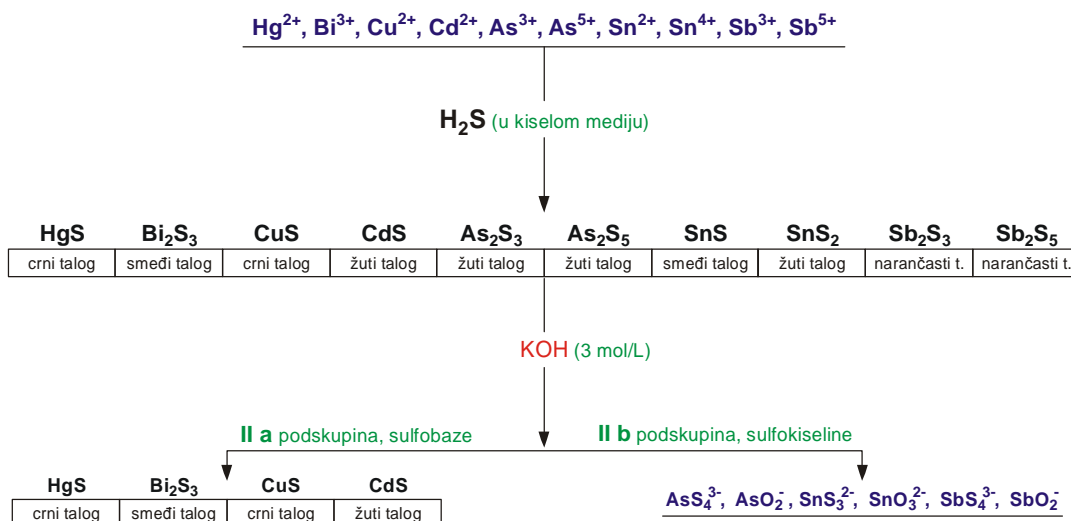


Kationi II. skupine talože se u obliku teško topljivih sulfida. Zajednički taložni reagens je H_2S u kloridno-kiselom mediju, $c(\text{HCl}) = 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$. Kationi druge skupine mogu se podijeliti u dvije podskupine ovisno o reakciji s KOH .

Manja količina otopine uzorka nakon odvajanja I. skupine kationa doda se u kušalicu. Otopini se doda klorovodična kiselina, $c(\text{HCl}) = 0.6 \text{ mol dm}^{-3}$, i zagrije toliko da se kušalica može držati rukom. Otopina se prebaci u Erlenmeyerovu tikvicu i, preko koljena za Kippov aparat, 2 do 3 minute uvodi H_2S uz stalno protresivanje tikvice. Nakon toga se doda toliko destilirane vode da se volumen udvostruči, čime se koncentracija klorovodične kiseline smanji na 0.3 mol dm^{-3} . Ponovo se uvodi H_2S do potpunog taloženja. Centrifugira se i centrifugat odvoji od taloga. Talog se ispere s H_2S vodom i ponovo centrifugira.

Ispranom talogu se doda kalijeva hidroksida, $c(\text{KOH}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$, promiješa i zagrije na vodenoj kupelji 3 minute. Centrifugira se i talog odijeli od centrifugata. Talog sadrži sulfide kationa II.a podskupine a centrifugat otopljene kompleksne ione II.b podskupine.

Tablica 2.3. Prikaz taloženje II. skupine kationa i razdvajanja u podskupine

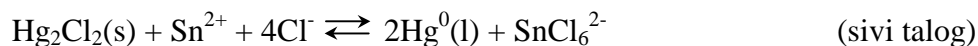
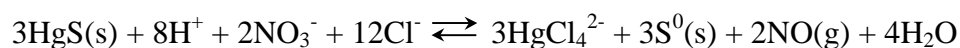


2.1.2.1. Razdvajanje i dokazivanje kationa II.a podskupine

ŽIVA

Talogu nakon obrade i otapanja II.b skupine doda se nekoliko kapi dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$. Zagrije se na vodenoj kupelji 2–3 minute uz miješanje i centrifugira. Zaostali talog analizira se na prisutnost žive a centrifugat spremi za dokazivanje ostalih kationa II.a skupine.

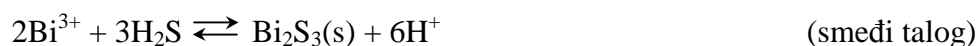
Talog se otopi u zlatotopci ($\text{HNO}_3:\text{HCl} = 1:3$), doda se par kapi vode i kuha na vodenoj kupelji 2 minute. Ohlađenoj otopini doda se otopina SnCl_2 , $c(\text{SnCl}_2) = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$. Bijeli svilenkasti talog, Hg_2Cl_2 , koji može biti i siv od nastale elementarne žive, ukazuje na prisutnost **žive**.

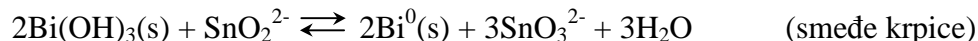


Difenilkarbazon daje s Hg^{2+} ionom plavoljubičasti kompleks u nitratno-kiselom mediju.

BIZMUT

Centrifugatu nakon odvajanja žive doda se, kap po kap, koncentrirane otopine amonijaka dok otopina ne postane lužnata (promjena boje indikator papira). Pojava bijelog taloga ukazuje na prisutnost bizmuta. Centrifugira se i centrifugat spremi za daljnju analizu, a u talogu se dokazuje prisutnost bizmuta. Talog se ispere vodom i doda se svježije pripravljene otopine natrijeva stanata (Na_2SnO_2). Ukoliko je prisutan bizmut talog odmah posmeđi od izlučenog elementarnog **bizmuta**.

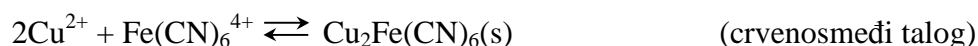




Tiourea daje s Bi^{3+} ionima intenzivno žuto obojenje, u nitratno-kiselom mediju.

BAKAR

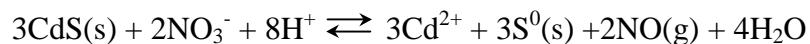
Amonijakalni centrifugat nakon taloženja bizmuta analizira se na prisutnost Cu^{2+} i Cd^{2+} iona. Ukoliko je centrifugat modro obojen prisutan je bakar. Centrifugat se podijeli u dva dijela. Jedan dio se zakiseli octenom kiselinom i doda se par kapi otopine $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$. Pojava crvenosmeđeg taloga ili obojenja ukazuje na prisutnost **bakra**.



Kupron (alfabenzoinoksim) daje s Cu^{2+} ionima zeleno obojenje ukoliko se nastali spoj izloži amonijakalnim parama.

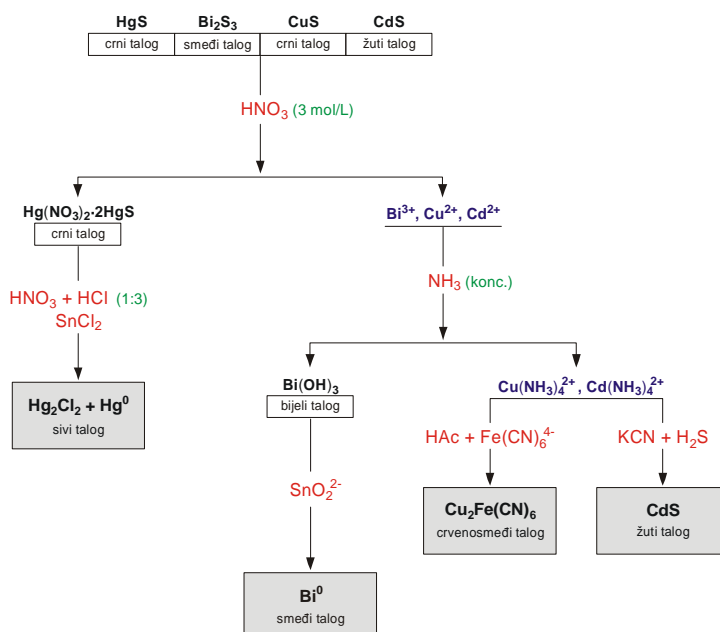
KADMIJ

Drugi dio centrifugata analizira se na prisutnost kadmija. Ukoliko je otopina obojena modro bakar se mora maskirati. To se izvodi dodatkom KCN dok se otopina ne obezboji. Uvodi se plinoviti H_2S a pojava žutog taloga ukazuje na prisutnost **kadmija**.



Difenilkarbazid daje s Cd^{2+} ionima u amonijakalnom i octeno-kiselom mediju ljubičasti talog ili obojenje.

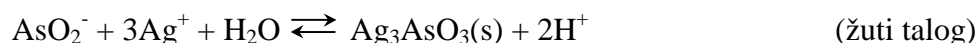
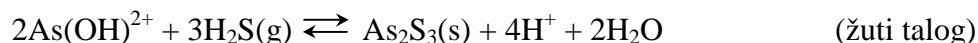
Tablica 2.4. Prikaz razdvajanja i dokazivanja kationa II.a podskupine



2.1.2.2. Razdvajanje i dokazivanje kationa II.b podskupine

ARSEN

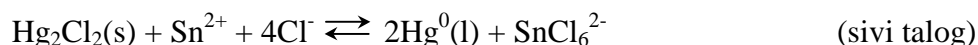
Centrifugat nakon otapanja II.a skupine zakiseli se dodatkom klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol dm}^{-3}$. Nastali talog sulfida II.b skupine se centrifugira i talogu doda, ovisno o količini, 5–6 kapi koncentrirane HCl. Zagrije se na vodenoj kupelji 5 minuta uz miješanje. Centrifugira se i centrifugat spremi za dokazivanje kositra i antimona. Talog se opere vodom do negativne reakcije na kloride. Opranom talogu se doda 3–4 kapi koncentrirane HNO_3 i talog otopi zagrijavanjem na vodenoj kupelji. Bistroj otopini se doda par kapi AgNO_3 i natrijeva acetata. Pojava crvenosmeđeg taloga ukazuje na prisutnost **arsena**.



Ditizon s arsen(III) ionima daje žuto obojenje.

KOSITAR

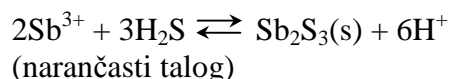
Kloridno-kiseli centrifugat nakon odvajanja arsena razdijeli se u dva dijela. Jednom dijelu, u kojem se dokazuje kositar, doda se nekoliko kapi klorovodične kiseline i otopine Hg_2Cl_2 . Pojava bijelog svilenkastog taloga koji stajanjem posivi ukazuje na prisutnost **kositra**.



Ditizon u kiseljoj otopini sa Sn^{2+} ionima daje ljubičasto obojenje.

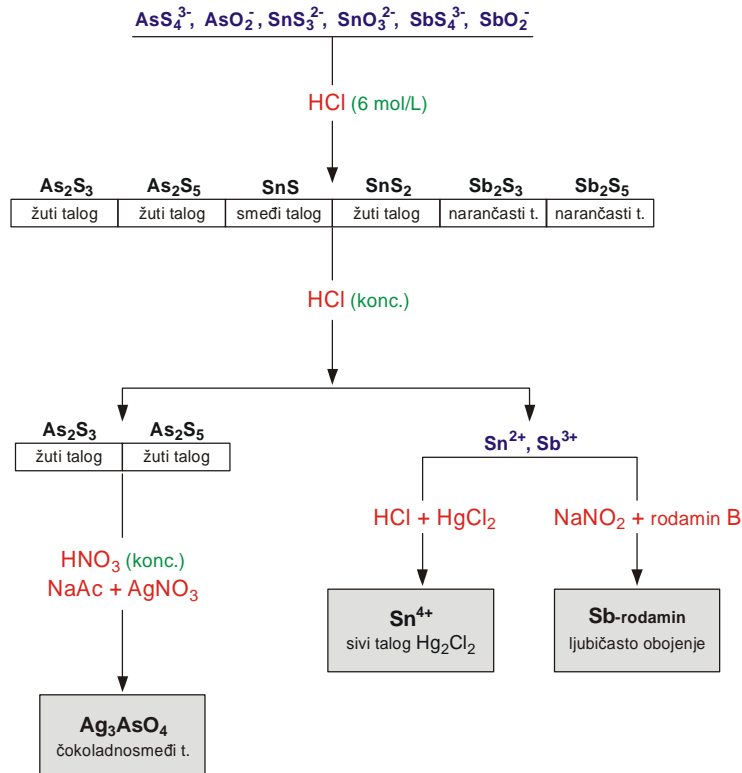
ANTIMON

U manju količinu centrifugata u kojoj se dokazuje antimon doda se koncentrirani amonijak (NH_3) i 0.1 g oksalne kiseline ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) te zagrije. Doda se 2 kapi zasićene otopine H_2S . Nastaje narančasti talog što ukazuje na prisutnost **antimona**.

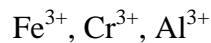


Rodamin B i čvrsti NaNO_2 se dodaju u otopinu, a pojava blijedoljubičasto-plavog obojenja ukazuje na prisutnost **antimona**. Usporedno se napravi i slijepa proba.

Tablica 2.5. Prikaz razdvajanja i dokazivanja kationa II.b podskupine



2.1.3. Kationi III. skupine



Kationi III. skupine odvajaju se od ostalih skupina u obliku teško topljivih hidroksida. Taložni reagens je vodena otopina amonijaka. Da bi kvantitativno istaložili treću skupinu kationa koncentracija OH^- iona mora biti tolika da zadovolji konstante produkta topljivosti ovih hidroksida, a da se ne istalože hidroksidi ostalih skupina eventualno prisutnih u otopini.

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}}\{\text{Fe}(\text{OH})_3\} &= 3.2 \cdot 10^{-38} \\ K_{\text{sp}}\{\text{Al}(\text{OH})_3\} &= 1 \cdot 10^{-32} \\ K_{\text{sp}}\{\text{Cr}(\text{OH})_3\} &= 6.3 \cdot 10^{-31} \end{aligned}$$

Stalna koncentracija OH^- iona održava se puferom. U otopinu se doda neka amonijeva sol, čime se stvara sustav $\text{NH}_4\text{OH} / \text{NH}_4\text{Cl}$ koji održava stalni pH otopine. Koncentracija OH^- iona, odnosno pH, ovisi o omjeru koncentracija amonijaka i njegove soli.

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_4\text{OH}} \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

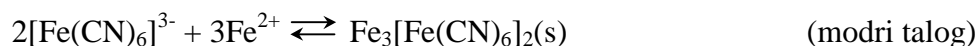
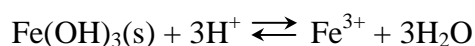
Manja količina izvorne otopine uzorka koji sadrži katione III. skupine (1 do 2 cm^3) prelije se u kivetu i doda se kap koncentrirane otopine dušične kiseline (za oksidaciju Fe^{2+} u Fe^{3+}) te zagrije. Otopini se doda 1 cm^3 otopine NH_4Cl , ($w = 20\%$), a potom toliko otopine

amonijaka $c(\text{NH}_3) = 6 \text{ mol dm}^{-3}$, dok otopina ne bude lužnata (indikator papir). Ako je izvorna otopina prekisela može se dodati nekoliko kapi koncentrirane otopine amonijaka. Zagrije se na vodenoj kupelji 2–3 minute, uz stalno miješanje. Nastali talog hidroksida odvoji se centrifugiranjem, opere i analizira na prisutnost kationa III. skupine.

Talogu hidroksida III. skupine doda se 8–10 kapi otopine natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 6 \text{ mol dm}^{-3}$, i promiješa staklenim štapićem. Doda se 7–8 kapi otopine H_2O_2 , ($w = 3 \%$), promiješa i zagrijava na vodenoj kupelji 2–3 minute. Centrifugira se i lužnati centrifugat prenese u drugu kušalicu (za dokazivanje Al^{3+} i Cr^{3+} iona), a talog opere vodom.

ŽELJEZO

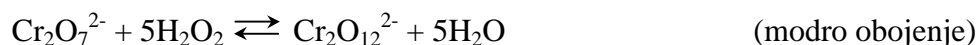
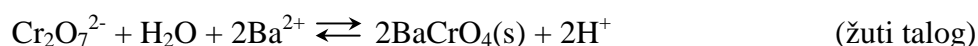
Oprani talog hidroksida otopi se s par kapi razrijeđene dušične kiseline, $c(\text{HNO}_3) = 3.5 \text{ mol dm}^{-3}$, a potom se doda 2–3 kapi vodikova peroksida, ($w = 3 \%$). Jedna kap ove otopine stavi se na satno stakalce i doda se kap dvije otopine $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $c\{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\} = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$. Nastanak tamnomodrog taloga ukazuje na prisutnost **željeza**. Željezo se može dokazati i tako da se na satno stakalce stavi kap otopine uzorka kojoj se doda kap dvije otopine amonijeva tiocijanata. Pojava tamnocrvenog obojenja ukazuje na prisutnost **željeza**.



Dimetilgliksim daje u amonijakalnoj otopini s Fe^{2+} ionima crveno obojenje.

KROM

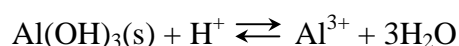
Lužnati centrifugat nakon odvajanja željeza podijeli se na dva dijela, za dokazivanje aluminijske i kroma. Žuta boja ove otopine ukazuje na prisutnost kroma. Ukoliko boja nije izrazita ispita se je li prisutan krom tako da se par kapi ove otopine prenese u kušalicu i zakiseli otopinom octene kiseline, $c(\text{HAc}) = 6 \text{ mol dm}^{-3}$. Doda se kap dvije otopine barijeva acetata. Pojava žutog taloga ukazuje na prisutnost **kroma**. Talogu se doda 10 kapi klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$, i zagrije jednu minutu na vodenoj kupelji. Centrifugira se i nastali bijeli talog odbaci. Par kapi centrifugata prenese se u kušalicu ili na filter papir, doda 2 kapi H_2O_2 , $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3 \%$. Pojava plavog obojenja koje ubrzo izbledi ukazuje na prisutnost **kroma**. Ako se doda eter, sloj etera obojit će se intenzivnom modrom bojom od prisutnog peroksodikromatova iona.



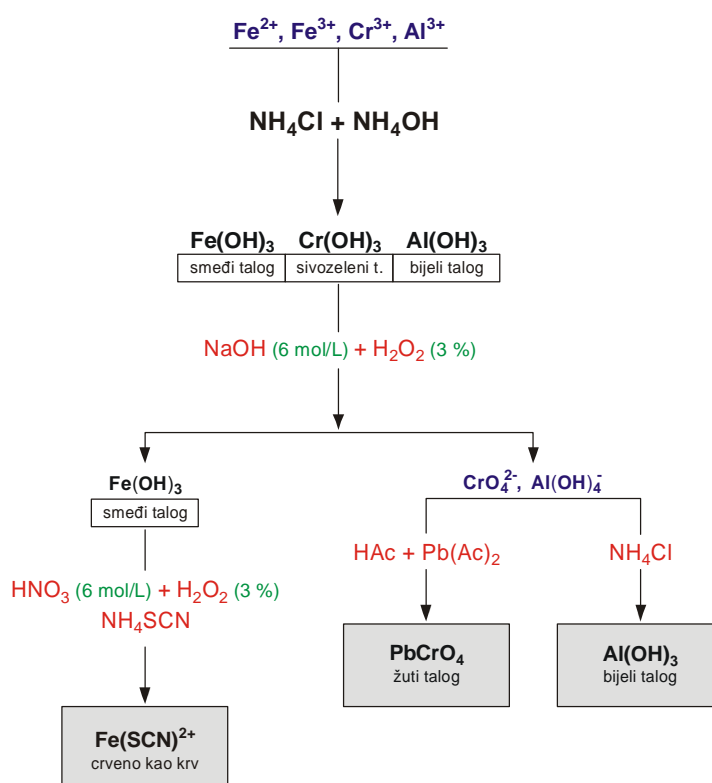
Benzidin, daje s CrO_4^{2-} ionom u lužnatom mediju plavo obojenje.

ALUMINIJ

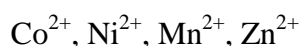
Ostatku lužnatog centrifugata doda se čvrstog NH_4Cl i zagrije na vodenoj kupelji 2–3 minute. Nastanak bijelog želatinoznog taloga ukazuje na prisutnost aluminija. Centrifugiranjem se odvoji talog od otopine. Talog se otopi dodatkom klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$, doda se kap dvije 0.1 % otopine alizarina S i zaluži amonijakom, $c(\text{NH}_3) = 6 \text{ mol dm}^{-3}$ pri čemu se otopina oboji ljubičasto. Dodatkom octene kiseline, $c(\text{HAc}) = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$, nastaje svijetloružičasti talog koji ukazuje na prisutnost **aluminija**.



Tablica 2.6. Prikaz taloženja, razdvajanja i dokazivanja kationa III. skupine



2.1.4. Kationi IV. skupine



Kationi IV. skupine talože se u obliku teško topljivih sulfida ali se, za razliku od kationa II. skupine, sulfidi kationa IV. skupine talože u lužnatom mediju. Zajednički taložni reagens za ovu skupinu kationa je H_2S u amonijakalnom mediju (ili otopina $(\text{NH}_4)_2\text{S}$), čime se postiže veća koncentracija sulfidnog iona koja je potrebna za zadovoljenje konstante produkta topljivosti sulfida četvrte skupine.

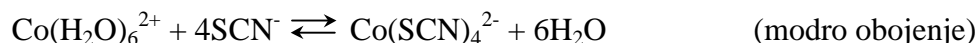
Otopini s kationima četvrte skupine doda se $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ i otopina zagrije do vrenja na vodenoj kupelji. Nastali talog odvoji se centrifugiranjem i opere vodom kojoj je dodan čvrsti NH_4NO_3 zbog sprečavanja peptizacije.

Oprani talog sulfida IV. skupine otopi se dodatkom klorovodične kiseline, $c(\text{HCl}) = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$. Ukoliko se cjelokupni talog ne otopi, kuhanjem se ukloni H_2S iz otopine a talog odvoji centrifugiranjem. U otopini se nalaze Mn^{2+} i Zn^{2+} ioni, a u talogu CoS i NiS .

Talog koji sadrži CoS i NiS može se otopiti zlatotopkom ili koncentriranom dušičnom kiselinom. Nakon otapanja, zagrijavanjem na vodenoj kupelji, se ukloni klor a potom otopina razrijedi na dvostruki volumen.

KOBALT

Otopina se razdijeli u dva dijela. U prvom dijelu se ispita prisutnost Co^{2+} iona tako da se u kušalicu kapalicom prenese par kapi otopine i doda čvrstog NaF do zasićenja. Potom se doda 5–6 kapi zasićene otopine NH_4SCN i desetak kapi amilnog alkohola te se kušalica lagano protrese. Ukoliko se sloj amilnog alkohola oboji plavo prisutan je **kobalt**.



α -nitrozo- β -naftol u kloridno-kiseloj otopini oksidira Co^{2+} iona u Co^{3+} ion uz nastajanje crvenosmedeg taloga.

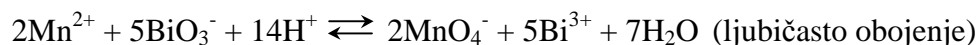
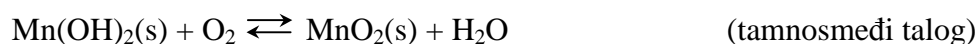
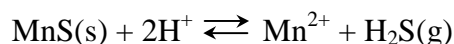
NIKAL

U drugom dijelu otopine dokazuje se nikal. Prenese se par kapi uzorka u kušalicu i zaluži amonijakom, $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$. Lužnatost otopine provjeri se lakmus papirom. Doda se 2–3 kapi alkoholne otopine dimetilglioksima. Pojava svijetlocrvenog želatinoznog taloga ili obojenja ukazuje na prisutnost **nikla**.



MANGAN

Talogu zaostalom nakon otapanja ZnS i MnS doda se NaOH , $c(\text{NaOH}) = 6 \text{ mol dm}^{-3}$, i 1–2 kapi H_2O_2 , $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3 \%$. Cink prelazi u otopinu kao cinkat ion, a tamnosmeđi talog ukazuje na prisutnost mangana. Talog se odijeli, ispere i otopi u razrijeđenoj HNO_3 . Uzme se dio otopine i doda čvrstog NaBiO_3 . Pojava ljubičastog obojenja od nastalog MnO_4^- iona ukazuje na prisutnost **mangana**.



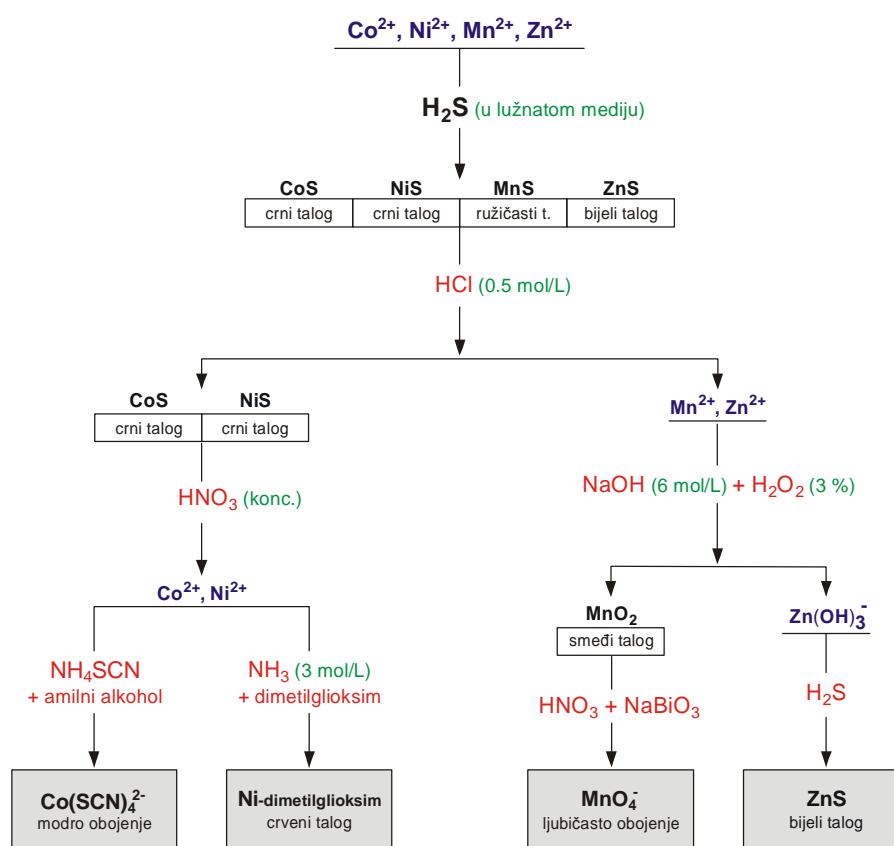
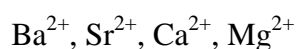
Salicilaldioksim u lužnatom mediju s Mn^{2+} ionom daje prljavo zeleno obojenje.

CINK

Centrifugat nakon određivanja mangana se razrijedi na dvostruki volumen i H_2O_2 ukloni zagrijavanjem do vrenja na vodenoj kupelji. Prenese se u kušalicu par kapi otopine, doda se desetak kapi ditizona otopljenog u CCl_4 i protrese. Pojava ružičastog obojenja u vodenom sloju ukazuje na prisutnost **cinka**. Cink se može dokazati i tako da se u lužnatom otopinu uvodi H_2S pri čemu, u prisutnosti Zn^{2+} iona, nastaje bijeli talog, ZnS . Talog je topljiv u klorovodičnoj kiselini.



Tablica 2.7. Prikaz taloženja, razdvajanja i dokazivanja kationa IV. skupine

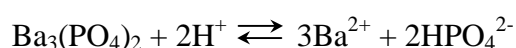
**2.1.5. Kationi V. skupine**

Kationi V. skupine talože se u obliku teško topljivih fosfata. Zajednički taložni reagens za taloženje kationa ove skupine je amonijev fosfat, $c\{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\} = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Dio uzorka kationa V. skupine (oko 1 cm^3) prenese se u kivetu i doda 10 kapi otopine amonijeva fosfata, $c\{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\} = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$. Doda se koncentrirane otopine NH_3 dok otopina ne postane jako lužnata (lakmus papir ili miris na amonijak). Nastali talog odvoji se centrifugiranjem, dobro ispere vodom i dalje analizira na prisutnost kationa V. skupine.

BARIJ

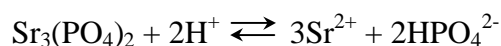
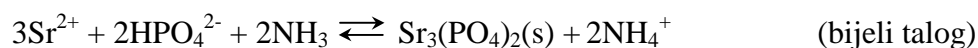
Ispranom talogu doda se 5 kapi koncentrirane octene kiseline i dobro promiješa. Ukoliko ostane neotopljenog taloga otopi ga se dodavanjem vode kap po kap, sve dok se cjeli talog ne otopi. Ukoliko je ukupni volumen otopine manji od 2 cm³ doda se još vode. Otopini se doda 5–6 kapi kalijeva kromata, $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, a nastali žuti talog ukazuje na prisutnost **barija**. Talog se odvoji centrifugiranjem i otopi koncentriranom klorovodičnom kiselinom, dodajući kiselinu kap po kap. Upari se na vodenoj kupelji na pola početnog volumena i ispita bojanjem plamena. Zeleno obojenje plamena ukazuje na prisutnost **barija**.



Natrijev rodinzonat u neutralnom ili slabo kiselom mediju s Ba^{2+} ionom daje crvenosmeđi talog.

STRONCIJ

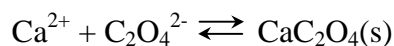
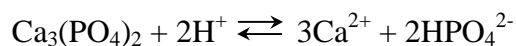
Centrifugat nakon odvajanja barija, u kojem je višak kromata i ostali kationi V. skupine, se zaluži otopinom NH_3 , dodajući NH_3 kap po kap sve dok se ne osjeti miris na amonijak. Nastali talog odvoji se centrifugiranjem a centrifugat baci. Talog se otopi koncentriranom octenom kiselinom, doda mu se isti volumen vode i 4–5 kapi amonijeva sulfata, $c\{(\text{NH}_4)\text{SO}_4\} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Otopina se zagrije na vodenoj kupelji do vrenja, ohladi na sobnu temperaturu i centrifugira. Nastali bijeli talog ukazuje na prisutnost **stroncija**. Talog se ispere vrućom vodom i otopi, dodavanjem kap po kap, koncentriranom klorovodičnom kiselinom. Napravi se test bojanja plamena. Pojava karmincrvenog obojenja u nesvjetlećem dijelu plamena Bunsenova plamenika ukazuje na prisutnost **stroncija**.



Natrijev rodinzonat u neutralnom mediju s Sr^{2+} ionom daje crveni talog.

KALCIJ

Centrifugat iza odvajanja stroncija ispita se na prisutnost Ca^{2+} i Mg^{2+} iona. Otopini se doda 5–6 kapi amonijeva oksalata, $c\{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\} = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$, i zagrije na vodenoj kupelji do vrenja. Pojava bijelog taloga ukazuje na prisutnost **kalcija**. Talog se odvoji centrifugiranjem, otopi koncentriranom klorovodičnom kiselinom i napravi test bojanja plamena. Narančastocrvena boja plamena ukazuje na prisutnost **kalcija**.

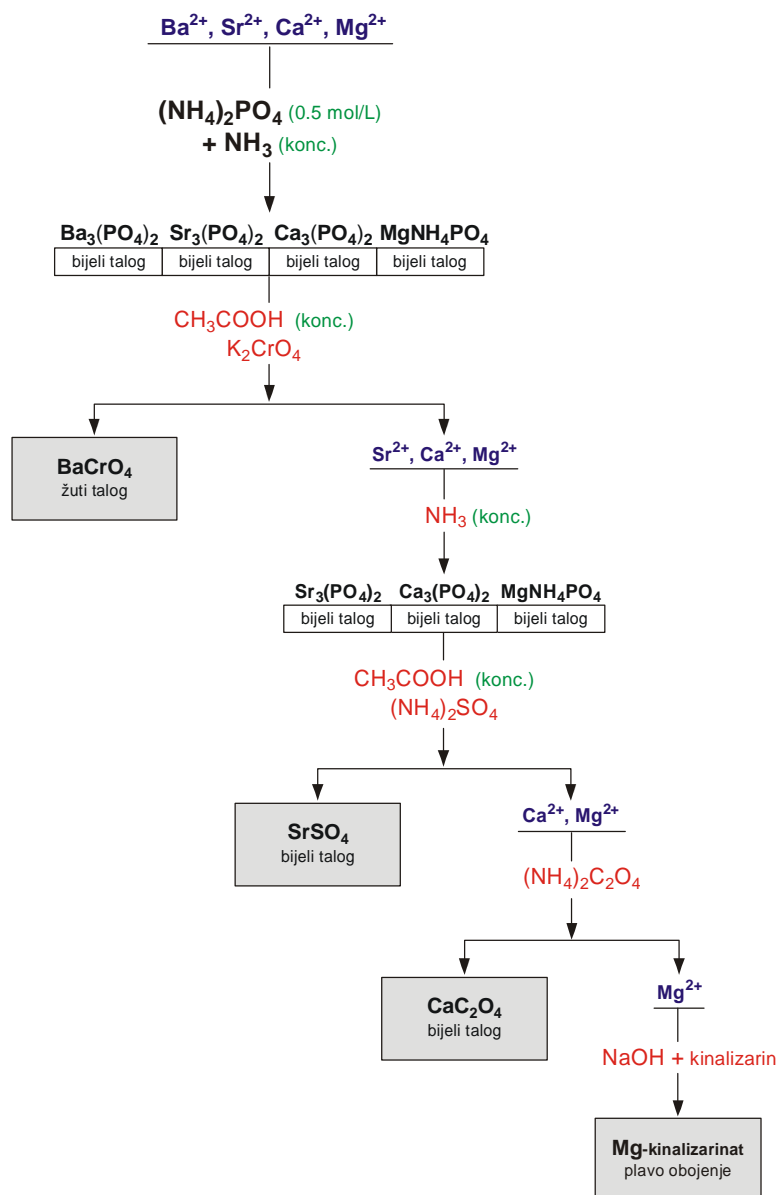


MAGNEZIJ

Centrifugatu nakon dokazivanja kalcija, doda se 2–3 kapi kinalizarina i zaluži natrijevim hidroksidom, $c(\text{NaOH}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$. Pojava plavog obojenja (boja različka) ukazuje na prisutnost **magnezija**.



Tablica 2.8. Prikaz taloženja, razdvajanja i dokazivanja kationa V. skupine



2.1.6. Kationi VI. skupine

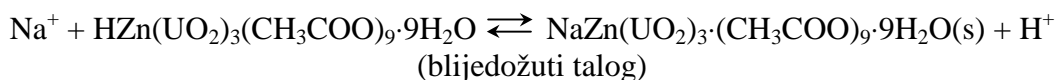


U ovu skupinu spadaju kationi koji nemaju skupinski taložni reagens. Tijekom odjeljivanja ovi kationi ostaju neistaloženi.

Otopina kationa VI. skupine sadrži Na^+ , K^+ i NH_4^+ ione. Kod sustavne analize NH_4^+ ion se sigurno nalazi u otopini jer su svi taložni reagensi amonijeve soli. Zbog toga se prisutnost amonijaka uvijek ispita iz izvorne otopine.

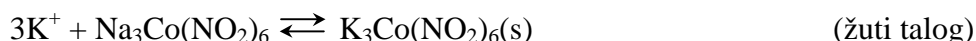
NATRIJ

Par kapi otopine stavi se u kušalicu i doda 5–6 kapi cinkovog uranilovog acetata ($\text{HZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$). Nastanak blijedožutog taloga ukazuje na prisutnost **natrija**. Prisutnost Na^+ iona provjeri se bojanjem plamena pri čemu pojava intenzivnog žutog plamena ukazuje na prisutnost Na^+ iona.



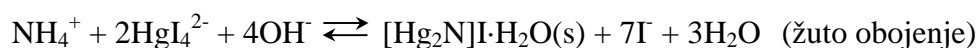
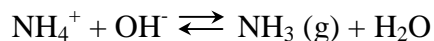
KALIJ

U otopinu se doda natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$, u suvišku i zagrije na vodenoj kupelji kako bi se uklonio NH_4^+ ion. U jednu kušalicu se stavi nekoliko kapi otopine, a u drugoj se otopi malo natrijeva heksanitrokobalta(III) ($\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$). Kap, dvije ovog reagensa doda se u prvu kušalicu, a pojava žutog taloga ukazuje na prisutnost **kalija**. Prisutnost K^+ iona provjeri se bojanjem plamena. Pojava ljubičaste boje plamena ukazuje na prisutnost kalija. Ukoliko je u otopini prisutan i natrij, njegova žuta boja se maskira gledanjem plamena kroz kobaltno staklo.



AMONIJK

U 1 cm^3 izvorne otopine uzorka doda se 1 cm^3 natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$. Na otvor kivete stavi se filter papir navlažen otopinom $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ i kiveta zagrije na vodenoj kupelji. Ukoliko je prisutan NH_4^+ ion pojaviti će se crno obojenje na filter papiru. Prisutnost NH_4^+ iona može se ispitati i dodatkom Nesslerovog reagensa. Pojava žutog obojenje ili žutosmeđeg taloga ukazuje na prisutnost **amonijaka**.



2.2. SLIJEDNO RAZDVAJANJE I DOKAZIVANJE ANIONA

Kao i kationi, anioni se mogu podijeliti u skupine taloženjem sa skupinskim taložnim reagensom. Sustavna analiza aniona temelji se na topljivosti njihovih kalcijevih, barijevih, kadmijevih i srebrovih soli.

2.2.1. Priprava otopine uzorka za sustavno ispitivanje aniona

Otopina za ispitivanje aniona pripravlja se otapanjem uzorka u destiliranoj vodi ili otopini natrijeva karbonata. Otopina se pripravlja na jedan od slijedećih načina:

1. Uzorak je topljiv u vodi i sadrži katione VI. skupine: Na^+ , K^+ i NH_4^+ ione. Samo vodenu otopinu ovih soli moguće je izravno upotrijebiti kod sustavne analize aniona.

Postupak: Otopi se manja količina čvrstog uzorka (od 0.2 g do 0.5 g) u 5 cm³ do 10 cm³ destilirane vode. pH otopine ispita se indikator papirom. Ako je otopina kisela, neutralizira se na pH 7 otopinom natrijeva hidroksida. Ovako pripravljena otopina analizira se dalje.

2. Uzorak je topljiv u vodi i sadrži katione koji daju netopljive karbonate (od I. do V. skupine). Uzorku se doda razrijeđene otopine Na_2CO_3 i zagrije. Nastali talog odjeli se filtriranjem, a u filtratu, takozvanoj "sodnoj otopini", nalaze se natrijeve soli aniona koje ispitujemo.

Postupak: U 5 cm³ otopine doda se otopine natrijeva karbonata do pH 7 i još oko 1 g čvrstog Na_2CO_3 . Kuha se pet minuta. Nastali talog se odbaci a centrifugat neutralizira. U neutralnoj, "sodnoj otopini", ispituju se anioni reakcijama za ispitivanje aniona.

Priprema "sodne otopine": Oko 0.5 g uzorka aniona usitni se u tarioniku, prenese manju čašu, doda 5–10 cm³ zasićene otopine natrijeva karbonata te zagrije uz miješanje. Kuha se oko pet minuta. Otopina se razrijedi vodom na volumen prije kuhanja. Kod ispitivanja uzorka sa "sodnom otopinom", karbonati se ispituju u izvornom uzorku.

3. Uzorak je topljiv u kiselini. Uzorak se kuha u koncentriranoj otopini Na_2CO_3 i dalje analizira po postupku 2.
4. Uzorak je netopljiv u kiselini. Uzorak se tali sa čvrstim Na_2CO_3 . Ohlađena talina otapa se u vodi, talog filtrira, a filtrat ispituje po postupku 2.

Tablica 2.9. Analitičke skupine aniona

Skupina	Skupinski reagens	Anioni
I.	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ili $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, BO_2^- , SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}
II.	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ili $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	SO_4^{2-} , IO_3^- , CrO_4^{2-}
III.	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ili $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	S^{2-} , CN^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
IV.	AgNO_3 ili AgCH_3COO	SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^-
V.	nema skupinskog reagensa	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , BrO_3^-

Prije sustavne analize aniona po skupinama i pojedinačne analize aniona unutar jedne skupine, potrebno je napraviti prethodna ispitivanja čvrstog uzorka.

1. ispitivanje čvrstog uzorka razrijeđenom sumpornom kiselinom, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$, i koncentriranom sumpornom kiselinom
2. ispitivanje čvrstog uzorka na oksidacijska ili redukcijska svojstva aniona
3. sustavno odjeljivanje aniona po skupinama taloženjem skupinskim taložnim reagensom

2.2.2. Prethodno ispitivanje sumpornom kiselinom

Ako se čvrstom uzorku aniona doda razrijeđena sumporna kiselina nastaje produkt koji je moguće uočiti, osjetiti ili dokazati pomoću karakterističnog reagensa. Naime, ako anion potječe iz slabe kiseline, H^+ ioni iz razrijeđene kiseline vežu se s anionom koji ispitujemo u slabo ioniziranu molekulu. Nastalu kiselinu prepoznajemo po karakterističnim svojstvima, primjerice, oštrom mirisu, (CH_3COOH), burnom razvijanju plina, (H_2CO_3), ili ju je moguće dokazati karakterističnim reagensom (SO_2 , CO_2 , HCN , itd.)

Koncentrirana H_2SO_4 djeluje mnogo jače a uz to može djelovati i kao oksidans.

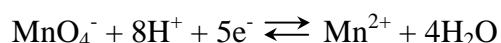
Postupak: U malu suhu kušalicu stavi se čvrstog uzorka i doda razrijeđene sumporne kiseline, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$. Ako nema vidljive reakcije, kušalica se lagano zagrije. Na isti način ispituje se uzorak prema djelovanju koncentrirane H_2SO_4 . Ako se uzorak s koncentriranom H_2SO_4 zagrijava, treba biti oprezan zbog moguće eksplozije (klorati) ili prskanja kiseline iz kušalice.

Razvijeni plin ispituje se pomoću osjetila (boja i miris) ili karakterističnog reagensa. Reagens se dovodi u neposredni dodir s plinom preko staklenog štapića, na način da se štapić, s kojeg visi kap reagensa, lagano gurne u kušalicu a da pri tome ne dotakne stjenke kušalice. Drugi način dovođenja reagensa u dodir s plinom je pomoću filter papira. Komadić filter papira navlaži se reagensom, prilijepi na konveksnu stranu satnog stakalca i prekrije otvor posude u kojoj se obavlja reakcija. Ako se posuda zagrijava treba paziti da tekućina ne dođe u doticaj s papirom. Ako se radi u kušalici, navlažen papir se stavi u stakleni lijevak koji se postavi u otvor kušalice.

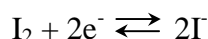
2.2.3. Ispitivanje oksidacijskih i redukcijskih svojstava aniona

Ispitivanja se provode u slabo kiseloj otopini. Otopina uzorka razdjeli se u tri epruvete i vrši ispitivanje. Kao reagens koristi se vrlo razrijeđena otopina KMnO_4 , joda i kalijeva jodida.

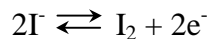
Postupak: U malu kušalicu stavi se otopina uzorka, doda kap sumporne kiseline, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \text{ mol dm}^{-3}$ te 1 do 2 kapi razrijeđene otopine KMnO_4 . Ukoliko se boja permanganata nije izgubila kušalica se lagano zagrije do vrenja. Ako se boja izgubi prisutan je reduktivni anion.



U drugu kušalicu s otopinom uzorka, doda se kap sumporne kiseline, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$, 1 do 2 kapi otopine škroba a zatim kap po kap otopine joda. Ukoliko se izgubi modra boja prisutan je reduktivni anion



U treću kušalicu stavi se otopine uzorka, 1 do 2 kapi otopine škroba, doda kap sumporne kiseline, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ i otopine kalijeva jodida. Ukoliko se otopina oboji modro, od izlučenog elementarnog joda, prisutan je oksidativni anion.



Na ovaj način prethodnim ispitivanjem oksidacijskih ili redukcijskih svojstava ispitivanog aniona može se olakšati sama analiza uzorka, jer se na ovaj način može isključiti prisutnost znatnog broja aniona.

Tablica 2.10. Prikaz ispitivanja čvrstog uzorka aniona

Anion	Oksidans		Reducen s	H_2SO_4 2 mol dm^{-3}	H_2SO_4 konc.	Primjedba boja ili miris
	KMnO_4	I_2^0	I^-	Produkt reakcije		
CO_3^{2-} karbonat	–	–	–	CO_2	CO_2	šumi, izdvajanje mjehurića
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ oksalat	+ <i>grijanje</i>	–	–	–	CO	šumi, izdvajanje mjehurića, gori modrim plamenom
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ tartarat	+	–	–	–	$\text{SO}_2 + \text{CO}_2$	miris po izgorjelom šećeru, uzorak pocrni
SO_3^{2-} sulfit	+	+	–	SO_2	–	oštar, zagušljiv miris, izlučuje S^0 , $\text{KIO}_3 + \text{škrob}$ papir pomodri
S^{2-} sulfid	+	+	–	H_2S	H_2S	miris na pokvarena jaja, papir namočen s $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ pocrni
CN^- cijanid	+	–	–	HCN	CO	PAZI, JAKI OTROV miris na gorki badem, CO gori modrim plamenom
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ heksacijanoferat(II)	+	–	–	HCN	CO	PAZI, JAKI OTROV miris na gorki badem, CO gori modrim plamenom
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ heksacijanoferat(III)	–	–	+	HCN	CO	PAZI, JAKI OTROV miris na gorki badem, CO gori modrim plamenom
SCN^- tiocijanat	+	–	–	–	SO_2	oštar zagušljiv miris, izlučuje S^0
Br^- bromid	+	–	–	–	$\text{HBr} + \text{Br}_2$	smeđi, zagušljiv miris
I^- jodid	+	–	–	–	I_2	ljubičast, oštar miris, otopina smeđe-crvena
Cl^- klorid	+	–	–	–	Cl_2	crveno-smeđi oštar miris,
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ tiosulfat	+	+	–	SO_2	SO_2	oštar, zagušljiv miris, $\text{KIO}_3 + \text{škrob}$ papir pomodri
BrO_3^- bromat	–	–	+	–	$\text{HBr} + \text{Br}_2$	smeđi plin
ClO_3^- klorat	–	–	+	–	ClO_2	PAZI, LAKO EKSPLODIRA žut zagušljiv miris
NO_3^- nitrat	–	–	–	–	NO_2 <i>Cu katalizator</i>	smeđi zagušljiv miris
NO_2^- nitrit	+	–	–	NO_2	NO_2	smeđi plin zagušljiv miris, K I+ škrob papir pomodri, otopina posmeđi
CH_3COO^- acetat (Ac^-)	–	–	–	CH_3COOH	CH_3COOH	miris na ocat

3. KVANTITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA

Kvantitativna kemijska analiza ima zadatak da određuje količine u kojima su pojedine jednostavnije vrste ili elementi zastupljeni u nekoj složenoj supstanciji. S obzirom na način određivanja, odnosno prema metodama određivanja, kvantitativnu kemijsku analizu dijelimo na: gravimetriju, volumetriju, fizikalno-kemijske metode i analizu plinova.

3.1. GRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Gravimetrijska analiza zasniva se na mjerenju mase tvari koja se tijekom analize izdvaja u obliku teško topljivog taloga poznatog kemijskog sastava. Iz mase dobivenog taloga i uz poznavanje stehiometrije kemijske reakcije, izračunava se količina tražene komponente.

Reakcija taloženja i nastali talog moraju zadovoljavati određene uvjete da bi mogli poslužiti za gravimetrijsko određivanje:

- Reakcija taloženja mora biti kvantitativna, odnosno, količina određivane komponente zaostala u otopini mora predstavljati zanemariv dio u odnosu na njenu ukupnu količinu ili biti manja od 0.1 mg koliko iznosi osjetljivost analitičke vage
- Nastali talog se mora lako kvantitativno odijeliti od tekućine i lako isprati od ostataka otapala, taložnog reagensa i topljivih primjesa
- Nastali talog mora imati takva svojstva da se daje prevesti u čisti spoj određenog stehiometrijskog sastava koji se za vrijeme vaganja ne mijenja (nije higroskopan, ne reagira s atmosferom, ...)

Postupak gravimetrijskog određivanja sastoji se od sljedećih operacija:

- taloženje
- filtriranje i ispiranje
- sušenje ili žarenje
- vaganje
- računanje rezultata analize

3.1.1. Taloženje

Taloženje je proces stvaranja taloga. Talog nastaje kada umnožak koncentracija kationa i aniona taloga bude veći od konstante produkta topljivosti. Za vrijeme taloženja, uvjeti u otopini moraju biti tako podešeni da talog bude što pogodnijeg oblika i što manje onečišćen.

Kod taloženja moramo nastojati dobiti krupnozrnasti talog koji se lako filtrira i ispire. To se postiže taloženjem iz toplih razrijeđenih otopina uz polagani dodatak reagensa i uz stalno miješanje.

Kristalinične taloge ostavimo neko vrijeme, u otopini iz koje su istaloženi (matična otopina), stajati na toplom mjestu (starenje taloga). Tijekom procesa starenja taloga dolazi do otapanja manjih i rasta većih čestica na račun otopljenih.

Želatinozne taloge koji teže adsorpciji (površinsko onečišćenje) ili okluziji (unutrašnje onečišćenje) treba filtrirati tople odmah nakon taloženja ili ih, nakon filtriranja, otopiti i ponovo istaložiti (dvostruko taloženje).

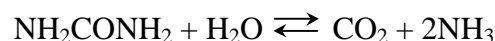
Kod koloidnih taloga veličina čestica tvari u otopini kreće se između 1 nm i 200 nm. Takvi talozi se ne mogu odijeliti filtriranjem jer su čestice premalene i prolaze kroz pore filtera papira. Koloidne čestice se udružuju u veće agregate – koaguliraju povećanjem temperature ili koncentracije elektrolita. Ako se elektrolit ispere s koaguliranog taloga ovaj će ponovo prijeći u stanje koloidne otopine – peptizirati. Zbog toga se koloidni talog ne ispere vodom već otopinom nekog isparljivog elektrolita (amonijev nitrat).

Taloženje obavljamo paralelno u dvije čaše, a nakon završenog taloženja volumen tekućine ne bi trebao prelaziti polovicu volumena čaše. Miješanje se obavlja staklenim štapićem koji, kad se jednom stavi, više ne vadi iz otopine. Čaša s talogom se pokrije satnim stakalcem.

Taložiti možemo na dva načina: izravnim taloženjem i taloženjem u homogenoj otopini.

Izravno taloženje provodi se tako da otopinu taložnog reagensa dodajemo izravno u otopinu uzorka kap po kap uz snažno miješanje kako bi se smanjilo lokalno prezasićenje otopine. Reagens dodajemo sve dok se stvara talog, što se provjerava dodatkom 1 do 2 kapi reagensa u bistru otopinu iznad taloga. Ako se otopina muti znači da taloženje nije potpuno pa moramo dodati još reagensa. Nakon završetka taloženja dodamo malu količinu reagensa u suvišku.

Taloženje u homogenoj otopini provodi se tako da se u otopinu uzorka doda tvar iz koje kemijskom reakcijom (hidrolizom) naknadno nastaje taložni reagens. Reagens je stoga jednoliko raspoređen u cijeloj otopini pa ne nastaju lokalna prezasićenja, i kao posljedica toga je čistiji talog i veći kristali nego u slučaju izravnog taloženja. Najpoznatiji reagens za taloženje u homogenoj otopini je urea koja hidrolizira prema reakciji



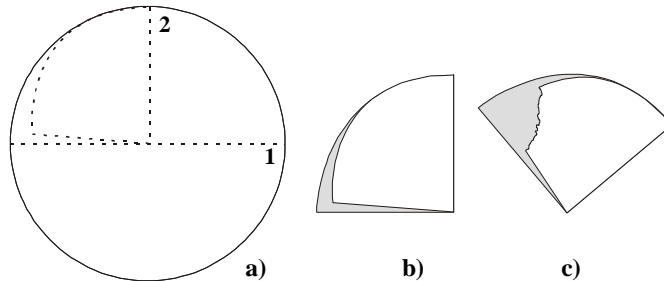
Na temperaturi od 90 °C do 100 °C reakcija hidrolize uree je dovoljno brza i s njom se može postići pH otopine približno 9.3 što ovisi o količini amonijevih soli u otopini.

3.1.2. Filtriranje

Filtriranje, u gravimetrijskoj analizi, je operacija kojom se talog kvantitativno odvaja od tekućine u kojoj je suspendiran, propuštanjem suspenzije preko nekog filtera. Filter je izrađen od materijala koji zadržava talog a propušta tekućinu.

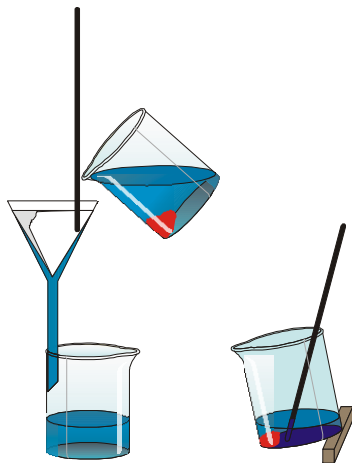
Kao sredstvo za filtriranje u kemijskoj analizi se upotrebljavaju: filteraški papiri i lončići za filtriranje, a ponekad se talog odvaja od otopine centrifugiranjem. Filteraški papir upotrebljavamo za taloge koji se ne reduciraju djelovanjem ugljika nastalog spaljivanjem filtera papira. Kvantitativni papir za filtriranje je od čiste celuloze obrađene klorovodičnom i fluorovodičnom kiselinom. Takav papir izgara praktički bez ostatka (zaostaje manje od 0.0001 g pepela). Ovisno o karakteru taloga upotrebljavaju se različite vrste kvantitativnog papira za filtriranje:

- **crna vrpca** (5891) – upotrebljava se za filtriranje želatinoznih taloga
- **bijela vrpca** (5892) – upotrebljava se za filtriranje krupnozrnastih kristaliničkih taloga
- **plava vrpca** (5893) – upotrebljava se za filtriranje finokristaliničkih taloga



Slika 7. Način savijanja filter papira za glatki lijevak

Brzina filtriranja ovisi o načinu umetanja filterškog papira u lijevak (Slika 7.). Filterški papir (7.a) se presavije na polovicu (1), a zatim ponovo na polovicu (2), ali tako da se rubovi četvrtina ne preklope potpuno (7.b). Vanjski dvostruki ugao otrgnemo (7.c) čime se postiže bolje priližeganje papira na stjenku lijevka i onemogućava se ulazak zraka u lijevak (prisutnost zraka u lijevku usporava filtriranje).



Slika 8. Filtriranje preko lijevka i odlaganje čaše tijekom filtriranja

Ljevak s uložnim papirom postavi se na stalak za filtraciju, a ispod lijevka stavi se čaša za filtrat. Najprije se odlije bistra tekućina iznad taloga u lijevak za filtriranje, koristeći stakleni štapić kako tekućina ne bi prskala ili se slijevala niz čašu, čime bi mogli izgubiti dio taloga (Slika 8.) Štapić se prsloni na filterški papir, na mjestu gdje je on trostruk. Mora se paziti da nivo tekućine u lijevku bude najviše 0.5 cm ispod ruba papira (ako se prelije rub papira, može se izgubiti određena količina taloga na stjenkama lijevka).

Kada je gotovo sva tekućina odlivena, promijeni se čaša za hvatanje filtrata, čime se izbjegava ponovno filtriranje cijelog volumena otopine ako nam slučajno talog prođe kroz filter. Talogu u čaši se doda nekoliko mililitara otopine za ispiranje, talog se uzmuti, a zatim pusti da se talog slegne (Slika 8.) i bistra tekućina odlije. To je

prethodno ispiranje taloga. Taj postupak treba ponoviti dva do tri puta, i tek se nakon toga, pomoću mlaza otopine za ispiranje iz boce štrcaljke, talog prenese iz čaše u lijevak (Slika 9).

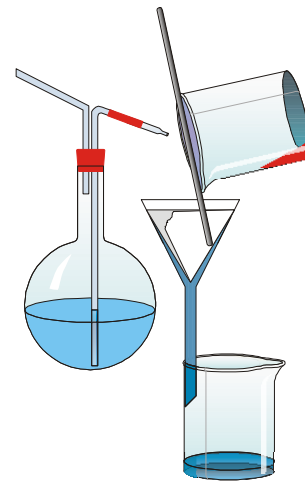
Talog zaostao na stjenkama čaše i štapića pokupi se komadićem filterškog papira, prenese u lijevak i poslije zajedno s ostalim talogom spali.

Talog se treba kvantitativno prenijeti na filter tj. ne smije ostati u čaši, niti se smije prosuti, ni najmanja zamjetljiva količina taloga.

Talog na filteru treba isprati da bi uklonili zaostatke matične otopine i adsorbirane nečistoće. Otopinu za ispiranje taloga izabiremo prema prirodi taloga (ovisno o topljivosti, o tome da li je talog kristaličan ili se sastoji od koaguliranih koloidnih čestica, da li hidrolizira

i sl.) Otopina za ispiranje ne smije otapati talog, niti smiju nastati kemijske promjene u sastavu taloga za vrijeme ispiranja. Talog se ispiru mlazom otopine iz boce štrcaljke, tako da se mlaz tangencijalno usmjeri ispod ruba papira, a iznad ruba taloga uz kružno pokretanje mlaza.

Tekućinu za ispiranje treba dodavati u malim obrocima. Sljedeći obrok se dodaje tek kada je prethodna otopina potpuno istekla iz lijevka. Talog se ispiru dok se potpuno ne odstrane nečistoće. Najčešće se ispiru do negativne reakcije na kloride tako da se iz lijevka uhvati na satno stakalce kap tekućine i doda kap otopine AgNO_3 . Ako nastane bijeli talog AgCl znak je da u otopini ima klorida tj. da talog nije ispran. Nastavi se ispirati sve dok se talog više ne stvara.



Slika 9. Prenosjenje taloga iz čaše na filter papir

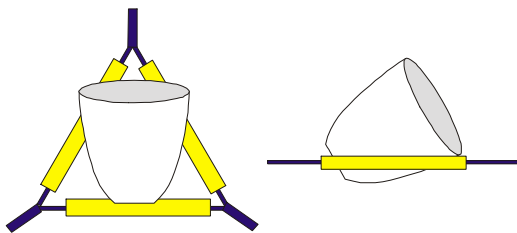
3.1.3. Sušenje i žarenje

Ispran talog treba ili osušiti ili žariti prije vaganja. Da li je potrebno sušenje ili žarenje zavisi o svojstvima taloga i o tome kroz koje je filtracijsko sredstvo filtriran.

Sušenje je dovoljno samo za one taloge koje je moguće vagati u obliku u kojem su istaloženi. Talogom se suši u električnom sušioniku na propisanoj temperaturi (obično od $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $130\text{ }^{\circ}\text{C}$) do konstantne mase.

Taloz koji se ne mogu vagati u obliku u kojem su istaloženi potrebno je žarenjem prevesti u pogodan oblik.

Taloge žarimo u porculanskom ili platinskom lončiću na temperaturi od $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ u električnim pećima. Čisti lončić treba prethodno žariti na istoj temperaturi na kojoj će se i talog žariti, ohladiti i vagati. Prije žarenja taloga u električnoj peći lončić s talogom treba spaliti na plameniku da bi filter papir izgorio (u električnoj peći bez dovoljne količine zraka filter papir izgara do ugljikovog(II) oksida i elementarnog ugljika, a ne do ugljikovog(IV) oksida).



Slika 10. Položaj lončića tijekom spaljivanja filter papira

U odvažani lončić stavljamo filter papir s talogom i to tako da papir uhvatimo prstima na dijelu gdje je trostruki, izvadimo iz lijevka, preklopimo gornji dio papira i smotani papir stavimo u lončić. Lončić postavimo na keramički trokut (slika 10.).

Najprije oprezno sušimo, grijući lončić slabim plamenom kako bi iz papira i taloga uklonili vodu. Kad se papir osuši počinje njegovo pougljenjivanje. Plamen se malo pojača, ali se mora paziti da se papir ne zapali.

Stoga za vrijeme spaljivanja filterškog papira treba stalno držati satno staklo u ruci i ako se papir zapali treba odmah satnim staklom poklopiti lončić i ugasi plamen. Kad sav papir pougljeni, grijemo lončić jakim plamenom da izgori sav ugljik.

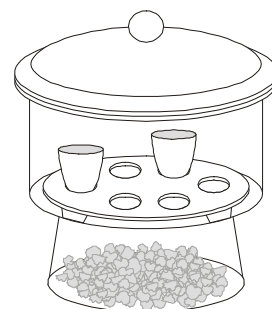
Lončić s talogom stavljamo u električnu peć i žarimo do konstantne mase. Ako je peć užarena, ne smijemo hladan lončić odmah staviti u peć već ga prethodno moramo zagrijati. Nakon žarenja lončić se izvadi iz peći. Užareni lončić se nikad direktno ne stavlja u

eksikator, nego na metalnu ploču pored peći i hladi na zraku. Još vrući lončić stavi se u eksikator gdje se ohladi na sobnu temperaturu.

3.1.4. Vaganje

Eksikator (Slika 11.) s toplim lončićem prenesemo u vagaonu i ostavimo pokraj vage. Eksikator se prenosi tako da se istovremeno pridržava i poklopac kako ne bi skliznuo. U eksikatoru se lončić s talogom ohladi na sobnu temperaturu i tek se onda pristupi vaganju.

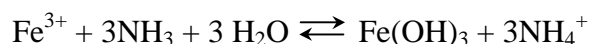
Na istoj analitičkoj vagi na kojoj smo vagali prazan lončić važemo i lončić s talogom nakon žarenja, odnosno sušenja.



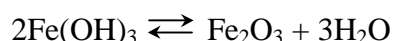
Slika 11. Eksikator

3.1.5. Gravimetrijsko određivanje željeza

Određivanje željeza taloženjem s amonijakom je jedna od najstarijih metoda koja se još i danas široko primjenjuje. Bit metode je u tome da se u razrijeđenu, solnokiselu otopinu, doda razrijeđena otopina amonijaka u malom suvišku, pri čemu se željezo taloži prema jednadžbi:



Nakon ispiranja talog željezova(III) hidroksida žarenjem se prevede u željezov(III) oksid i kao takav važe.



Željezov(III) hidroksid je teško topljivi talog bazičnog i koloidnog karaktera. Suvišak otopine amonijaka uzrokuje peptiziranje taloga tako što se na čestice željezova(III) hidroksida adsorbiraju OH^- ioni pa čestice dobiju negativni električni naboj. Zbog odbojnih sila među istoimeno nabijenim česticama one prelaze u koloidno stanje. Taloženje treba provoditi u vrućoj razrijeđenoj otopini, pri temperaturi vrenja i u prisutnosti veće količine elektrolita.

Potreban pribor:

- odmjerna tikvica od 100 cm^3
- prijenosna pipeta od 20 cm^3
- 2 čaše od 400 cm^3 za filtriranje
- 2 čaše za hvatanje filtrata
- 2 satna stakla
- 2 staklena štapića
- 2 prstena za filtriranje na stativu
- 2 lijevka za filtriranje

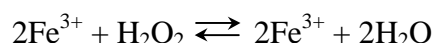
- 2 porculanska lončića
- 2 plamenika
- 2 tronoga s trokutima za žarenje
- pinceta
- eksikator
- kvantitativni filtrirni papir - crna vrpca

Kemikalije:

- klorovodična kiselina (HCl), konc.
- vodikov peroksid (H₂O₂), 30 %
- amonijak (NH₃), 1:1
- amonijev nitrat (NH₄NO₃), 1 %

Postupak određivanja:

Odmjernu tikvicu s uzorkom što sadrži otopinu željezove soli napuni se do oznake destiliranom vodom i dobro promiješa. Prijenosnom (trbušastom) pipetom prenese se alikvot otopine u čašu od 400 cm³, doda 2 cm³ koncentrirane klorovodične kiseline i nekoliko kapi vodikova peroksida. Čaša se pokrije satnim staklom i lagano kuha nekoliko minuta pri čemu se sve željezo prevede u željezov(III) ion.



Pošto se otopina malo ohladi, ispere se satno staklo a otopina razrijedi na oko 200 cm³ destiliranom vode i ponovo zagrije do vrenja. Vreloj otopini se, kap po kap uz neprekidno miješanje, dodaje otopina amonijaka (1+1). Već kod pH 4 počinje se željezo taložiti u obliku smeđecrvenog pahuljastog taloga Fe(OH)₃. Taloženje je završeno kad otopina postane bistra i bezbojna, a pare otopine poprime slab miris na amonijak. Nije uputno dodati veliki suvišak amonijaka.

Otopina s talogom pusti se da blago vrije nekoliko minuta, a zatim ostavi da se talog slegne. Još vruća otopina se filtrira kroz filter papir - crna vrpca. Talog se u čaši ispere 3–4 puta vrućom 1 % otopinom NH₄NO₃ i tek onda istom otopinom prenese na filter papir. Nakon toga se nastavi ispiranje taloga na filter papiru otopinom amonijeva nitrata do negativne reakcije na kloride.

Filter papir s talogom se presavije i stavi u odvagani porculanski lončić i spali pri što nižoj temperaturi i žari izravno na plameniku pri temperaturi crvenog žara do konstantne mase. Talog treba žariti uz dovoljnu količinu zraka, osobito dok izgara papir za filtriranje. U protivnom može doći do redukcije Fe₂O₃ u Fe₃O₄, pa čak i do Fe⁰. Talog se ne smije žariti pri temperaturi višoj od 800 °C jer tada nastaje smjesa oksida što dovodi do pogreške. Boja taloga mora biti crvenosmeđa bez crnih primjesa.

Rezultati se predaju kao masa Fe dobivenog u odmjernoj tikvici.

3.2. VOLUMETRIJSKA ANALIZA

Volumetrijske metode su analitičke metode zasnovane na mjerenju volumena dodanog reagensa. Određivanja se izvode na način da se otopini tvari koja se određuje dodaje otopina reagensa poznate koncentracije sve dok određivana tvar potpuno ne reagira s reagensom.

Kod titracije se standardna otopina reagensa, postupno dodaje iz birete otopini titrirane tvari, sve dotle dok njena količina ne bude stehiometrijski ekvivalentna količini tvari koja se određuje.

Opisana operacija se naziva *titracijom*, dodavani reagens kojim se vrši titracija naziva se *titrans*, a titrirana tvar *analitom*. Zbog toga se volumetrijske metode analize nazivaju i *titrimetrijskim*.

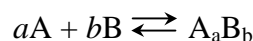
Da bi se mogla primijeniti za volumetrijsku analizu, kemijska reakcija mora

- imati točno definiran stehiometrijski odnos,
- biti kvantitativna,
- biti vrlo brza,
- postojati mogućnost određivanja završetka reakcije.

Ovisno o vrsti kemijske reakcije imamo volumetrijske metode temeljene na:

1. reakcijama neutralizacije (acidimetrija, alkalimetrija)
2. redoks reakcijama (permanganometrija, jodometrija, ...)
3. reakcijama taloženja (argentometrija)
4. reakcijama stvaranja kompleksa (kompleksometrija)

Za opću jednadžbu titracije analita (A) standardnom otopinom (B)



iz volumena i koncentracije utrošene standardne otopine, uz poznavanje stehiometrije kemijske reakcije (stehiometrijskih koeficijenata a i b), može se izračunati količina tražene tvari. Količina analita (n_A) jednaka je

$$n_A = \frac{a}{b} \cdot n_B$$

odnosno

$$n_A = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B$$

3.2.1. Indikatori u volumetriji

Za provedbu titracije potrebno je, osim otopine uzorka i standardne otopine, imati i indikator koji će pokazati točku završetka titracije, tj. koji će dati neku vidljivu promjenu u otopini, u trenutku kad je reakcija završena.

Vizualno određivanje završne točke kod nekih titracija se postiže pomoću samog reakcijskog sustava (tzv. "samoindikacija" završne točke), primjerice kod titracije

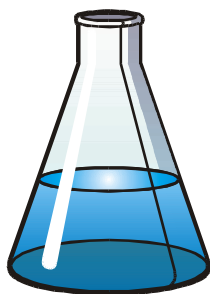
standardnom otopinom permanganata. Da bi se neka tvar mogla upotrijebiti kao obojeni indikator mora:

- osjetljivost indikatora mora biti visoka, tako da indikator već u vrlo niskim koncentracijama (10^{-4} – 10^{-5} mol dm⁻³) dovoljno jasno oboji titriranu otopinu.
- ravnoteža između dva indikatorska oblika mora se uspostavljati brzo

Indikatori se mogu podijeliti prema vrsti kemijskih reakcija u kojima se primjenjuju za određivanje kraja kemijske reakcije pa imamo *kiselo-bazne*, *redoks*, *metalo indikatore* (kod reakcija metalnih iona s EDTA), *taložne*, *kompleksirajuće* i *adsorpcijske indikatore*.

3.2.2. Titriranje

Za titraciju su najprikladnije Erlenmeyerove tikvice (Slika 12.), u kojima se otopina može i zagrijavati do vrenja. Zbog oblika tikvice mala je opasnost od gubljenja otopine uslijed prskanja tijekom titracije ili zagrijavanja. Vrtimo li tikvicu kružnim pokretom ručnog zgloba, dodani reagens će se brzo i potpuno izmiješati s otopinom.



Slika 12. Erlenmeyerova tikvica

Standardne otopina ulije se u čistu biretu i meniskus podesi točno na nulu. Ukoliko bireta nije suha koja je prethodno isprana s nešto standardne otopine. Prijenosnom pipetom prenese se otopina uzorka (aliquot) u Erlenmeyerovu tikvicu i doda indikator.

Titracija se vrši tako da se pažljivo dodaje standardna otopina iz birete u otopinu uzorka pazeći da se ne izgubi ni jedna kap. Jednom rukom drži se pipac i regulira istjecanje standardne otopine, a drugom kružno vrti Erlenmeyerova tikvica tako da se otopina neprestano miješa. Pred kraj titracije ispere se unutrašnja stjenka tikvice s malo destilirane vode. Da bi promjena boje bila uočljivija, otopine se titiraju ispred bijele pozadine

Prvi aliquot otopine uzorka je orijentacijski i titrira se brzo, budući ne znamo koliki je volumen standardne otopine potreban da se postigne točka završetka titracije. Utrošak standardne otopine treba da se kreće od 20 do 25 cm³, a ni u kom slučaju se ne smije bireta nadolijevati tijekom titracije.

Slijedeći aliquoti mogu se titrirati brzo do blizine točke završetka titracije, a onda se standardna otopina dodaje kap po kap. Brzina dodavanja standardne otopine se smanji kada se oko dodane kapi vidi jasna promjena boje koja se miješanjem sve polaganije gubi. Točka završetka titracije je postignuta u trenutku kad jedna kap standardne otopine izazove prvu, jasno uočljivu, promjenu boje otopine u Erlenmeyerovoj tikvici.

U pravilu se titiraju tri aliquota iste otopine uzorka. Za računanje rezultata analize uzimamo srednju vrijednost onih podataka titracije koji se međusobno vrlo malo razlikuju (± 1 kap ili ± 0.05 cm³).

Zaostala otopina iz birete nikad se ne vraća u bocu sa standardnom otopinom.

3.2.3. Metode zasnovane na reakcijama neutralizacije

Kiselo-baznim titracijama (acidimetrija i alkalimetrija) određuju se kiseline, baze, soli jakih kiselina i slabih baza i soli jakih baza i slabih kiselina. Kako se reakcija između

ekvivalentne količine kiseline i baze zove neutralizacija, volumetrijske metode zasnovane na ovim reakcijama nazivaju se i metodama neutralizacije.



Ekvivalentna točka titracije će biti pri pH = 7 samo kod titracije jakih kiselina s jakim bazama i obratno, dok će se u svim drugim slučajevima ekvivalentna točka biti pomaknuta u kiselo ili bazno područje, ovisno o hidrolizi nastale soli.

Primarni standardi u volumetrijskim metodama zasnovanim na kiselo-baznim reakcijama su natrijev karbonat (Na_2CO_3), natrijev tetraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) i kalijev hidrogenftalat ($\text{HK}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$).

Kao standardne otopine u acidimetriji najčešće se koristi otopina klorovodične kiseline (HCl) ili sumporne kiseline (H_2SO_4), a kao standardna otopina u alkalimetriji otopina natrijeva hidroksida (NaOH).

Indikatori u kiselo-baznim titracijama su slabe organske kiseline ili baze koje mogu dati ili primiti protone, mijenjajući pri tome svoju boju. Interval pH u kojem se može uočiti promjena boje kiselo-baznog indikatora naziva se intervalom promjene boje ili intervalom prijelaza indikatora i u prosjeku iznosi oko 2 pH jedinice.

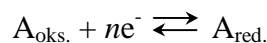
Tablica 3.5. Pregled najvažnijih kiselo-baznih indikatora

Indikator	Boja kisela – bazna	pH područje promjene boje	
		18 °C	100 °C
metil-oranž	crvena – žuta	3.1 – 4.4	2.5 – 3.7
bromfenolno modrilo	žuta – modra	3.0 – 4.6	3.0 – 4.5
metilno crvenilo	crvena – žuta	4.4 – 6.2	4.0 – 6.0
bromkrezol zeleno	žuta – modra	4.0 – 5.6	4.0 – 6.0
fenolftalein	bezbojna – crvena	8.0 – 10.0	8.0 – 9.2
timolftalein	bezbojna – modra	9.4 – 10.6	8.9 – 9.6

3.2.4. Metode zasnovane na redoks reakcijama

Volumetrijske metode zasnovane na redoks reakcijama su brojnije i raznovrsnije nego bilo koja druga grupa volumetrijskih metoda. To je omogućeno činjenicom da se elementi mogu pojavljivati u više oksidacijskih stanja i da je izbor standardnih otopina veći nego kod drugih metoda. Mogućnost primjene redoks metoda se znatno proširuje primjenom kompleksirajućih tvari koje, stvaranjem kompleksa s titriranom tvari, mijenjaju elektrodni potencijal.

Redoks titracije se temelje na reakcijama oksidacije i redukcije. Karakteristika svakog redoks sustava je njegov redoks potencijal. Za opći redoks sustav



promjena potencijala može se izračunati pomoću Nernstove jednadžbe

$$E = E^\circ - \frac{0.591}{n} \log \frac{c_{\text{red.}}}{c_{\text{oks.}}}$$

Tijekom titracije do točke ekvivalencije raste potencijal redoks sustava koji se titrira ($A_{\text{oks.}}|A_{\text{red.}}$). U točki ekvivalencije izjednačuju se potencijali oba sustava a zatim raste potencijal sustava standardne otopine ($B_{\text{red.}}|B_{\text{oks.}}$). Da bi reakcija između dva redoks para bila kvantitativna, razlika između njihovih redoks potencijala u otopini mora biti dovoljno velika.

Kao oksidativni standardi u redoks titracijama najčešće se koriste:

- kalijev permanganat, KMnO_4 – permanganometrija
- cerijev(IV) sulfat, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ – cerimetrija
- kalijev bromat, KBrO_3 – bromatometrija
- jod, (I_2) – jodimetrija

a kao reduktivni standardi:

- natrijev tiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – jodometrija
- natrijev arsenit, Na_3AsO_3

U upotrebi je više načina indiciranja završne točke redoks titracije:

- reverzibilni indikator – redoks indikator
- ireverzibilni indikator (metilensko plavo)
- škrob
- obojena standardna otopina kalijevog permanganata

Redoks indikator su obično organske tvari koji se ponašaju kao slabi reducensi ili slabi oksidansi i kod kojih je boja oksidiranog i reduciranog oblika različita.

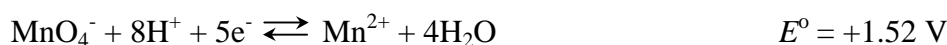
Tablica 3.6. Najčešće korišteni redoks indikator

indikator	oksidirani oblik	reducirani oblik	E^0_{In}/V
feroin	svijetlo plava	crvena	1.14
difenilamin-sulfonska kiselina	crveno ljubičasta	bezbojna	0.85
difenilamin	ljubičasta	bezbojna	0.76

3.2.4.1. Permanganometrija

Permanganometrija obuhvaća redoks metode pri kojima se kao titracijska otopina upotrebljava otopina kalijeva permanganata (KMnO_4). Kalijev permanganat spada u jaka oksidacijska sredstva, a sposobnost oksidacije ovisi o kiselosti sredine:

a) u jako kiseloj sredini



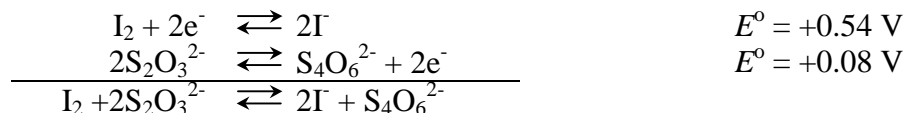
b) u slabo kiseloj ili neutralnoj sredini



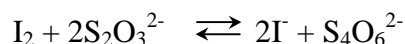
U permanganometriji nije potreban indikator za određivanje završne točke titracije, jer prva suvišna kap kalijeva permanganata oboji otopinu slabo ružičasto.

3.2.4.2. Jodometrija

Jodometrija (ili indirektna jodimetrija) je reduktometrijska metoda koja obuhvaća metode temeljene na reakciji otopine joda s otopinom natrijeva tiosulfata prema jednadžbi



Jodometrijom se određuju one oksidativne tvari koje mogu oksidirati jodid u jod kao što su Br_2 , Cl_2 , MnO_4^- , BrO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, OCl^- , O_3 , Fe^{3+} , AsO_4^{3-} , i drugi. Bit određivanja jest u tome da kiseloj otopini oksidativnog analita dodamo kalijeva jodida u suvišku. Izlučeni jod, koji je ekvivalentan količini prisutnog oksidativnog analita, odredi se titracijom sa standardnom otopinom natrijeva tiosulfata:



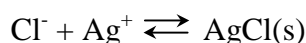
U jodometriji, za određivanje završne točke titracije, koristi se vodena otopina škroba. Vodena otopina joda obojena je žutom do smeđom bojom koja se teško uočava. Kada se u otopinu koja sadrži jod i jodid ione doda škrob, otopina poprimi intenzivno modru boju.

3.2.5. Taložne metode

Taložne volumetrijske metode temelje se na principu da ispitivani analit sa standardnom otopinom u brznoj reakciji stvara teško topljivu sol točno poznatog stehiometrijskog sastava.

Prva volumetrijska metoda, koju je izradio Gay-Lussac 1832. u povodu natječaja što ga je Pariška kovnica novca raspisala za izradu metode za brzo određivanje srebra u novcu, bila je taložna metoda. Bit njegove metode je da se u nitratno-kiseljoj otopini otopina srebrov ion titrira otopinom natrijeva klorida sve dok se bistra otopina iznad taloga ne prestane mutiti od nastalog srebrova klorida.

Taložnim volumetrijskim metodama najčešće se određuju srebro i halogenidi, a temelje se na reakciji



Srebrov klorid je bijeli, koloidni talog koji snažnim mućkanjem u kiseljoj sredini koagulira i brzo se sliježe na dno posude. Talog srebrova klorida je praktički netopljiv u vodi (0.19 mg u 100 cm³ vode).

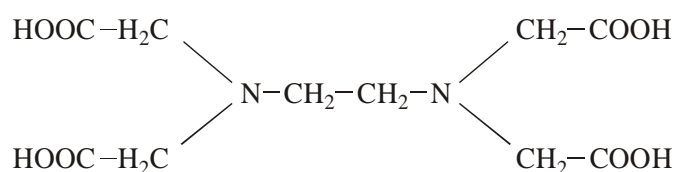
Kod taložnih volumetrijskih metoda mogu se primijeniti tri vrste indikatora:

- indikatori koji stvaraju obojeni talog
- indikatori koji stvaraju obojeni kompleks
- adsorpcijski indikatori.

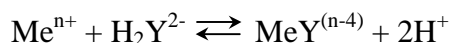
3.2.6. Metode zasnovane na reakcijama stvaranja kompleksa

Kompleksometrija obuhvaća skup volumetrijskih metoda koje se temelje na svojstvu aminopolikarbonskih kiselina, da s 2-, 3-, i 4-valentnim metalnim ionima stvaraju u vodi lako topljive, ali slabo disocirane komplekse.

Kao standardne otopine u kompleksometriji najčešće se koristi otopina etilendiamin-tetraoctene kiseline (EDTA). To je stabilna organska kiselina, koja disocira u četiri stupnja. Budući je EDTA slabo topljiva u vodi, kao reagens u kompleksometriji koristi se njena dinatrijeva sol ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). To je primarni standard koji se na tržištu može naći pod različitim trgovačkim imenima (Komplekson III, Chelaton, Titriplex III, Versone, itd.).



EDTA je polidentantni ligand koji posjeduje 6 koordinacijskih mjesta, dva preko dušikovih atoma i četiri preko kisikovih atoma iz acetatnih grupa. U reakciji s centralnim metalnim ionom može stvarati stabilne kelatne komplekse s 4, 5 ili 6 koordinacijskih mjesta. Reakcija iona metala s EDTA, bez obzira na njihov oksidacijski broj, je u stehiometrijskom odnosu 1:1.



Reakcijski produkt $\text{MeY}^{(n-4)}$ naziva se kompleksnim ionom. Reakcija između metalnog iona i EDTA odvija se u točno određenom i konstantnom pH području. Tako su EDTA kompleksi s dvovalentnim metalnim ionima stabilni samo u lužnatoj sredini, a s trovalentnim i četverovalentnim metalnim ionima stabilni su i u kiselim otopinama.

U kompleksometriji, za određivanje završne točke titracije, indikatori koji na promjenu koncentracije metalnih iona u otopini reagiraju promjenom boje ili fluorescencijom. Takve indikatore nazivamo metalo indikatori, a njihova najznačajnija grupa su metalokromni indikatori. Bit metalo indikatora jest u tome da oni s ionima metala, kod određenog pH, daju obojene komplekse pri čemu se boja nastalog kompleksa razlikuje od boje slobodnog indikatora. Tijekom titracije ioni metala vežu se u stabilniji kompleks s EDTA, pa je boja otopine u ekvivalentnoj točki, jednaka boji slobodnog indikatora.

Tablica 3.7. Pregled najvažnijih kompleksometrijskih indikatora

Indikator	Kompleks	Slobodni indikator	Kationi	pH
Sulfosalicilna kis.	crvena	svijetlo žuta	Fe^{3+}	2.5 – 3
PAN	ljubičasto-crvena	svijetlo žuta	Al^{3+}	4
Mureksid	crvena	ljubičasta	Ca^{2+}	12
Eriokrom crno T	crvena	plava	$\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$	10

3.2.7. Standardne otopine u volumetriji

Otopine reagensa točno poznate koncentracije nazivaju se standardnim otopinama. Točnost volumetrijske metode direktno ovisi o točnosti koncentracije standardne otopine. Točnu koncentraciju standardne otopine možemo dobiti na dva načina:

1. Preciznim vaganjem potrebne količine čiste tvari i otapanjem u točno poznatom volumenu. Tvari iz kojih se može vaganjem i otapanjem pripremiti otopina točne koncentracije nazivaju se *primarnim standardom*. Da bi neka tvar bila primarni standard mora zadovoljavati sljedeće uvjete:
 - mora imati točno određen kemijski sastav i najviši stupanj čistoće
 - mora biti stabilna na zraku (ne smije reagirati s CO₂, vlagom, kisikom, ne smije biti hlapiva ili higroskopna)
 - da je stabilna u otopini
2. Vaganjem i otapanjem tvari pripremi se otopina približne koncentracije, a točna koncentracija se odredi odgovarajućim primarnim standardom. Ovaj postupak se naziva *standardizacijom*, a tvari iz kojih se ne može vaganjem i otapanjem pripremiti otopina točne koncentracije nazivaju se *sekundarni standardi*.

3.2.7.1. Priprava standardne otopine klorovodične kiseline

Na svakoj boci koncentrirane klorovodične kiseline (HCl p.a.) nalaze se podaci o sadržaju čistog HCl (maseni udio) i gustoći otopine (g cm⁻³). Iz ovih vrijednosti računa se volumen koncentrirane otopine potreban za pripremu standardne otopine klorovodične kiseline zadane koncentracije. Izračunati volumen, otpipetira se i ulije u odmjernu tikvicu od 1 dm³, tikvica nadopuni destiliranom vodom do oznake i dobro promućka.

Primjer: Potrebno je pripremiti 1 dm³ klorovodične kiseline koncentracije 0.1 mol dm⁻³. Na originalnoj ambalaži koncentrirane HCl može se pročitati da je gustoća, $\rho(\text{HCl}) = 1.1789 \text{ kg dm}^{-3}$, maseni udio, $w(\text{HCl}) = 36 \%$, i molarna masa $M(\text{HCl}) = 36.465 \text{ g mol}^{-1}$.

$$\text{gustoća} \quad \rho = \frac{m}{V}$$

$$\text{maseni udio (u \%)} \quad w_A = \frac{m_A}{m} \cdot 100$$

$$\text{masena koncentracija} \quad \gamma_A = \frac{m_A}{V}$$

$$\text{količinska koncentracija} \quad c_A = \frac{n_A}{V}$$

Prvo je potrebno izračunati masenu koncentraciju, γ , koncentrirane HCl. Iz gustoće vidimo da jedna litra koncentrirane HCl ima masu od 1.1789 kg. Od ove mase čiste kiseline ima 36 % a ostatak je voda.

Iz gornjih jednadžbi možemo izračunati masenu koncentraciju:

$$\gamma_{\text{HCl}} = \rho \cdot \frac{w_{\text{HCl}}}{100} = 1.17899 \text{ g/L} \cdot \frac{36}{100} = 424.404 \text{ g/L}$$

a iz masene koncentracije se jednostavno dođe do količinske koncentracije:

$$c_A = \frac{\gamma_A}{M_A}$$

$$c_{HCl} = \frac{\gamma_{HCl}}{M_{HCl}} = \frac{424.404 \text{ g/L}}{36.465 \text{ g/mol}} = 11.637 \text{ mol/L}$$

Potrebni volumen koncentrirane HCl za pripremu 1 dm^3 klorovodične kiseline koncentracije, $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, može se izračunati prema izrazu

$$V_1 \cdot c_1 = V_2 \cdot c_2$$

$$V_{HCl_{konc.}} = \frac{V_{HCl} \cdot c_{HCl}}{c_{HCl_{konc.}}} = \frac{1 \text{ L} \cdot 0.1000 \text{ mol/L}}{11.637 \text{ mol/L}} = 0.00859 \text{ L} = 8.59 \text{ mL}$$

Za pripremu približne, 0.1 mol dm^{-3} , koncentracije klorovodične kiseline izračunati volumen koncentrirane HCl prenese se u odmjernu tikvicu od 1 dm^3 i nadopuni vodom do oznake. Ova kiselina je približnog sadržaja HCl, jer klorovodična kiselina nije primarni standard, pa se mora standardizirati, tj. odrediti točna koncentracija. HCl se može standardizirati s nekoliko primarnih standarda, ali se najčešće upotrebljava bezvodni natrijev karbonat.

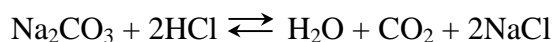
Bezvodni natrijev karbonat uspe se u čisti i suhi lončić za žarenje. Lončić se stavi u aluminijski blok, i poklopi tako da pare i plinovi mogu nesmetano izlaziti. Aluminijski blok se zagrije plamenikom na temperaturu od $270 \text{ }^\circ\text{C}$ do $300 \text{ }^\circ\text{C}$ i ta se temperatura održava jedan sat. Nakon toga, se lončić izvadi u eksikator i ohladi.

Od osušenog i ohlađenog natrijeva karbonata pripravi se standardna otopina koncentracije, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$. Otpipetira se alikvotni dio (20 cm^3), doda indikator metil-oranž i titrira s otopinom HCl do promjene boje iz žute u ružičastu.

Iz koncentracije i volumena standardne otopine natrijeva karbonata i volumena otopine klorovodične kiseline potrošene prilikom titracije može se izračunati koncentracija klorovodične kiseline.

Primjer: Kolika je koncentracija klorovodične kiseline ako je za titraciju 20.0 cm^3 natrijeva karbonata, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.0500 \text{ mol dm}^{-3}$, utrošeno 19.8 cm^3 klorovodične kiseline?

Korak 1. Napiše se uravnotežena reakcija



Korak 2. Odredi se stehiometrija traženih vrsta

$$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{HCl}} = \frac{1}{2}$$

odnosno, vidimo da je u ravnotežnim uvjetima

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{HCl}}$$

Korak 3. Izračuna se tražena veličina

Kako je količina jedne vrste jednaka umnošku njene koncentracije i volumena, imamo

$$c_{Na_2CO_3} \cdot V_{Na_2CO_3} = \frac{1}{2} \cdot c_{HCl} \cdot V_{HCl}$$

odnosno

$$c_{HCl} = 2 \cdot c_{Na_2CO_3} \cdot \frac{V_{Na_2CO_3}}{V_{HCl}}$$

$$c_{HCl} = 2 \cdot 0.0500 \text{ mol/L} \cdot \frac{20.0 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{19.8 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0.1010 \text{ mol/L}$$

3.2.7.2. Priprava otopine natrijeva hidroksida

Standardna otopina natrijeve lužine pripravlja se otapanjem čvrstog natrijevog hidroksida u određenom volumenu vode. Natrijev hidroksid u čvrstom stanju i njegova vodena otopina reagiraju s ugljikovim(IV) oksidom iz zraka i prelaze u natrijev karbonat, te je time lužina onečišćena a točka završetka reakcije ometena. Iz toga proizlaze dva zahtjeva za pripravljanje i standardizaciju lužine:

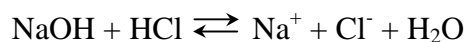
1. Lužina mora sadržavati što manje karbonata
2. Otopina lužine mora se čuvati tako da je onemogućen pristup CO₂ iz zraka.

Za pripravu 1 dm³ natrijeve lužine koncentracije, $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, bilo bi potrebno odvagati 4 g natrijeva hidroksida, ali se zbog prisutnih nečistoća važe oko 4.5 g na tehničkoj vagi. Vaganje se vrši što je moguće brže i odmah otapa u već pripremljenoj iskuhanjoj i ohlađenoj vodi. NaOH se dodaje u vodu polako uz miješanje. Pripravljena otopina čuva se u bijeloj staklenoj boci zatvorenoj gumenim čepom.

Standardiziranje: Otopina NaOH standardizira se standardnom otopinom HCl.

Otpipetira se alikvot pripremljene otopine NaOH u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 cm³, doda 2–3 kapi indikatora metil-oranža i titrira standardnom otopinom HCl do promjene boje iz žute u narančasto crvenu (boja luka).

Iz poznatih volumena otopina NaOH i HCl te poznate koncentracije klorovodične kiseline izračuna se koncentracija otopine NaOH:

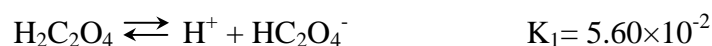
**3.2.7.3. Priprava otopine kalijeva permanganata**

Standardna otopina kalijeva permanganata pripravlja se otapanjem 3.2 g kalijeva permanganata u 1 dm³ vode, u čistoj čaši od 1.5 dm³. Pripravljena otopina, približne koncentracije $c(\text{KMnO}_4) = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$, mora se u zatvorenoj boci čuvati 8–14 dana, ili u

čaši kuhati 30 minuta da se izvrši oksidacija eventualno prisutnih nečistoća. Odstajala otopina filtrira se u tamnu bocu preko lijevka sa staklenom vunom. Standardizacija se vrši natrijevim oksalatom ili oksalnom kiselinom. (Vidi postupak određivanja oksalata.)

3.2.8. Određivanje oksalne kiseline

Određivanje oksalne kiseline, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, je primjer titracije poliprotoskih kiselina. Oksalna kiselina je dvoprotonska kiselina s dvije konstante disocijacije:



Razlika pK-vrijednosti oksalne kiseline je manja od 4 ($4.3 - 1.2 = 3.1$), pa titriramo oba protona zajedno.

Standardna otopina: Otopina natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$

Indikator: Fenolftalein



Potreban pribor:

- bireta od 50 cm^3
- prijenosna pipeta (puna) od 20 cm^3
- Erlenmeyerove tikvice od 300 cm^3
- odmjerna tikvica od 100 cm^3

Kemikalije:

- oksalna kiselina
- natrijev hidroksid
- indikator fenolftalein

Postupak određivanja:

Dobivena otopina oksalne kiseline nadopuni se s vodom u odmjerne tikvici od 100 cm^3 točno do oznake volumena, a zatim dobro promiješa. Otpipetira se alikvot otopine uzorka (20 cm^3) u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 cm^3 , doda 2–3 kapi otopine fenolftaleina i titrira s otopinom NaOH do pojave ljubičaste boje koja je stalna 10–15 sekunda (boja se gubi djelovanjem CO_2 iz zraka).

Zadatak:

Izračunati maseni udio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ u uzorku!

3.2.9. Određivanje oksalata

Oksalat ion oksidira se jakim oksidansom prema jednadžbi:



Standardna otopina: Otopina kalijeva permanganata, $c(\text{KMnO}_4) = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$

Indikator: kalijev permanganat

Reakcija: $5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 10\text{CO}_2 + \text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

Potreban pribor:

- bireta
- prijenosna pipeta (puna)
- Erlenmeyerova tikvica od 300 cm^3
- odmjerna tikvica od 100 cm^3

Kemikalije:

- kalijev permanganat
- sumporna kiselina

Postupak određivanja:

Otpipetira se alikvot otopine uzorka (20 cm^3) u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 cm^3 , razrijedi s oko 50 cm^3 vode i doda 20 cm^3 20 % H_2SO_4 . Otopina se zagrije na $80\text{--}90 \text{ }^\circ\text{C}$ i titrira uz stalno kružno miješanje standard otopinom kalijeva permanganata. Prve kapi permanganata sporo gube boju, što se ubrzava kada se stvori dovoljna količina Mn^{2+} iona koji djeluje kao katalizator. Titracija se vrši do pojave slabo ružičaste boje koja je stalna 30 sekunda.

Zadatak:

Izračunati maseni udio $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ u uzorku!

3.3. POTENCIOMETRIJSKA TITRACIJA

3.3.1. Potenciometrijsko određivanje završne točke (potenciometrijska titracija)

Potenciometrijska titracija je primijenjena instrumentalna tehnika za određivanje završne točke titracije kod volumetrijskih metoda kvantitativne kemijske analize. Temeljni princip potenciometrijske titracije je određivanje nepoznate koncentracije ispitivane otopine titracijom s nekom standardnom otopinom pri čemu skokovita (nagla) promjena potencijala indikatorske elektrode ukazuje i određuje završnu točku titracije.

Indikatorske elektrode su takve elektrode kod kojih postoji logaritamska ovisnost elektrodnog potencijala o koncentraciji vrste koja se određuje.

Instrumentalno određivanje završne točke ima niz prednosti u odnosu na korištenje indikatora. Vizualno određivanje završne točke opterećeno je subjektivnim faktorima, a ne može se koristiti u mutnim i obojenim otopinama. Potenciometrijske metode određivanja završne točke mogu se primijeniti, ne samo za kiselo-bazne titracije već i kod taložnih, redoks i drugih titracija.

3.3.2. Određivanje H_2SO_4

Tijek titracije otopine H_2SO_4 najbolje se prati promjenom koncentracije hidronijevih iona dodatkom otopine NaOH odnosno promjenom pH otopine. Elektrokemijsko mjerenje pH-vrijednosti otopine temelji se na mjerenju elektrokemijskog potencijala sustava

indikatorska elektroda / ispitivana otopina / referentna elektroda.

Odnos potencijala indikatorske elektrode i koncentracije hidronijeva iona odnosno pH otopine dat je sljedećim izrazom

$$E = -0,059 \text{ pH}$$

Dakle, mjerenjem elektrodnog potencijala mjerimo i pH-vrijednost otopine. Od svih elektroda čiji potencijal ovisi o koncentraciji vodikovih iona za mjerenje pH-vrijednosti najviše se koristi staklena elektroda. Ova potenciometrijska određivanja često se nazivaju i pH-metrijska određivanja jer se tijekom titracije prati promjena pH-vrijednosti. Mjerenje pH-vrijednosti se vrši pH-metrom, instrumentom s ugrađenim sustavom za mjerenje pH-vrijednosti ispitivane otopine. Pravilan rad pH-metra temelji se i na njegovom prethodnom baždarenju standardnim otopinama točno poznate pH-vrijednosti (najčešće su to puferi s pH 4.5 do 6.5). Za to se koriste ili komercijalni standardni puferi ili puferi koji se mogu pripremiti u svakom laboratoriju.

Pribor:

- pH-metar
- staklena elektroda (kombinirana)
- magnetska miješalica
- čaša od 250 cm³

- bireta od 50 cm³
- odmjerna tikvica od 250 cm³
- pipeta od 25 cm³

Postupak:

Odmjernu tikvicu od 250 cm³ u kojoj je uzorak sumporne kiseline nadopuni se destiliranom vodom do oznake i dobro promućka. Pipetom se prenese 25 cm³ otopine u čašu od 250 cm³ i razrijedi destiliranom vodom do približno 150 cm³. Elektrode se priključe na pH-metar, izvrši se baždarenje pH-metra uranjanjem elektroda u otopinu standardnog poznatog pufera a zatim uskladi pokazivanje pH-metra i pH-vrijednosti standardnog pufera. Elektrode se izvuku, isperu destiliranom vodom i urone u otopinu H₂SO₄ nepoznate koncentracije. Uključi se miješalica i očita pH ispitivane otopine (prekidač je na položaju od 0-8 pH jedinica). Iz birete se dodaje otopina natrijeve lužine, $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, u obrocima od 0.5 cm³. Nakon svakog dodatka NaOH očita se i zabilježi pH otopine. Rezultati se unose u pripremljenu tablicu

	V(NaOH) / mL	pH
1	V/mL	
2	0.0	
3	0.5	
4	1.0	
...

Titracija se nastavlja i nakon što se zapazi nagla promjena pH (ekvivalentna točka) kako bi se dobila kompletna krivulja neutralizacije. Na temelju dobivenih pH vrijednosti i volumena dodanog NaOH na milimetarskom papiru se nacrtaju 2 dijagrama. Prvi dijagram se dobije kada se na apscisu nanese volumen natrijevog hidroksida, a na ordinatu odgovarajuće pH-vrijednosti. Iz ove krivulje neutralizacije odredi se ekvivalentna točka spuštanjem središnje točke uzlaznog dijela krivulje na apscisu i očitanjem volumena NaOH u toj točki.

Drugi dijagram se dobije ako se na apscisu nanesu volumena dodanog NaOH a na ordinatu pH/ ΔV vrijednost (odnosno promjene pH za određeni volumen dodanog NaOH) - diferencijalna krivulja. Maksimum ovako dobivene krivulje spušten na apscisu određuje utrošeni volumen NaOH u ekvivalentnoj točki.

	A	B	C	D	E	F
1	V/mL	pH	V'	D'	V''	D''
2	0.0		=A2+(A3-A2)/2	=B3-B2	=C2+(C3-C2)/2	=D3-D2
3	0.5		=A3+(A4-A3)/2	=B4-B3	=C3+(C4-C3)/2	=D4-D3
4	1.0		=A4+(A5-A4)/2	=B5-B4	=C4+(C5-C4)/2	=D5-D4
...

Zadatak:

1. Nacrtati krivulje titracije.
2. Odrediti masu H₂SO₄ u uzorku.

4. ANALIZA REALNIH UZORAKA

4.1. ANALIZA VODE

Voda ima izuzetan značaj za život. Ljudima je voda neophodna kao namirnica i kao sastojak u proizvodnim procesima. Voda koja se koristi za piće i voda koja se koristi u prehrambenoj industriji mora biti stalno kontrolirana, jer može biti, zbog toksičnih supstancija i patogenih mikroorganizama, uzročnik masovnih trovanja i epidemija. Kontrola vode vrši se fizičkim, kemijskim i bakteriološkim metodama. Kemijskom analizom određuju se sastojci vode koji mogu utjecati na njenu higijensku ispravnost i organoleptička svojstva: pH, tvrdoća, alkalitet, klor, klorid, utrošak kalijeva permanganata, spojevi dušika, ostatak isparavanja, žarenja i ukupni ostatak.

4.1.1. pH vode

Većina prirodnih voda ima pH od 4.5 do 8.3. Vrijednost pH je jedan od faktora na kojem se temelji higijenska ispravnost i pitkost vode. Na pH vrijednost vode utječu i razna kemijska zagađenja. Voda za piće mora biti neutralna do slabo lužnata (pH od 7.0 do 7.4). Kisele vode nagrizaju vodovodne cijevi, a bazne stvaraju taloge.

Najtočnije se pH vrijednost određuje potenciometrijski staklenom elektrodom. U većini slučajeva dovoljno je odrediti pH vrijednost s točnošću od ± 0.1 pH jedinica.

Pomoću univerzalnog indikatorskog papira pH vrijednost vode se može odrediti s točnošću od ± 0.5 pH jedinica.

4.1.2. Tvrdoća vode

Tvrdoća vode potječe od otopljenih soli kalcija i magnezija, koji se u prirodnim vodama nalaze u obliku hidrogenkarbonata, sulfata, klorida ili nitrata. Ove soli su štetne jer sa sapunima stvaraju netopljive spojeve i talože se na zagrijanim površinama kotlova i cijevi. Ukupna tvrdoća jednaka je zbroju prolazne i stalne tvrdoće.

- Prolaznu tvrdoću čine hidrogenkarbonati kalcija i magnezija. Može se ukloniti zagrijavanjem vode duže vrijeme na 90–100 °C:



- Stalnu tvrdoću čine pretežno sulfati, kloridi i nitrati kalcija i magnezija.

Kod ispitivanja tvrdoće vode određuju se ukupna i karbonatna tvrdoća, a nekarbonatna tvrdoća se dobije iz razlike, i to samo onda kada je ukupna tvrdoća veća od karbonatne. Ako se u vodi nalaze veće količine karbonata i hidrogenkarbonata alkalijskih metala (Na, K) može se dobiti veća karbonatna tvrdoća od ukupne. U tom slučaju se uzima se da je karbonatna (prolazna) tvrdoća jednaka ukupnoj a da je nekarbonatna tvrdoća jednaka nuli.

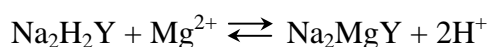
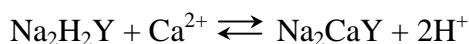
Tvrdoća vode izražava se u njemačkim, engleskim ili francuskim stupnjevima ili u miligramima CaCO_3 u litri vode. U tablici 3.1. dani su odnosi za pretvorbu iz jednih stupnjeva u druge.

njemački (°d) 10 mg CaO u 1 dm³ vode
 francuski 10 mg CaCO_3 u 1 dm³ vode
 engleski 1 grain CaCO_3 u 1 gallonu vode = 10 mg CaCO_3 u 0.7 dm³ vode

Tablica 3.1. Odnosi među različitim načina izražavanja tvrdoće vode

Stupanj	mg $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$	njemački	francuski	engleski
mg $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$	1	0.056	0.1	0.07
njemački	17.9	1	1.79	1.29
francuski	10.0	0.56	1	1.70
engleski	14.3	0.80	1.43	1

Za određivanje ukupne tvrdoće vode najčešće se koristi kompleksometrijska metoda, uz indikator eriokrom crno T. Dinatrijeva sol etilendiamintetraoctene kiseline (Komplekson III) stvara s kalcijevim i magnezijevim ionima stabilne komplekse u lužnatoj sredini.



Zadatak – postupak: Odrediti ukupnu tvrdoću (UT) vode titracijom s Kompleksonom III U Erlenmeyerovu tikvicu otpipetira se 100 cm³ uzorka vode, doda 10 cm³ amonijakalnog pufera (pH 10) i na vrhu žličice indikatora eriokrom crno T. Titracija se vrši kompleksonom od vinsko-crvene do kao nebo plave boje otopine. Ako ispitivana voda ne sadrži magnezij, prije titracije se doda malo magnezijeva kompleksonata (Na_2MgY) kako bi se mogla uočiti promjena boje.

Ukupna tvrdoća izražena u njemačkim stupnjevima (°d) iznosi:

$$UT = \left(\frac{V_{EDTA} \cdot c_{EDTA} \cdot M_{CaO}}{V_{vode}} \right) \cdot \frac{1000}{10}$$

Izraz u zagradama predstavlja masenu koncentraciju CaO izraženu u g dm⁻³.

4.1.3. Određivanje klorida

Skoro sve vode u prirodi sadržavaju izvjesnu količinu klorida u obliku NaCl, CaCl_2 , MgCl_2 , itd. Većina voda za piće sadrži do 30 mg/dm³ klorida i ne smije imati više od 250 mg/dm³ klorida, jer u tom slučaju ima slan okus. Kloridi se u neutralnim ili slabo baznim otopinama (pH je od 6.5 do 9) određuju Mohrovom metodom. Kada je voda obojena ili zamućena, najbolje je kloride odrediti potencijometrijskom titracijom.

Određivanje klorida ometaju: prisustvo kiselina, lužina, željeza, sulfita, sulfida, slobodnog H₂S i veće količine organskih tvari. Ukoliko se ove tvari nalaze u vodi, treba ih prethodno ukloniti.

Postupak:

Ako ispitivana voda ne sadrži mnogo klorida, uzme se 100 cm³ uzorka. Za veće koncentracije uzima se razmjerno manje vode i dolije destiliranom vodom do 100 cm³, a ako je koncentracija klorida vrlo mala, uzme se 250 cm³ ili više vode te upari na 100 cm³.

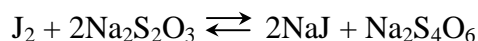
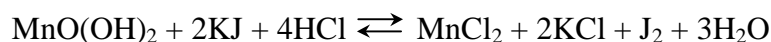
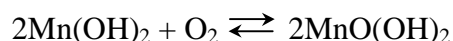
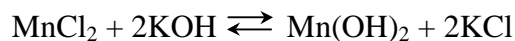
Otpipetira se 100 cm³ vode (prethodno obrađene ako je bilo potrebno) u tikvicu od 300 cm³, doda 1 cm³ 10% otopine K₂CrO₄ i titrira standard otopinom srebrova nitrata, c(AgNO₃) = 0.282 mol/dm³, do pojave slabocrvenkaste boje. Sadržaj klorida, u mg/dm³, iznosi:

$$m_{Cl^-} = V_{AgNO_3} \cdot c_{AgNO_3} \cdot M_{Cl^-} \cdot \frac{1000}{V_{uzorka}}$$

4.1.4. Određivanje kisika

Kisik dospijeva u vodu apsorpcijom iz zraka ili kao proizvod fotosinteze pri razmnožavanju algi. Raspadanjem organskih tvari u vodi koncentracija kisika opada, što ukazuje na zagađenost vode.

Kisik u vodi određuje se metodom po Winkleru, gdje kisik oksidira, u lužnatoj sredini, manganov(II) hidroksid do manganova(IV) hidroksida. Kad se otopina zakiseli u prisustvu KJ oslobađa se ekvivalentna količina joda, koja se titrira otopinom natrijeva tiosulfata uz škrob kao indikator. Ove reakcije prikazuju sljedeće jednadžbe:



Određivanje kisika po ovoj metodi ometa prisustvo željezovih soli, organskih tvari, nitrita, sulfida, sulfita i drugih redukcijskih i oksidacijskih tvari.

Postupak:

Winklerova boca koja na sebi ima ugraviran volumen (volumen vode) i koja se može dobro zatvoriti napuni se ispitivanom vodom, preko cijevi koja ide sve do dna, i puni se dok ne isteknu 2 do 3 volumena ispitivane vode. Kad u boci više ne bude mjehurića zraka, cijev se pažljivo izvadi i pomoću pipete doda 2 cm³ otopine manganova(II) klorida i 2 cm³ lužnate otopine kalijeva jodida (volumen reagensa). Otopine reagensa dodaju se ispod površine tekućine. Odmah nakon toga boca se pažljivo zatvori, da u njoj ne ostanu mjehurići zraka, i sadržaj promiješa okretanjem boce nekoliko puta.

U prisustvu kisika stvara se talog manganova(II) hidroksida. Kada se talog slegne, boca se pažljivo otvori, odlije se malo bistre tekućine, doda 3 cm³ koncentrirane HCl, ponovo zatvori i promiješa okretanjem boce. Ukoliko se nije otopio sav talog doda se još

malo kiseline. Dodatkom kiseline talog se otapa i oslobađa se jod u količini ekvivalentnoj prisutnom kisiku.

Nakon 10 minuta cjelokupni sadržaj Winklerove boce se prenese u Erlenmeyerovu tikvicu od 500 cm^3 i titrira standard otopinom natrijeva tiosulfata, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.025 \text{ mol/dm}^3$. Pri kraju titracije doda se 5 cm^3 otopine škroba i nastavi titrirati do obezbojenja. Sadržaj kisika, u mg/dm^3 , iznosi:

$$m_{\text{O}_2} = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1}{4} M_{\text{O}_2} \cdot \frac{1000}{V_{\text{vode}} - V_{\text{reagensa}}}$$

4.2. ANALIZA PIVA

Pivo se dobiva alkoholnim vrenjem najčešće ječmenog slada, hmelja i vode. Tijekom proizvodnje piva se mogu dodati kontrolirane količine vitamina, sredstava za bistrenje i stabilizaciju. Pivo se može i pasterizirati. Prije svake analize, osim kod organoleptičkog određivanja, potrebno je iz piva ukloniti ugljični dioksid. To se vrši tako da se u Erlenmeyerovu tikvicu prebaci 300 cm^3 piva, zagrije na vodenoj kupelji do $25 \text{ }^\circ\text{C}$, odnosno ako se određuju kiseline, do $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Ta tikvica se zatim zatvori čepom ili dlanom i jako promućka. Povremenim otvaranjem omogućava se izlazak ugljičnog dioksida iz tikvice.

Kvaliteta piva, osim organoleptičkog pregleda utvrđuje se i nizom drugih određivanja: ukupne kiseline, gorčina, stabilnost i izgled pjene, boja, sadržaj alkohola i ekstrakta, bjelančevine, šećer, ...

Kiselost piva ovisi o sadržaju ekstrakta od kojeg je pivo proizvedeno. Sadržaj ukupnih kiselina u pivu određuje se metodom neutralizacije, u uzorku iz kojeg je prethodno uklonjen ugljični dioksid.

Postupak:

Dovoljna količina piva analizira se prebaci u Erlenmeyerovu tikvicu, zagrije na $40 \text{ }^\circ\text{C}$ i iz nje se mućkanjem ukloni CO_2 . Otpipetira se 20 cm^3 piva u čistu Erlenmeyerovu tikvicu, doda 20 cm^3 destilirane vode i titrira otopinom natrijevog hidroksida $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, uz fenolftalein kao indikator.

Sadržaj ukupnih kiselina u pivu izražava se volumenom (u cm^3) otopine 0.1 mol dm^{-3} natrijevog hidroksida potrebnog za neutralizaciju 100 cm^3 piva.

Potrebne kemikalije:

- standardna otopina NaOH , $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$
- alkoholna otopina fenolftaleina (0.5 %)

Zadatak:

Odrediti sadržaj ukupnih kiselina u pivu.

5. LITERATURA

1. Vogel, A. I., *Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*, third edition, Longman, London, 1975
2. Savić, J.; Savić, M., *Osnovi analitičke kemije: klasične metode*, Svjetlost, Sarajevo, 1987.
3. Eškinja, I.; Šoljić, Z., *Kvalitativna anorganska analiza*, Tehnološki fakultet Zagreb, 1992.
4. Prugo, D.; *Semimikro kvalitativna analiza*, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 1972.
5. Šoljić, Z., *Osnove kvantitativne kemijske analize*, Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb 1991.
6. Žmikić, A., *Vježbe kvantitativne analitičke kemije*, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 1998. (interna skripta)

6. PRILOZI

1. Periodni sustav elemenata <http://www.periodni.com/download/periodni_sustav-crno_bijeli.pdf>
2. Shema razdvajanja kationa
<http://www.periodni.com/download/shema_razdvajanja_kationa.pdf>

Inventar i pribor

	Pribor	Veličina	kom.	
1.	Boca štrcaljka	500 mL	1	
2.	Bunsenov plamenik		2	
3.	Cilindar graduirani	100 mL	1	
4.	Čaša niska	600 mL	2	
5.	Čaša niska	400 mL	2	
6.	Čaša niska	250 ml	2	
7.	Čaša niska	50 mL	1	
8.	Epruvete kemijske	16×160	12	
9.	Epruvete kemijske	12×60	12	
10.	Epruvete za centrifugu graduirane	10 mL	6	
11.	Eksikator	Ø17 cm	1	
12.	Hvataljka za biretu dvostruka		1	
13.	Kapaljka staklena s gumicom	15 cm	4	
14.	Koljeno za Kipov aparat		1	
15.	Lijevak rebrasti	Ø8 cm	2	
16.	Lijevak stakleni	Ø4.5 cm	1	
17.	Lončić za žarenje porculanski	40×50	3	
18.	Mrežica azbestna	15×15 cm	2	
19.	Pipeta trbušasta	20 mL	1	
20.	Pipeta trbušasta	1 mL	1	
21.	Pipeta graduirana	20 mL	1	
22.	Posudica za vaganje	40×40	3	
23.	Pinceta	18,5 cm	1	
24.	Prsten za filtriranje		2	
25.	Satno staklo		4	
26.	Stalak za epruvete drveni		2	
27.	Štapić stakleni		4	
28.	Štipaljka za epruvete drvena		1	
29.	Tikvica Erlenmeyer	1000 mL	1	
30.	Tikvica Erlenmeyer	300 mL	4	
31.	Tikvica Erlenmeyer	25 mL	1	
32.	Tikvica odmjerna	100 mL	3	
33.	Tikvica odmjerna	250 mL	1	
34.	Tikvica odmjerna	1000 mL	1	
35.	Tronog željezni		2	
36.	Trokut za žarenje		2	
37.	Uložak za vodenu kupelj metalni	za čašu od 250 ml	1	
38.	Lokot		1	