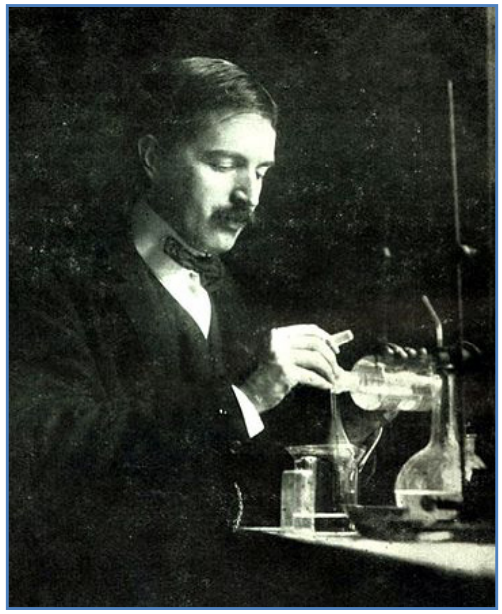
ANALITIČKA KEMIJA

- uvodno predavanje
- osnove statistike
- kemija vodenih otopina
- **gravimetrijske metode analize**

nositelj: izv. prof. dr. sc. Tomislav Jednačak
akademska godina: 2026./27.

GRAVIMETRIJA → KVANTITATIVNA METODA

- **mjerimo masu ili promjenu mase**



Theodore W. Richards (1868-1928)

Nobelova nagrada za kemiju 1914. g.:

Odredio atomske mase 25 elemenata u obliku klorida; nakon razgradnje kloridi su određeni gravimetrijskim postupkom.

VRSTE GRAVIMETRIJSKIH METODA

a) **metoda hlapljenja** – gubitak mase uzorka zbog hlapljivog analita

primjer: određivanje organske tvari u čaju

b) **taložna gravimetrija** – prevođenje analita kemijskom reakcijom u slabo topljiv talog

primjer: analiza smjese željeza i aluminija

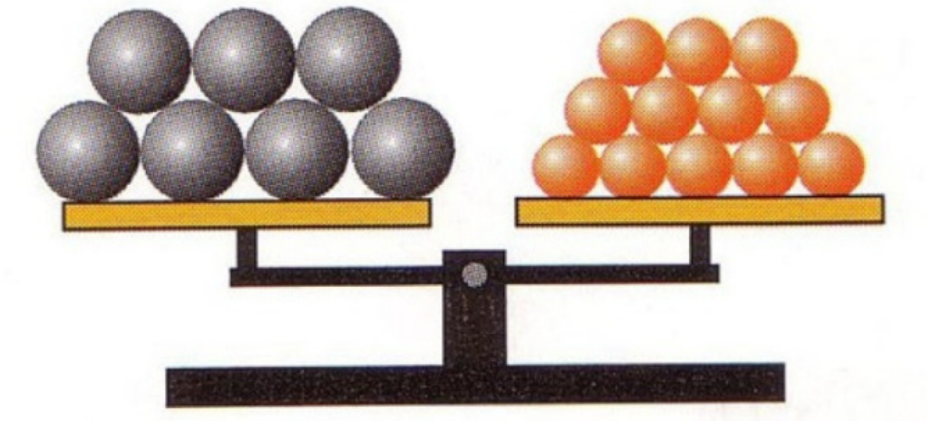
c) **partikularna (čestična) metoda** – određuje se masa pojedinog sastojka nakon njegovog izdvajanja iz matrice (filtriranje, ekstrakcija)

primjer: analiza suspendiranih krutina u uzorcima vode

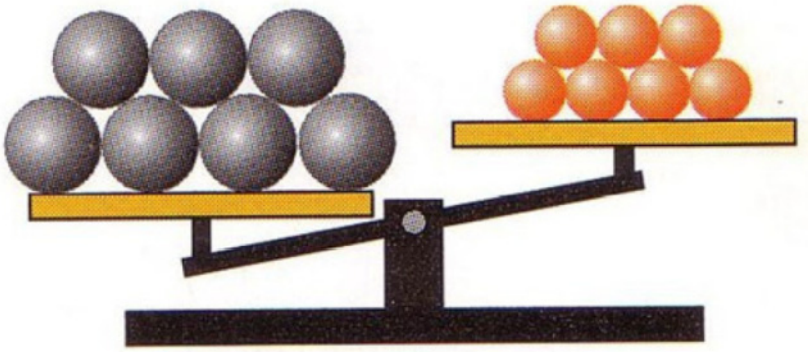
d) **elektrogravimetrija** – mjerenje mase određene vrste izdvojene na elektrodi elektroliznog članka

primjer: određivanje iona Cu^{2+} u otopini

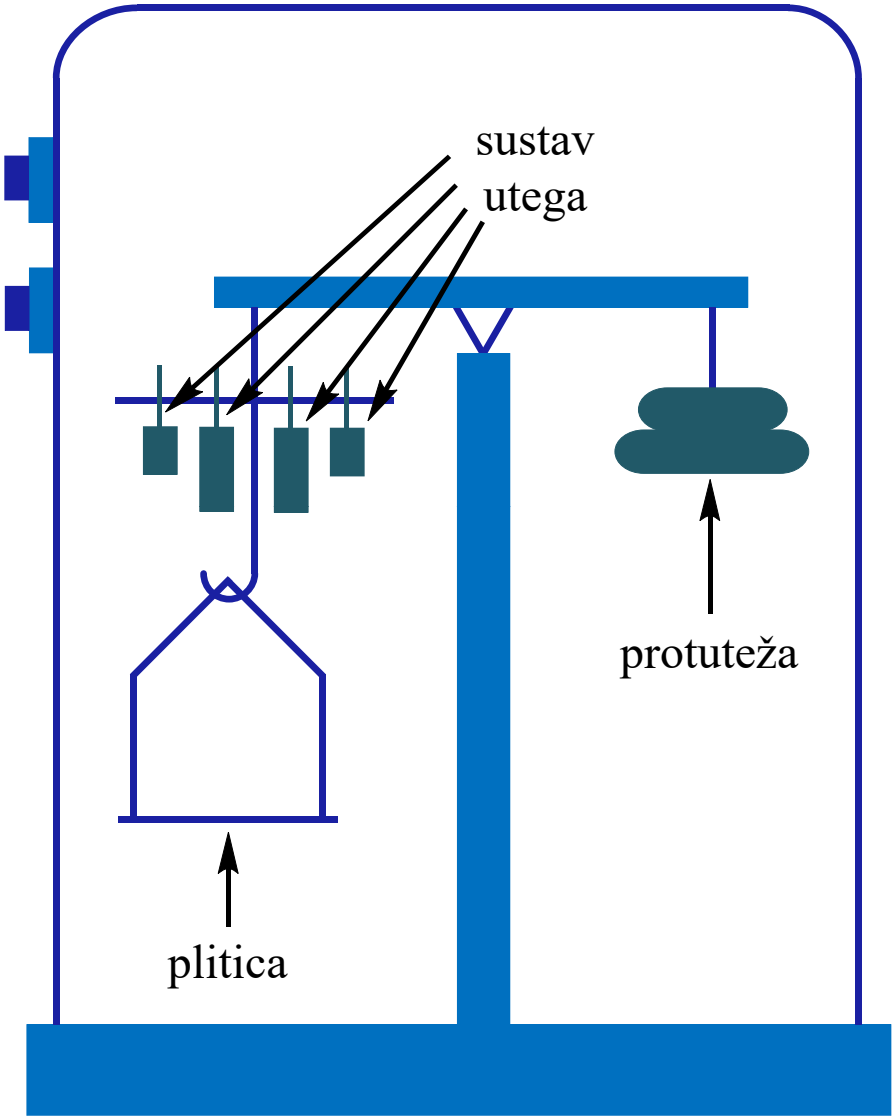
VAGE



- dvije tvari imaju jednaku masu
- s obzirom da su atomi na desnoj strani lakši, za održanje ravnoteže potreban je veći broj atoma



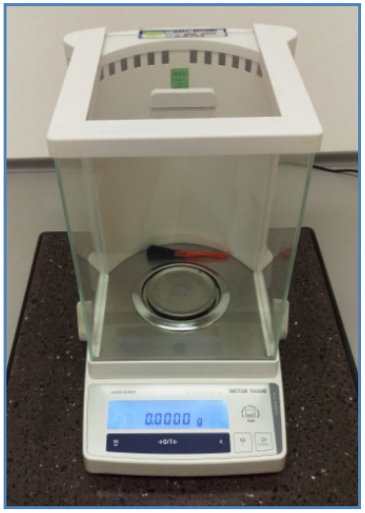
- dvije tvari imaju jednaku množinu atoma
- atomi na desnoj strani su lakši te je ravnoteža pomaknuta prema tvari na lijevoj strani



Shema vage



Tehnička vaga



Analitička vaga

GRAVIMETRIJSKE METODE

METODA HLAPLJENJA

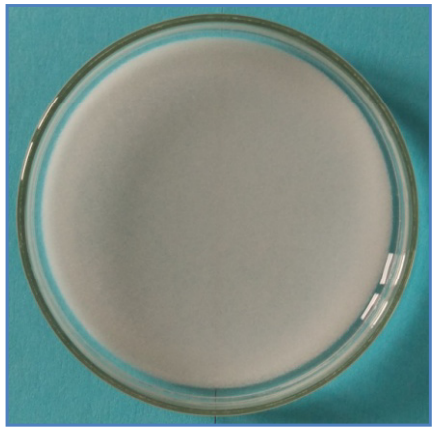
- analit hlapi pri odgovarajućoj temperaturi
  1) hlapljenje
  2) skupljanje hlapljivog produkta
  3) vaganje
  4) račun



Hlapljenje

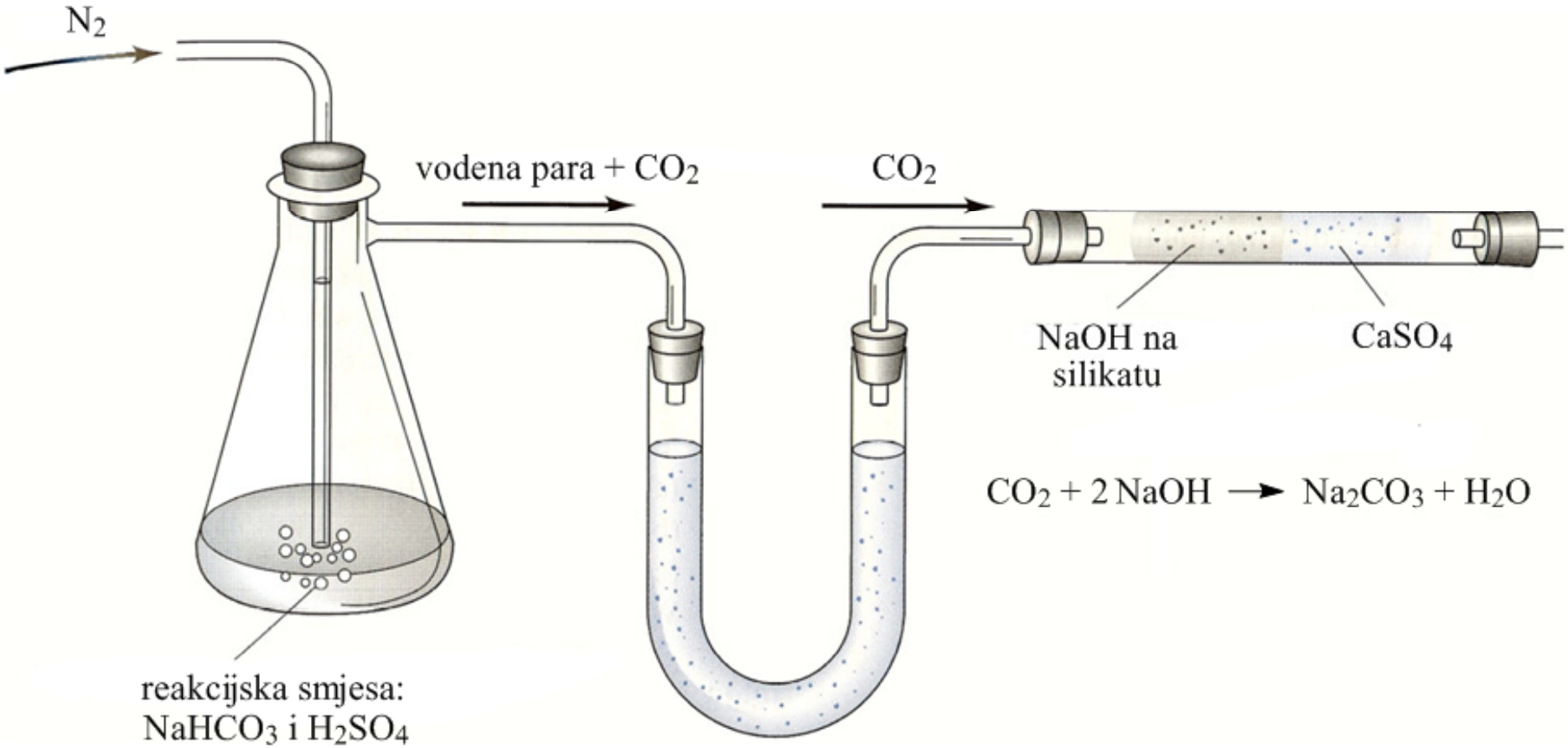
TALOŽNA METODA

- nastajanje slabo topljivog taloga
  1) prevođenje analita u slabo topljiv talog
  2) filtriranje
  3) uklanjanje nečistoća ispiranjem taloga
  4) prevođenje taloga žarenjem ili zagrijavanjem u produkt poznatog sastava
  5) vaganje
  6) račun



Taloženje

METODA HLAPLJENJA (UPARAVANJA)



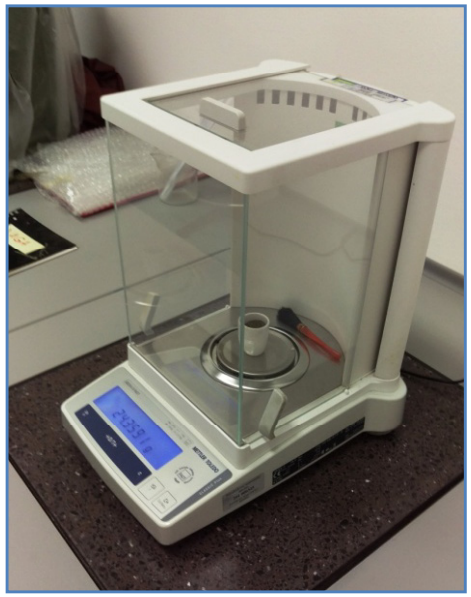
$CO_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

$NaHCO_3(aq) + H_2SO_4(aq) \rightarrow$
$NaHSO_4(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$

Određivanje količine CO_2 u uzorku



1) usitnjavanje uzorka čaja



2) vaganje uzorka čaja

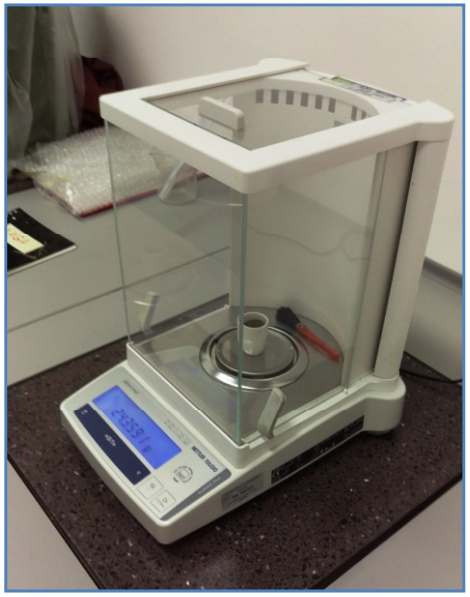
Određivanje količine organske tvari u uzorku čaja gravimetrijskom **metodom hlapljenja**



3) žarenje i hlapljenje



4) hlađenje u eksikatoru



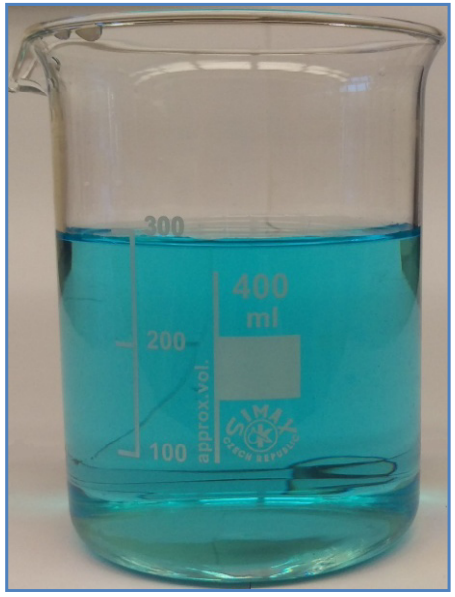
5) vaganje ižarenog ostatka

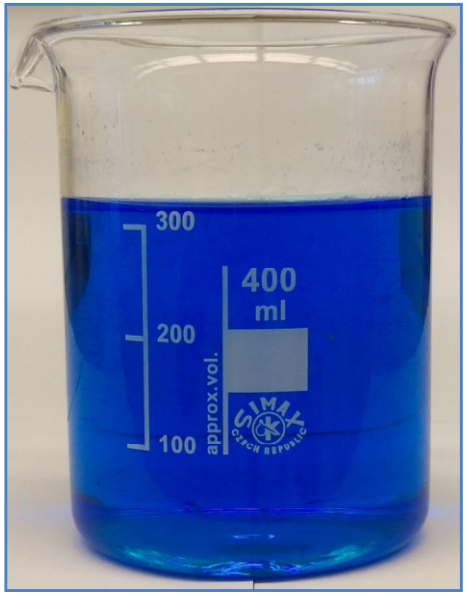
TALOŽNA METODA

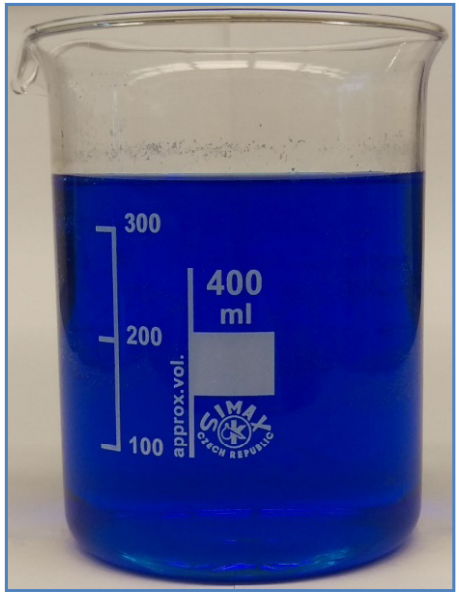
- za uspješno gravimetrijsko određivanje taloženjem moraju biti ispunjeni sljedeći zahtjevi:
  - taloženje mora biti kvantitativno
  - nastali talog mora se lako filtrirati
  - vagani oblik taloga mora biti spoj definiranog kemijskog sastava
  - izdvojeni talog mora biti dovoljno čist
  - talog mora biti stabilan na atmosferske utjecaje, odnosno nereaktivan sa sastojcima iz atmosfere

PROCES TALOŽENJA

- analit + reagens → prezasićena otopina
  - nezasićena otopina – sadrži manje otopljenih tvari od zasićene otopine
  - zasićena otopina – pri određenim uvjetima sadrži neotopljenu čvrstu tvar u ravnoteži s njezinim ionima
  - prezasićena otopina – sadrži veću količinu otopljene tvari od one koja odgovara topljivosti te tvari pri određenoj temperaturi

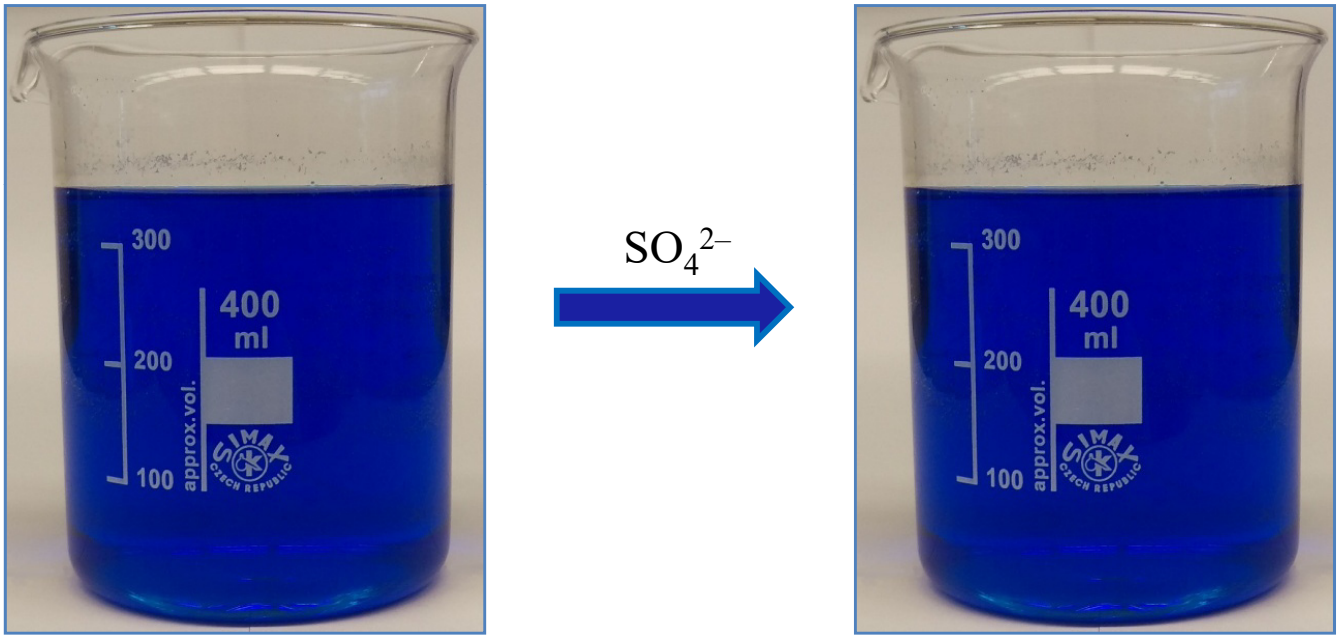
a) 

b) 

c) 

Otopine bakrova(II) sulfata u vodi: a) nezasićena; b) zasićena i c) prezasićena otopina

- period indukcije
  - stanje prezasićenosti, daljnjim dodavanjem reagensa nema promjene u otopini:

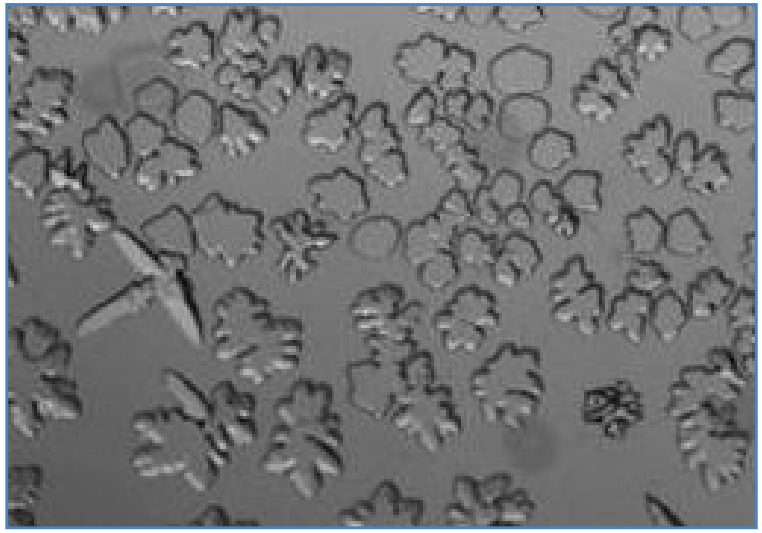


Period indukcije prilikom taloženja Cu^{2+} dodatkom sulfatnih iona

  - može trajati od nekoliko milisekundi do nekoliko minuta

- nukleacija
  - stvaranje kristalizacijskih jezgri povezivanjem vrlo malog broja atoma, iona ili molekula

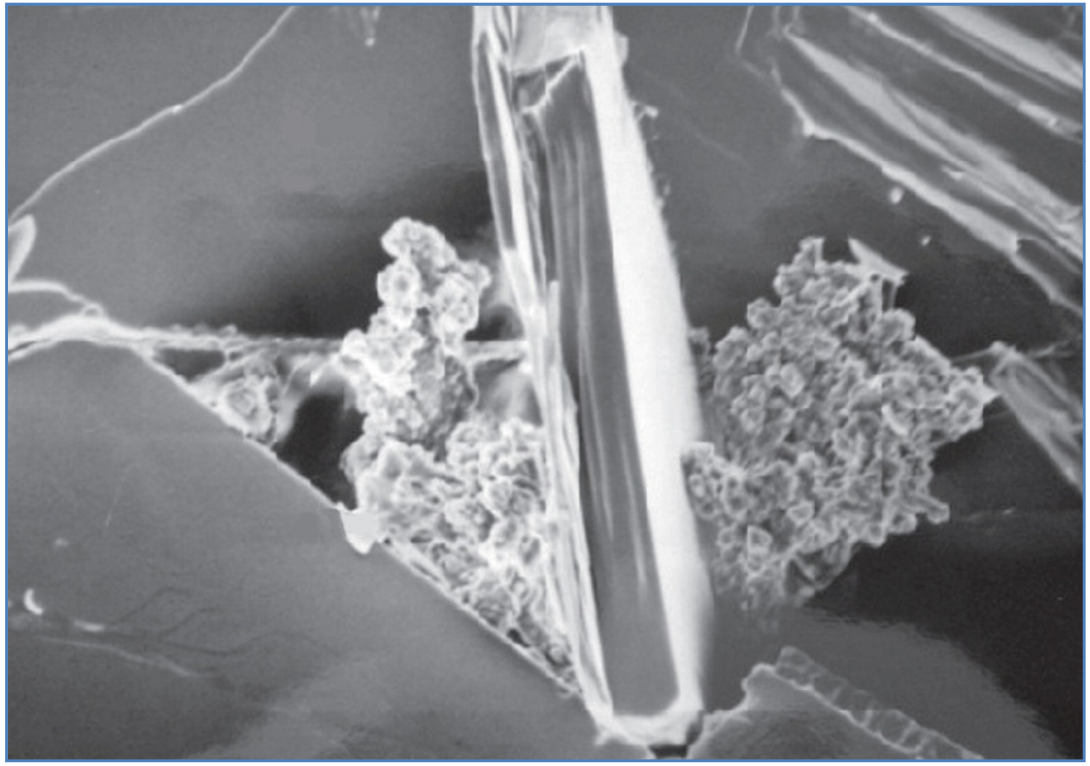
  a) homogena nukleacija
    - u prezasićenoj otopini grupe iona otopljenog taloga su u dinamičkoj ravnoteži s otopinom – lako se raspadaju i opet nastaju
    - kad ove grupe dosegnu kritičnu veličinu, nastaju **kristalizacijske jezgre** ili **klice** kao najmanje čestice taloga



Homogena nukleacija *n*-pentanola

b) heterogena nukleacija

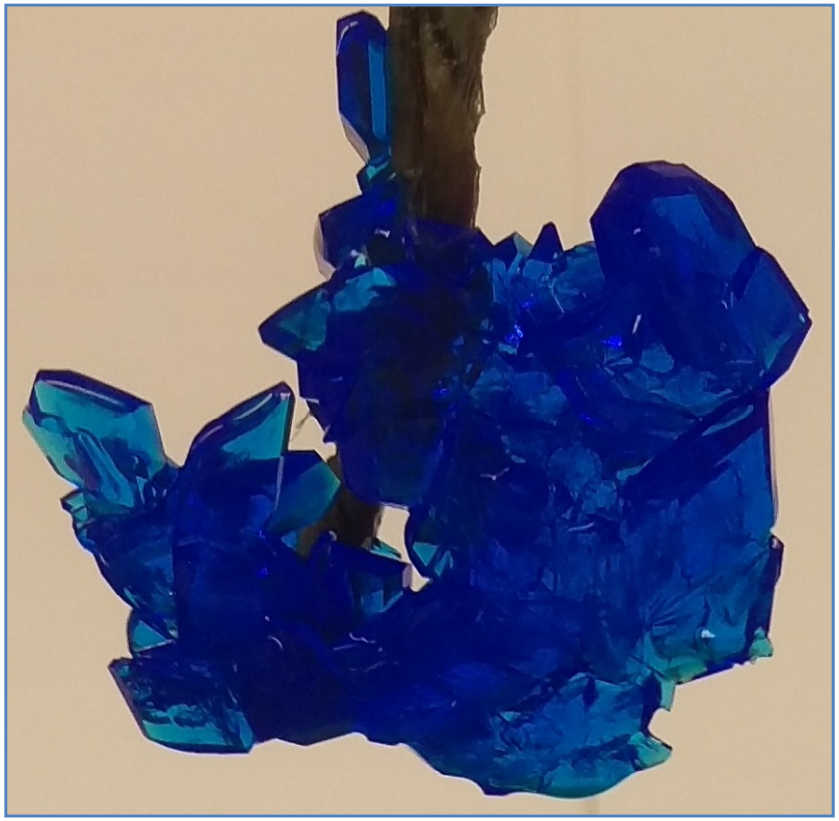
- početno udruživanje potpomognuto postojanjem mjesta u otopini koja mogu privlačiti i držati ione (npr. čestice prašine ili neotopljene nečistoće iz reagensa)



Heterogena nukleacija kristala kolesterola na iglicama kalcijevog bilirubinata

- rast kristala
  - izdvajanje iona tvari iz otopine na već nastale jezgre i čestice taloga procesom adsorpcije





Rast kristala modre galice iz prezasićene otopine bakrova sulfata

a) manje prezasićenje → kristali u obliku pločica i štapića

b) veće prezasićenje → nepravilni i razgranati kristali

c) ekstremno velika prezasićenja

- skupine iona ili agregati iona brzo se spajaju u veće agregate (agregacija)



Kristalni agregat amonijevog kobaltovog(II) sulfata heksahidrata, $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$

MEHANIZAM NASTAJANJA TALOGA I KONTROLA VELIČINE ČESTICA

- ako prevladava nukleacija, nastaje mnoštvo sitnih čestica
- ako prevladava rast kristala, nastaju veće čestice

  - koji će se proces odvijati ovisi o **relativnoj prezasićenosti *P***:

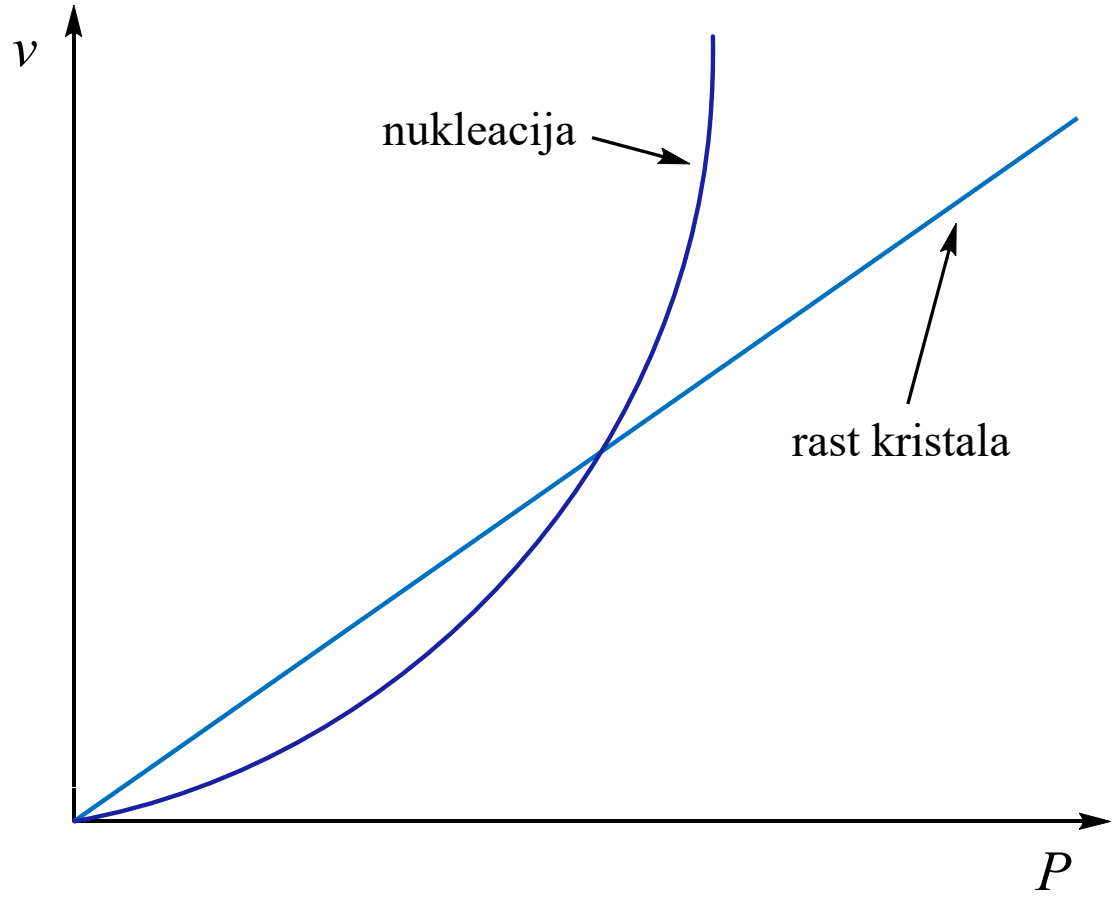
$$P = \frac{c_A - c_A^*}{c_A^*}$$

c_A – trenutna koncentracija tvari A

c_A^* – ravnotežna topljivost tvari A

  - velika prezasićenost – koloidni talozi
  - mala prezasićenost – kristalinični talozi

- veličina čestica taloga ovisi o:
  - **kemijskom sastavu**
  - **uvjetima taloženja**

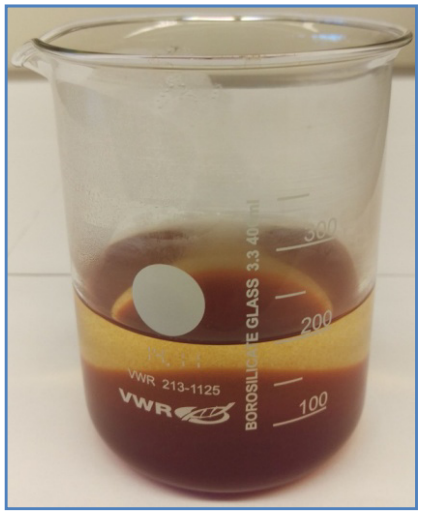


Ovisnost brzine nukleacije odnosno rasta kristala *v* o relativnoj prezasićenosti *P*

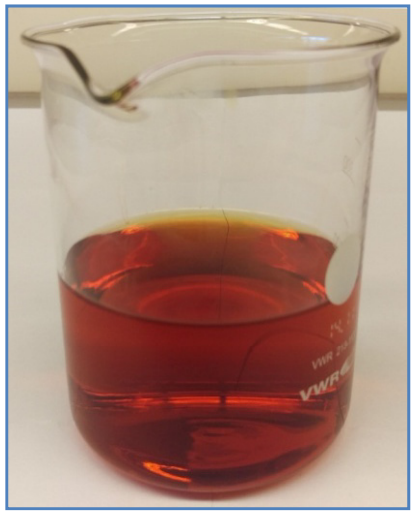
KLASIFIKACIJA I OSOBINE TALOGA S OBZIROM NA VELIČINU ČESTICA

KRISTALINIČNI TALOZI

- vidljivi prostim okom (≈ 0,1 mm)
- spontano talože
- lako se filtriraju



Kristalinični talog


Koloidni talog

KOLOIDNI TALOZI

- koloidne suspenzije odnosno čestice dispergirane u otapalu
- nevidljive prostim okom (1–100 nm)
- imaju električni naboj
- nemaju tendenciju slijeganja
- teško se filtriraju
- pokazuju Tyndallov efekt
- imaju veliku specifičnu površinu (1 g koloida ≈ $2 \cdot 10^6$ cm^2)

EKSPERIMENTALNO KONTROLIRANJE VELIČINE ČESTICA TALOGA

- o veličini čestica taloga ovisi:
  - **izbor načina filtriranja**
  - **čistoća taloga**
- poželjni talozi sastavljeni su od velikih čestica jer se lakše filtriraju i ispiru od onečišćenja
  a) taloženje iz razrijeđenih otopina (mala trenutna koncentracija c_A)
  b) polagano dodavanje reagensa u manjim obrocima (smanjenje c_A)
  c) snažno miješanje (smanjenje c_A)
  d) taloženje u toplim otopinama (povećava se c_A^*)
  e) podešavanje kiselosti otopine (povećava se c_A^*)
  f) digeriranje (talog i matičnica su u kontaktu pri povišenoj temperaturi što dovodi do otapanja sitnijih čestica i nastajanja većih te se tako dobiju čišći talozi

- **taložna gravimetrija** temelji se na poznatom odnosu između mase analita i mase taloga, stoga:

TALOG NE SMIJE SADRŽAVATI NEČISTOĆE

ONEČIŠĆENJA TALOGA

1) usporedno ili simultano taloženje

- otopina sadrži ion koji s reagensom daje spoj sličnog produkta topljivosti kao analit, npr.

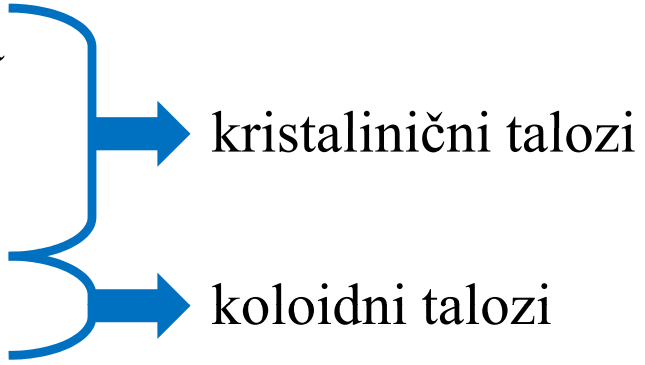
$$Cl^-(aq) + Ag^+(aq) \rightleftharpoons AgCl\,(s) \qquad K_{sp} = 10^{-10}\ mol^2dm^{-6}$$

$$Br^-(aq) + Ag^+(aq) \rightleftharpoons AgBr\,(s) \qquad K_{sp} = 10^{-12}\ mol^2dm^{-6}$$

2) sutaloženje ili koprecipitacija

- onečišćenje primarnog taloga komponentama koje su pod tim uvjetima netopljive

a) stvaranje miješanih kristala
b) okluzija
c) mehaničko uklopljenje
d) adsorpcija



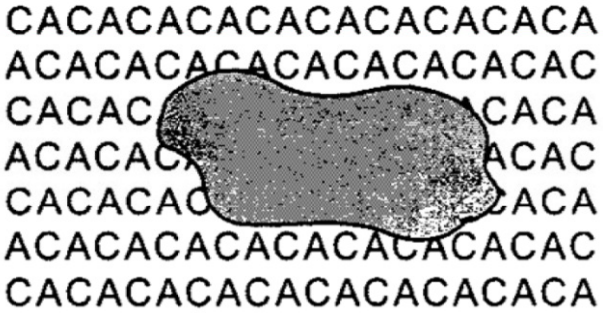
a) stvaranje miješanih kristala

- vrsta sutaloženja u kojem ione iz onečišćenja zamjenjuje ion analita u kristalnoj rešetki
- primjeri stvaranja miješanih kristala:

  $MgKPO_4$ u $MgNH_4PO_4$, $SrSO_4$ u $BaSO_4$, MnS u CdS

b) okluzija

- vrsta sutaloženja pri kojem određeni ion i njemu suprotno nabijeni ion zaostanu u džepovima brzo rastućeg kristala



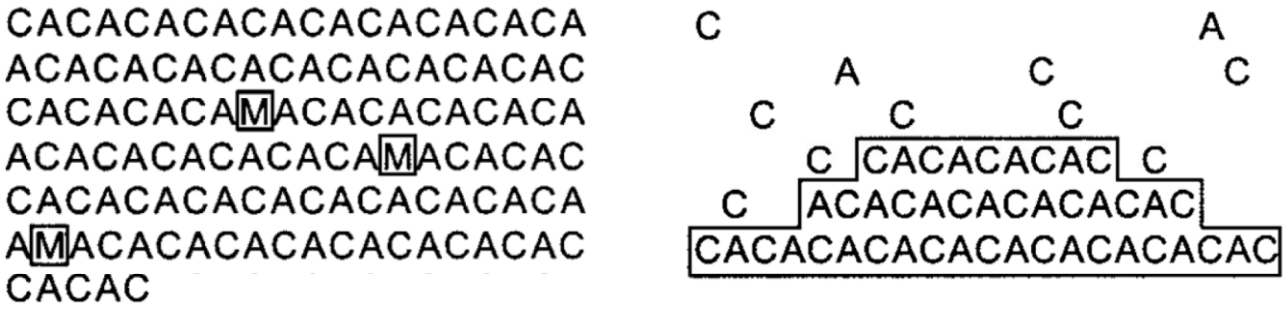
Okluzija uhvatom otopine

c) mehaničko uklopljenje

- dijelovi otopine se u slučaju zajedničkog rasta kristala zadržavaju u malim džepovima

d) adsorpcija

- pojava u kojoj se neka tvar (plin, tekućina ili čvrsta tvar) zadržava na čvrstoj površini
- do adsorpcije dolazi uglavnom na koloidnim talozima zbog velike specifične površine



Shema kemijske adsorpcije u kristalnoj rešetki
(C i A – par kation-anion, M – nečistoća)

- pogreške uzrokovane adsorpcijom mogu se umanjiti:
  - taloženjem iz razrijeđenih otopina
  - taloženjem uz povišenu temperaturu
  - digeriranjem
  - ispiranjem taloga elektrolitom
  - ponovnim taloženjem

3) naknadno taloženje ili postprecipitacija

- onečišćenje koje nastaje nakon taloženja primarnog taloga, npr:

$$Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaC_2O_4\,(s) \quad K_{sp} \approx 10^{-10}\ mol^2dm^{-6}$$

$$Mg^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons MgC_2O_4\,(s) \quad K_{sp} \approx 10^{-12}\ mol^2dm^{-6}$$

- čestice primarnog taloga djeluju kao kristalne klice za naknadno taloženje

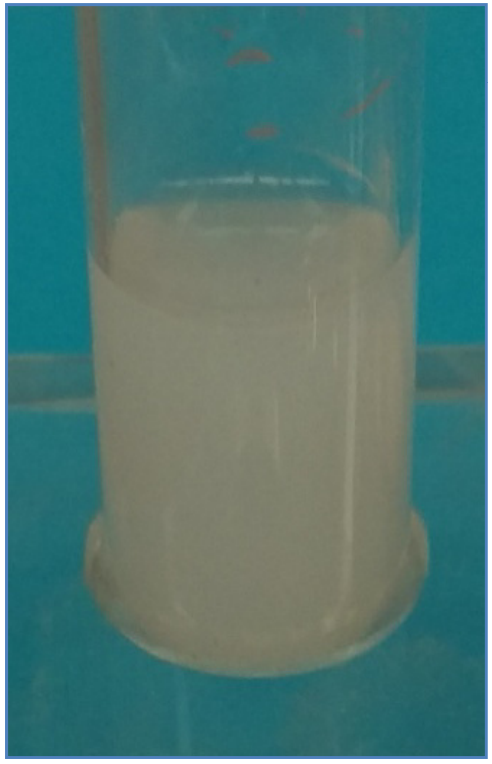
- utjecaj naknadnog taloženja može se umanjiti:

  a) dodatkom silikagela, usitnjenog stakla ili barijevog sulfata

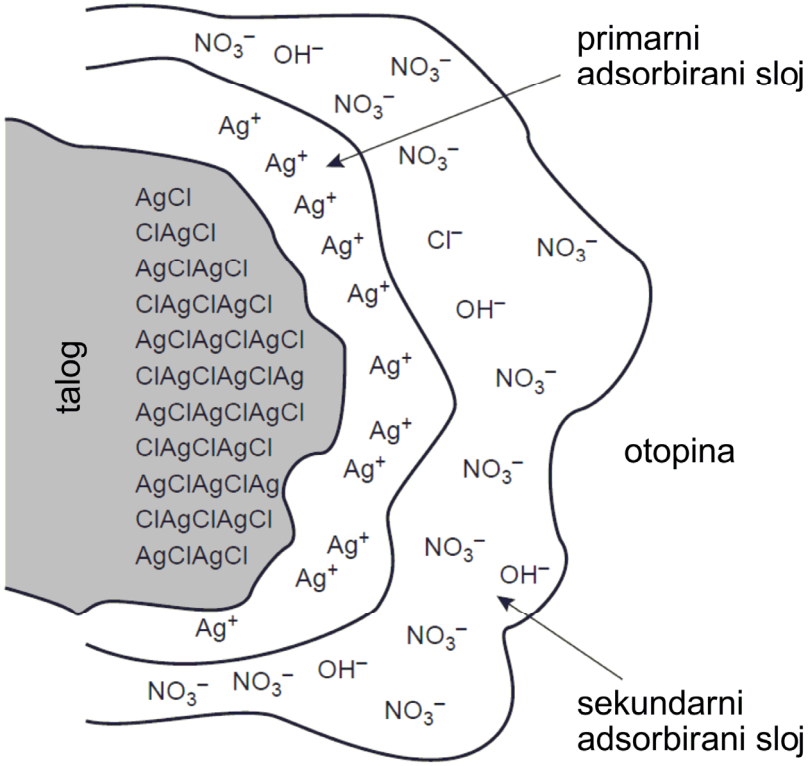
  b) vezanjem iona onečišćenja u kompleksne spojeve

KOLOIDNE ČESTICE

- naboj na koloidnim česticama određen je nabojem iona iz rešetke, koji je u suvišku kad je taloženje završeno
- **električni dvosloj koloida** – sastavljen od sloja naboja adsorbiranog na površini i sloja suprotno nabijenih iona u otopini koja okružuje česticu

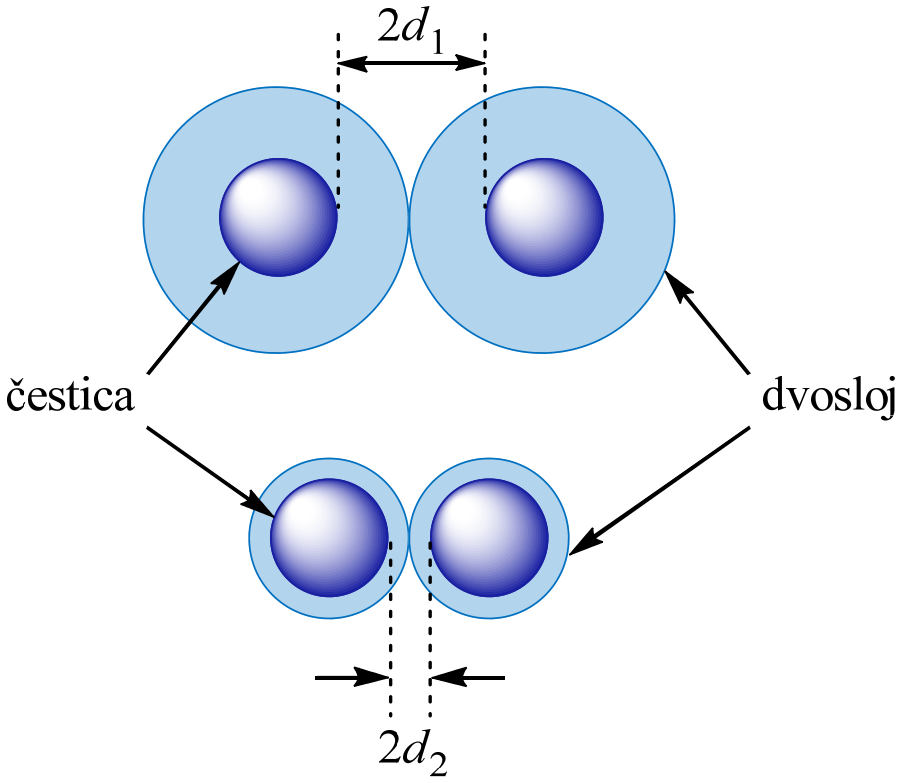


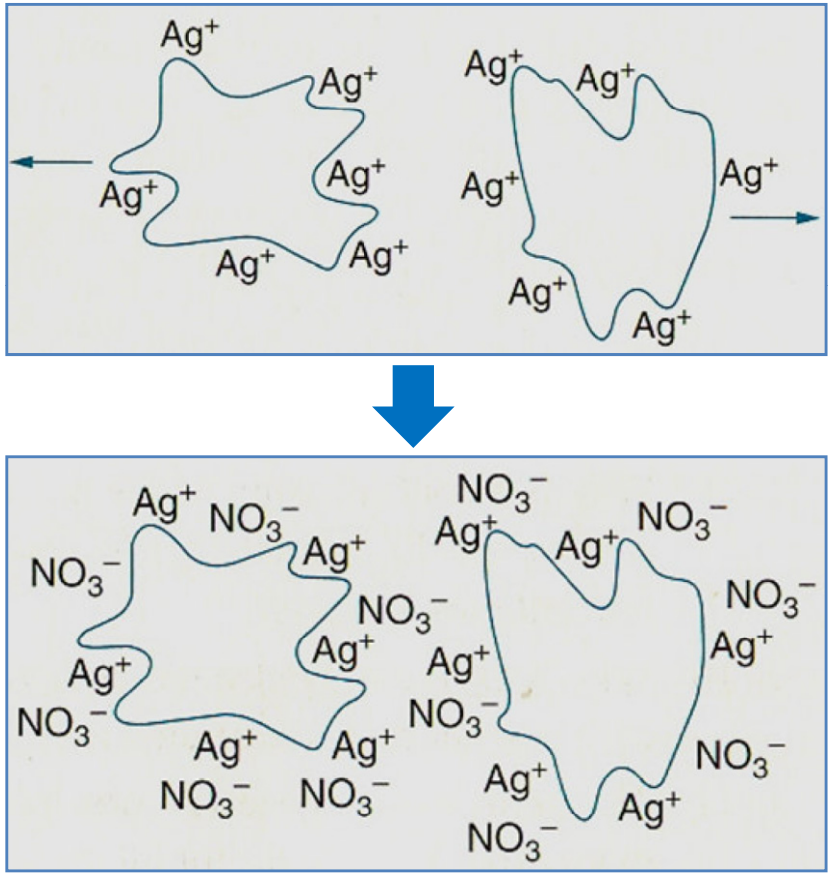
Koloidni talog AgCl



Električni dvosloj koloida AgCl

- u prisutnosti jakog elektrolita (jake kiseline, jake baze ili soli) znatno se smanjuje udaljenost između čestica



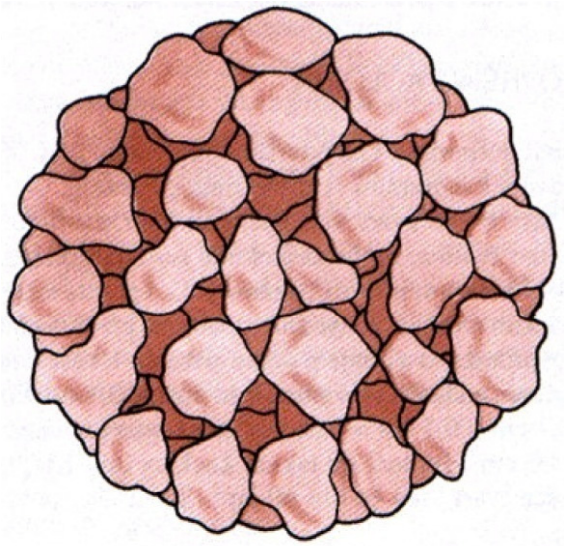


Smanjenje udaljenosti između čestica u prisutnosti jakog elektrolita

- Paneth-Fajans-Hahnovo pravilo – adsorpcija iona na kristalnu rešetku je to veća što je topljivost soli s ionom iz rešetke manja
  - primjerice, SO_4^{2-} u suvišku: $(BaSO_4)SO_4^{2-}/Pb^{2+}/Ca^{2+}/Na^+$
    - topljivost raste u smjeru: $PbSO_4 < CaSO_4 < Na_2SO_4$
  - primjerice, Ba^{2+} u suvišku: $(BaSO_4)Ba^{2+}/NO_3^-/ ClO_3^-/Cl^-$
    - topljivost raste u smjeru: $Ba(NO_3)_2 < Ba(ClO_3)_2 < BaCl_2$
- adsorpcija je to jača što je manja disocijacija adsorbiranog spoja
- zbog slabe disocijacije $Ag_2S/S^{2-}/H^+$ se na metalne sulfide jako adsorbira H_2S

KOAGULACIJA KOLOIDA (AGLOMERACIJA)

- proces spajanja koloidnih čestica u veće agregate
  - samo u slučaju kad se čestice međusobno dovoljno približe da kohezijske sile mogu djelovati
  - to je moguće samo ako se odbojne sile između čestica svedu na minimum
- tim se procesom koloidne suspenzije prevode u čvrstu tvar koja se može filtrirati



Koagulirani koloid

- koagulacija koloida eksperimentalno se postiže:

  - miješanjem sustava, što smanjuje adsorpciju

  - povećanjem temperature što istodobno smanjuje adsorpciju i povećava kinetičku energiju

  - dodatkom elektrolita koji sadrži ion suprotnog naboja od primarno adsorbiranog iona na površini koloidne čestice

    - na taj način smanji se protusloj, a primarni naboj neutralizira

PEPTIZACIJA KOLOIDNIH TALOGA

- prevođenje koloidnih taloga u stanje koloidne otopine, odnosno vraćanje koloida u izvorno dispergirano stanje
- navedeni proces odvija se kad se koagulirani talog ispire čistom vodom čime se smanjuje koncentracija elektrolita u dvosloju
- zbog toga dolazi do širenja sloja protuiona i povećanja odbojnih sila unutar slojeva

$$\text{AgCl (koloid)} \underset{\text{peptizacija}}{\overset{\text{koagulacija}}{\rightleftharpoons}} \text{AgCl (s)}$$

- peptizacija koloida se može spriječiti ispiranjem koaguliranih taloga elektrolitima koji isparavaju tijekom sušenja ili žarenja

ISPIRANJE TALOGA

- svrha ispiranja je maksimalno uklanjanje topljivih nečistoća, a da pri tom ne dođe do značajnog gubitka taloga
- ispiranjem se mogu ukloniti samo površinske nečistoće
- sastav otopine za ispiranje ovisi o:
  - topljivosti taloga
  - kemijskim svojstvima taloga
  - svojstvima nečistoća
  - djelovanju otopine za ispiranje pri konačnoj obradi taloga
- gubitak zbog topljivosti može se umanjiti upotrebom malih obroka otopine za ispiranje

- otopine za ispiranje dijele se na:

1) otopine koje smanjuju topljivost taloga:

a) efekt zajedničkog iona **b) organsko otapalo**

2) otopine koje sprječavaju peptizaciju koloida (elektroliti), primjerice: $AgCl/AgNO_3$, $Fe(OH)_3/NH_4NO_3$

3) otopine koje sprječavaju hidrolizu soli slabe kiseline ili slabe baze, npr.:



$$Fe(H_2O)_6^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

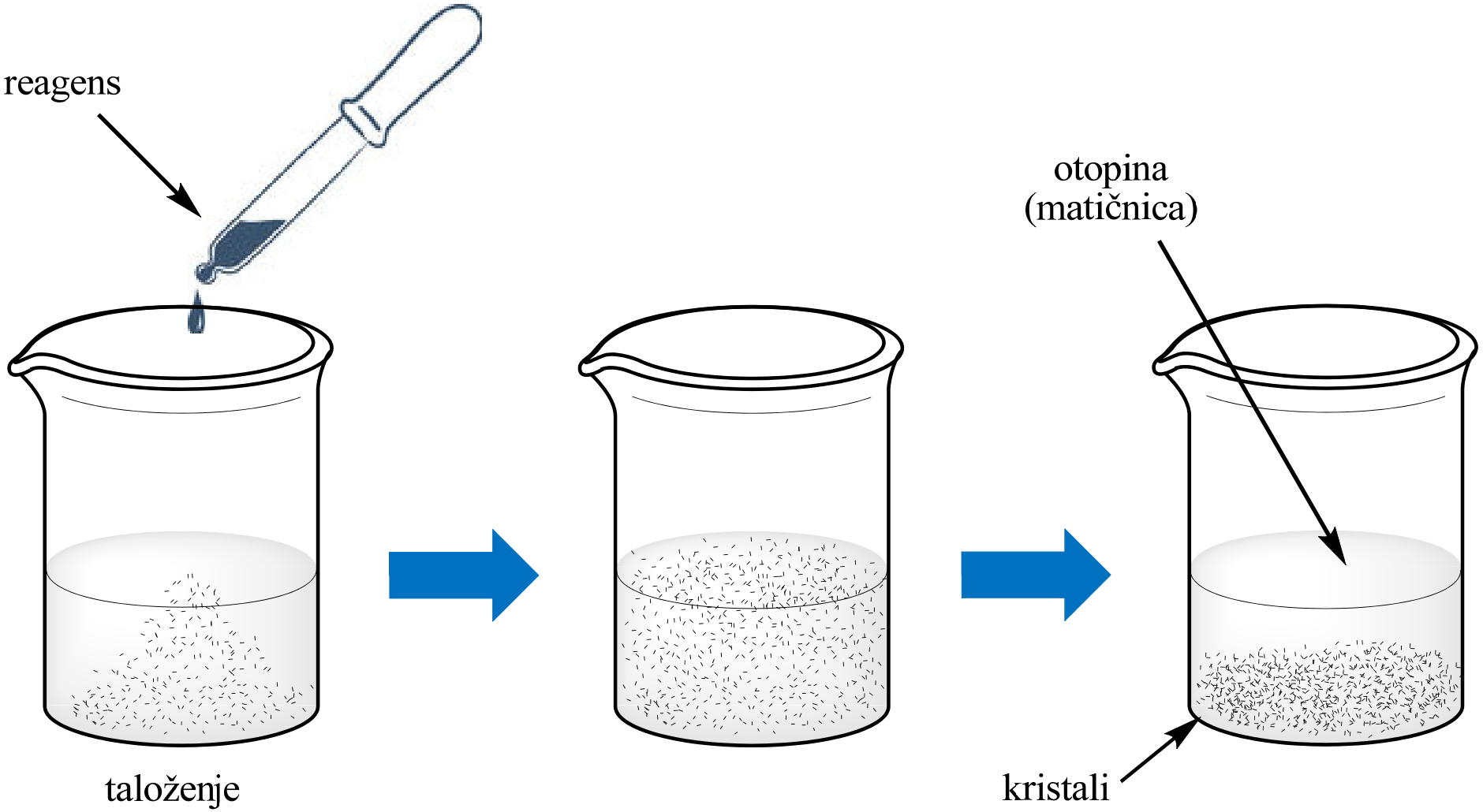
- sredstvo za ispiranje je kiselina



$$Mg(NH_4)PO_4(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons MgHPO_4(s) + NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

- sredstvo za ispiranje je $NH_3(aq)$, ravnoteža se pomiče ulijevo

POSTUPCI PRI GRAVIMETRIJSKOJ ANALIZI



Taloženje pomoću taložnog reagensa

postupak filtriranja





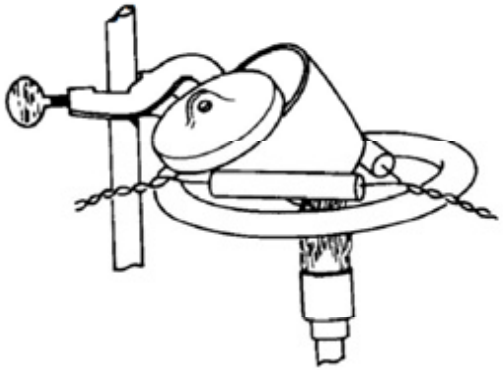




filter lončić

priključak
na vakuum

spaljivanje filter papira



žarenje

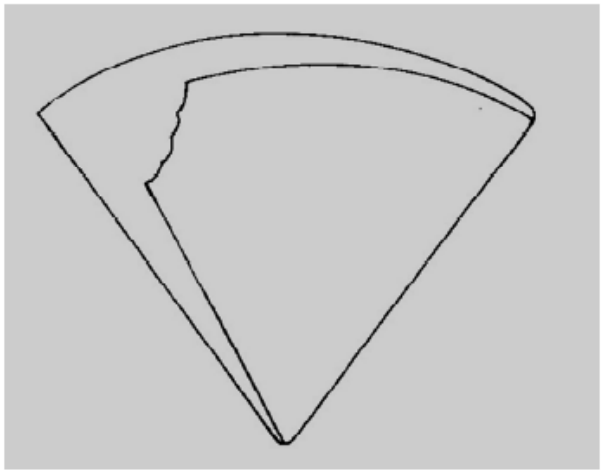




vaganje



Filtriranje, žarenje i vaganje



Pravilno složen filter papir



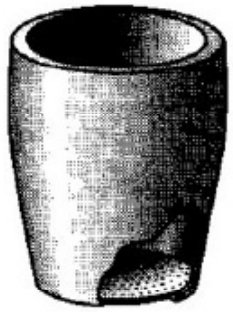
Jöns Jakob Berzelius – prvi primijenio filter papir bez pepela u gravimetriji



Gooch lončić



Stakleni sinter lončić

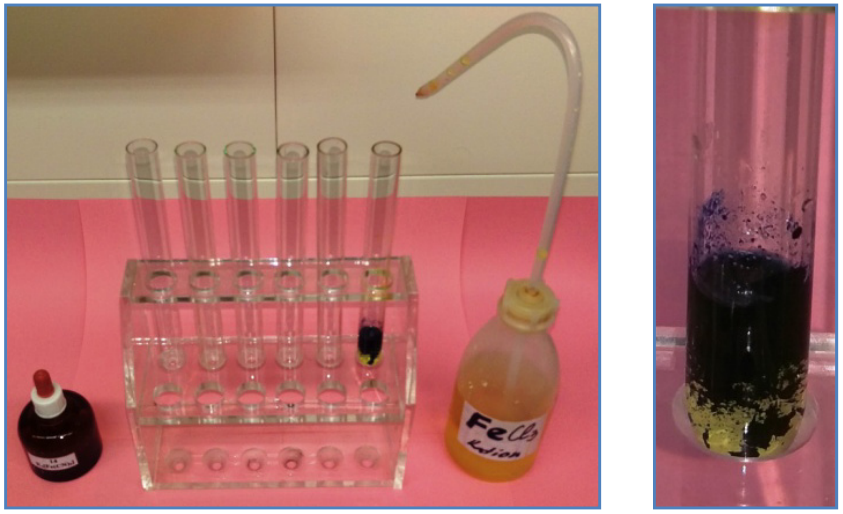


Porculanski filter lončić

GRAVIMETRIJSKI TALOŽNI REAGENSI

SPECIFIČNI REAGENSI

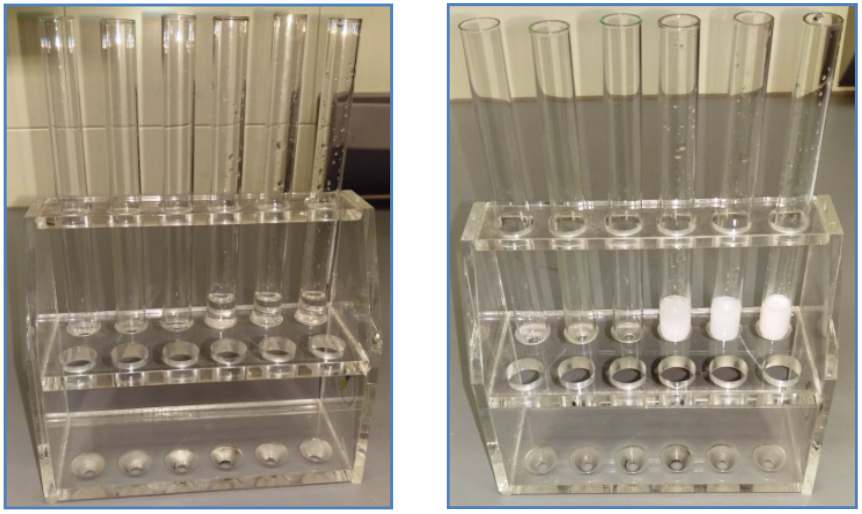
- reagiraju samo s jednom kemijskom vrstom
- mali je broj specifičnih reagensa
- npr. $K_4[Fe(CN)_6]$ za Fe^{3+}



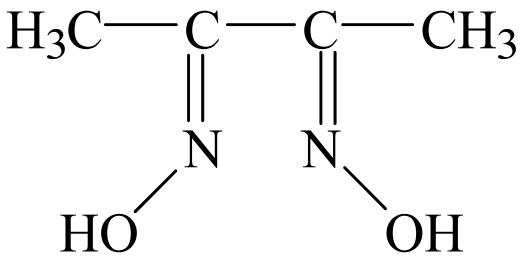
Taloženje specifičnim reagensom $K_4[Fe(CN)_6]$

SELEKTIVNI (GRUPNI) REAGENSI

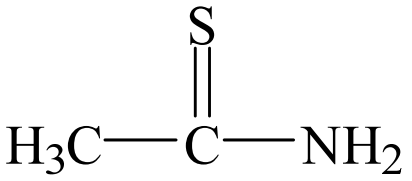
- reagiraju samo s ograničenim brojem kemijskih vrsti
- češći od specifičnih reagensa
- primjerice HCl za Pb^{2+}, Hg_2^{2+} i Ag^+



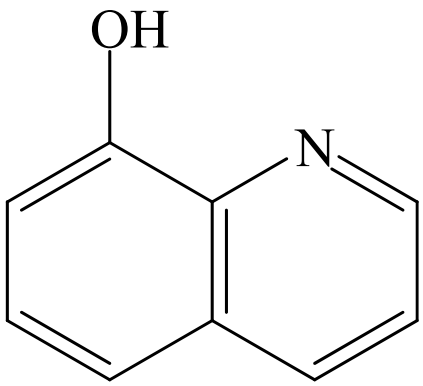
Taloženje selektivnim reagensom HCl



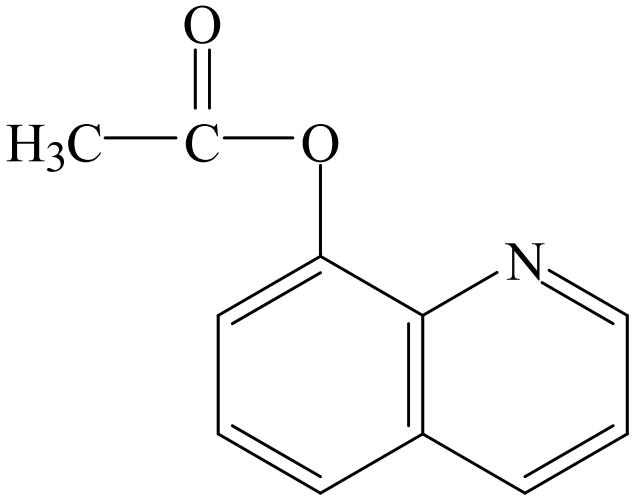
Dimetilglioksim (DMG)



Tioacetamid (TAA)



8-hidroksikinolin (HQQ)



8-acetoksikinolin

GLAVNI KORACI U GRAVIMETRIJSKOJ ANALIZI

I	PRIPREMA OTOPINE
II	TALOŽENJE
III	DIGERIRANJE
IV	FILTRIRANJE
V	ISPIRANJE
VI	SUŠENJE ILI ŽARENJE
VII	VAGANJE
VIII	IZRAČUNAVANJE REZULTATA

GRAVIMETRIJSKI FAKTOR, f_g

- omjer molarnih masa traženog (M_t) i vaganog (M_v) oblika tvari pomnoženih koeficijentima *a* i *b*

$$f_g = \frac{a}{b} \cdot \frac{M_t}{M_v}$$

  - *a* i *b* – mali cijeli brojevi veličina kojih je takva da je broj formulskih masa u brojniku i nazivniku ekvivalentan

- opća jednadžba za izračunavanje rezultata gravimetrijske analize:

$$w(x) = \frac{m(\text{produkt}) \cdot f_g}{m(\text{uzorak})} \cdot 100\%$$

PRIMJENA GRAVIMETRIJSKIH METODA

- određivanje količine Mg^{2+} u vodi
  - taloženje magnezija amonijevim hidrogenfosfatom

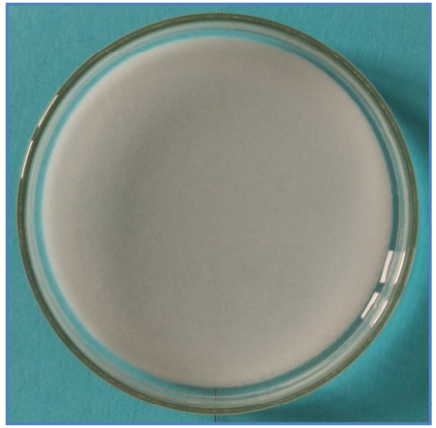
$$Mg^{2+} + (NH_4)_2HPO_4 + NH_3 + 6H_2O \rightleftharpoons Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O(s) + 2NH_4^+$$

  - žarenje **magnezijevog amonijevog fosfata heksahidrata**

$$2Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O(s) \xrightarrow{\Delta} Mg_2P_2O_7(s) + 2NH_3 + 13H_2O$$

nastaje jednostavnija i stabilnija vrsta

  - vaganje **magnezijevog pirofosfata**



Talog $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6\,H_2O$

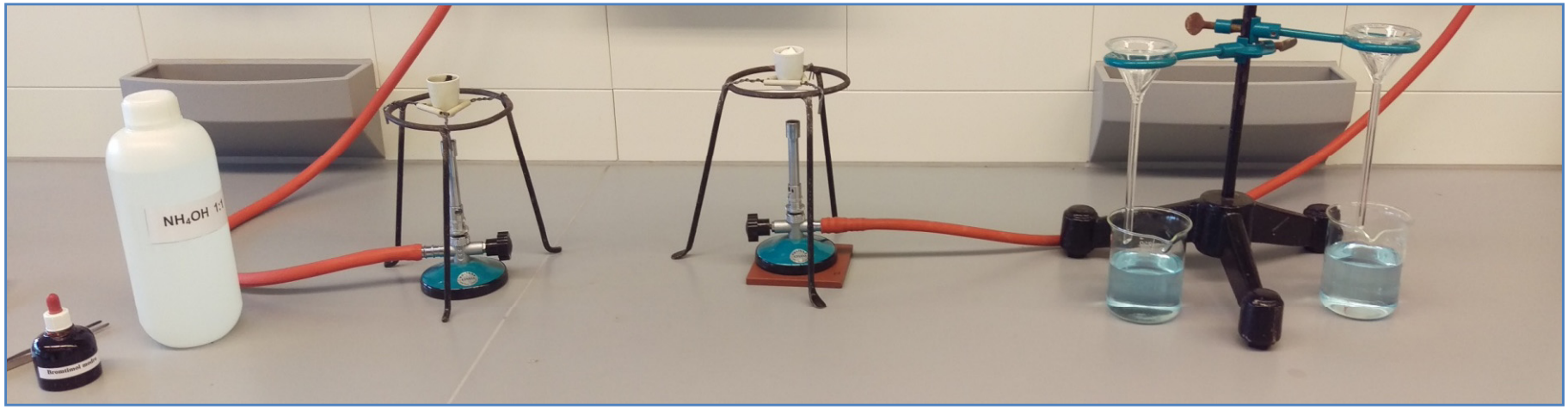
- analiza smjese željeza i aluminija
  - taloženje Fe^{3+} i Al^{3+} otopinom amonijaka

$$Fe^{3+} + 3\,OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s) \qquad Al^{3+} + 3\,OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3(s)$$

  - žarenje **smjese hidroksida**
  - vaganje dobivene **smjese oksida**

$$2\,Fe(OH)_3(s) \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3(s) + 3\,H_2O$$

$$2\,Al(OH)_3(s) \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3(s) + 3\,H_2O$$



Postupak analize smjese željeza i aluminija

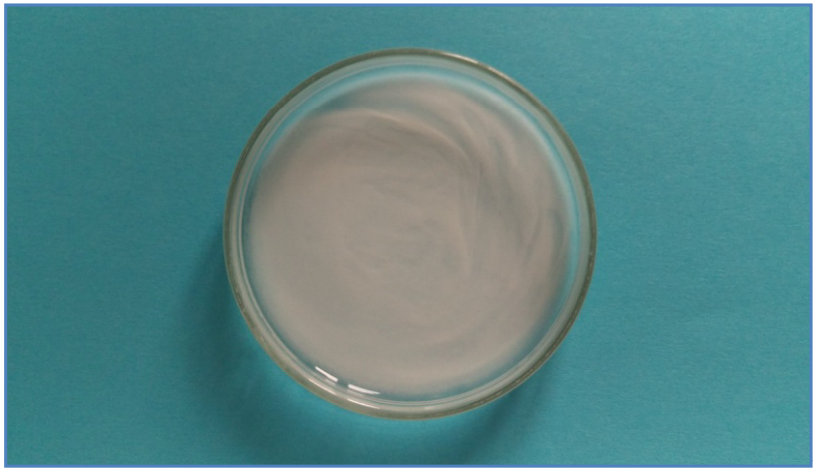
- određivanje količine SO_2 u vinima
  - reakcija predestiliranog SO_2 iz uzorka vina s vodikovim peroksidom

$$SO_2 + H_2O_2 \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2\,H^+$$

  - taloženje **barijevog sulfata**

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons \boxed{BaSO_4(s)}$$

  - žarenje taloga do konstantne mase radi uklanjanja vlage
  - vaganje suhog **$BaSO_4$**



Talog $BaSO_4$