

OSNOVNI PRAKTIKUM ANALITIČKE KEMIJE
(Integrirani preddiplomski i diplomski sveučilišni studij Biologija i
kemija (Kemija i biologija); smjer nastavnički)

Kvalitativna i kvantitativna kemijska analiza

SKRIPTA

Dr. sc. Vlasta Vojković, izv. prof.

Katarina Krpan, dipl. ing.

Zagreb, 2010.

UVOD

Kemijska analiza danas zadire u sve aspekte materijalnog života. Kvaliteta ljudskog života ovisi o karakteristikama okoliša te kvaliteti tvari koje upotrebljavamo ili konzumiramo. Stoga je uspostavljanje sustava kvalitete nužnost svakog pojedinca. Pri tome analitička kemija ima značajnu ulogu. Cilj je *analitičke kemije* dobivanje kvantitativnih i kvalitativnih informacija o sastavu i strukturi ispitivanog materijala. *Kvalitativnom kemijskom analizom* određuje se kemijski sastav tvari, tj. utvrđuje se od kojih je kemijskih elemenata ili čak kemijskih spojeva sastavljena dotična tvar odnosno materijal. *Kvantitativnom analizom* određuje se u kojoj se količini ili u kojem se međusobnom omjeru nalaze pojedini sastavni dijelovi u nekoj tvari. *Kvalitativna i kvantitativna kemijska analiza* usko su međusobno povezane, jer se bez poznavanja kvalitativnog sastava uzorka ne može provesti kvantitativna analiza.

Obzirom na tehnike rada, u kemijskoj analizi razlikujemo makro-, semimikro- i mikro- postupak. Osnovna im je razlika u količini upotrebljene tvari koja se analizira.

Tablica 1. Metode analize prema masi uzorka

<i>Tehnika</i>	<i>Masa uzorka / g</i>	<i>Volumen / cm³</i>
Makro-	$\geq 0,10$	od 20 do 50
Semimikro-	od 0,01 do 0,05	od 0,05 do 10
Mikro-	od 0,005 do 0,01	od 0,05 do 0,1
Ultramikro-	$\leq 10^{-6}$	
Nanogram	10^{-9}	
Pikogram	10^{-12}	

Tablica 2. Količinski odnos komponenata u uzorku

<i>Naziv komponente</i>	<i>Maseni udio komponente u uzorku / %</i>
Glavna	od 5 do 100
Sporedna	od 0,01 do 5
Tragovi	$< 0,01$

Izbor metode pri rješavanju određenog analitičkog zadatka ovisi o koncentraciji sastojka koji treba odrediti u uzorku, dostupnoj količini uzorka, kao i o raspoloživim laboratorijskim i instrumentalnim mogućnostima.

Općeniti postupak sastoji se u tome da se ispitivani sastojak analizirane tvari (*analita*) kemijskom reakcijom s određenom poznatom tvari (*reagensom*) prevede u novi kemijski spoj poznatih karakterističnih fizikalnih ili kemijskih svojstava.

Ovisno o prirodi analita, kvalitativna analiza dijeli se na dvije metode, različite u pristupu:

- analiza anorganskih spojeva
- analiza organskih spojeva

U analizi anorganskih tvari većina reakcija od analitičkog značenja jesu reakcije iona u vodenim otopinama, jer anorganske tvari sadrže uglavnom ionske spojeve ili se tijekom pripreme uzorka za analizu prevode u ionske spojeve dobro topljive u vodi. Ukupan broj mogućih ionskih vrsta prema ukupnom broju organskih spojeva koji izgrađuju prirodni ili sintetski organski materijal je relativno malen, pa je i sustavna analiza anorganskog materijala mnogo jednostavnija od sustavne organske analize.

Osim na temelju kemijskih svojstava, sastojci se mogu identificirati i na temelju fizikalnih svojstava kao što su molekulska masa, apsorpcija ili emisija zračenja, redukcijski potencijal itd. Sukladno tome, za kvalitativnu analizu koriste se i instrumentalne metode kao što su: atomska i molekulska apsorpcijska i emisijska spektroskopija, nuklearna magnetska rezonancija, spektrometrija masa, elektrokemijske metode itd.

Kvalitativna ispitivanja mogu se izvoditi na krutom uzorku («reakcije suhim putem») i u otopini («reakcije mokrim putem»). Temeljitija i sigurnija su ispitivanja u otopini pa se ona u laboratorijskim uvjetima najčešće rade.

Analiza anorganskog materijala «mokrim putem» sastoji se u prevođenju uzorka u otopinu i dokazivanju kationa i aniona prisutnih u otopini. Anioni smetaju dokazivanju kationa i obratno, a i načini pripreme otopine za analizu kao i uvjeti dokazivanje kationa i aniona su različiti, posebno se izvodi dokazivanje kationa, a posebno dokazivanje aniona. Međutim, to ne znači da su prilikom dokazivanja kationa u otopini prisutni samo kationi (i obrnuto, samo anioni za vrijeme dokazivanje aniona) već treba znati da su u otopini kationi uvijek u ravnoteži s nekim anionima (a isto tako anioni su u ravnoteži s nekim kationima).

Dva su pristupa obzirom na princip rada: sustav *specifičnih reagensa* i *sustav grupa*. Sustav *specifičnih reagensa* primjenjuje takve reagense koji pri definiranim uvjetima stupaju u specifične reakcije samo s ionima određenog elementa, ako je taj sadržan u uzorku. Reagensi koji u određenim okolnostima reagiraju s malim brojem iona nazivaju se *selektivnima*, a oni koji reagiraju s velikim brojem elementa *neselektivnim* reagensima.

Specifičnih reagensa nema mnogo, a takvih pomoću kojih bi se sa sigurnošću mogla odrediti vrlo mala količina nekog elementa u prisutnosti velike količine kemijski jako sličnih elemenata gotovo i nema. Zbog toga taj sustav nije općenito primjenljiv, iako je važan u analizi jednostavnijih uzoraka. Kao specifični reagensi većinom se upotrebljavaju organski spojevi, koji u reakcijama s anorganskim ionima pokazuju priličnu selektivnost, a neki i specifičnost.

Sustav grupa primjenjuje reagense koji stupaju u reakciju s određenim brojem elemenata, pri čemu obično nastaju slabo topljivi talozi. Na taj se način jedna grupa elemenata odjeljuje od ostalih. Primjenom grupnih reagensa određenim redoslijedom i pri definiranim uvjetima, svi sadržani elementi mogu se odijeliti u veće ili manje grupe. Talog većih grupa obrađuje se zatim prikladnim reagensom, koji omogućuje podjelu grupe u podgrupe s manjim brojem elemenata. Konačno se prisutnost svakog pojedinog elementa ispituje primjenom karakteristične reakcije.

U kemijskoj analizi postoje različite sheme za analizu kationskih i anionskih vrsta u otopini. U ovome Praktikumumu primjenjuje se tzv. klasična analitička shema za kvalitativnu analizu kationa i aniona u otopini (tablice 3–15). Kvalitativna analiza aniona je jednostavnija, jer je broj aniona koji se mogu naći zajedno u otopini obično znatno manji od broja kationa.

Vježbe se izvode u semimikro-tehnici koja ima veliku prednost pred makro-tehnikom jer je ekonomičnija (troši se manje kemikalija) i znatno je brža, a u odnosu na mikro-tehniku jednostavnija za izvođenje. Reagensi se dodaju u kapima pomoću kapalice, a talozi se obično odjeljuju od otopine centrifugiranjem i dekantiranjem.

PRAZNA STRANICA

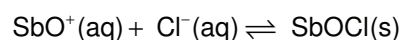
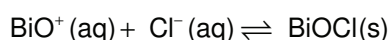
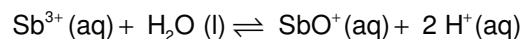
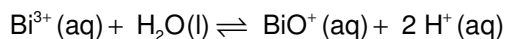
Tablica 3. Klasifikacija kationa u skupine

Skupina	Zajednički reagens	Kationi
I	HCl	Ag^+ , <u>Pb</u> ²⁺ , Hg_2^{2+}
II	H₂S (uz HCl)	IIa: Hg^{2+} , Bi^{3+} , <u>Cu</u> ²⁺ , Cd^{2+} IIb: As^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}
III	NH₄OH / NH ₄ Cl	<u>Fe</u> ³⁺ , (Fe^{2+}), Cr^{3+} , Al^{3+}
IV	(NH₄)₂S (uz NH ₄ OH / NH ₄ Cl)	Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , <u>Zn</u> ²⁺
V	(NH₄)₂CO₃ (uz NH ₄ OH / NH ₄ Cl)	Ba^{2+} , Sr^{2+} , <u>Ca</u> ²⁺
VI	nema	Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , <u>NH₄</u> ⁺

REAKCIJE KATIONA SA SKUPNIM REAGENSIMA**KATIONI I SKUPINE**

Kationi I skupine odvajaju se od ostalih kationa u obliku teško topljivih klorida. Taloženje se provodi iz kisele ili neutralne otopine. U amonijakalnoj otopini srebro je u obliku $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, a u jako alkalnoj otopini olovo je u obliku $[\text{PbO}_2]^{2-}$, što sprečava taloženje ovih iona u obliku klorida. Stoga je alkalne otopine uzorka potrebno prije taloženja zakiseliti s HNO_3 . Zakiseljavanjem ovi ioni se prevode u jednostavne katione Ag^+ i Pb^{2+} , koji dodatkom razrijeđene HCl talože slabo topljive kloride.

Skupni reagens za taloženje kationa I skupine je razrijeđena otopina klorovodične kiseline. Dodaje se u malom suvišku, potrebnom da se što potpunije istalože kloridi prisutnih kationa prve skupine (djelovanje zajedničkog iona) i zbog sprečavanja taloženja bazičnih klorida bizmuta i antimona (kationi IIb skupine), SbOCl i BiOCl . U kiselim otopinama reakcija se pomiče u lijevo tj. u smjeru nastajanja iona Bi^{3+} i Sb^{3+} .



bijeli talog

bijeli talog

Veliki suvišak HCl smeta, jer može doći do djelomičnog otapanja olovog klorida u obliku $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ i u tom slučaju olovo se dokazuje u IIa skupini.

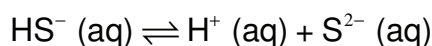
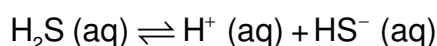
KATIONI II SKUPINE

Sulfidi kationa od I-IV skupine čine kontinuirani niz sa sve većom molarnom topljivosti. Sulfidi kationa I i II skupine su teže topljivi (tj. imaju manju konstantu produkta topljivosti), dok su sulfidi III i IV skupine topljiviji. Na razlici u topljivosti sulfida temelji se mogućnost razdvajanja kationa II skupine od ostalih kationa.

Taloženje počinje kada u otopini umnožak molarnih koncentracija iona, koji tvore talog, postane veći od vrijednosti konstante produkta topljivosti (prezasićena otopina):

$$[\text{M}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] \geq K_{\text{pt}}$$

Obzirom da u procesu taloženja sudjeluju samo S^{2-} ioni, princip odjeljivanja sulfida II skupine od ostalih temelji se na reguliranju koncentracije sulfidnog iona u otopini H_2S . Smanjenje koncentracije sulfidnog iona postiže se uvođenjem H_2S u kiselu otopinu uzorka. U prisutnosti jake kiseline (klorovodične), zbog povećane koncentracije H^+ iona u otopini, kemijska ravnoteža se pomiče ulijevo, tj. u smjeru stvaranja slabo disociranog HS^- i nedisociranog H_2S :

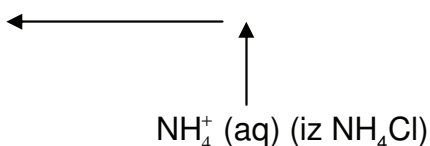
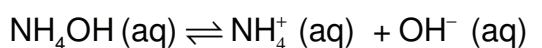


Koncentracija iona S^{2-} dovoljna za potpuno taloženje sulfida kationa II skupine, a da ne počnu taložiti i sulfidi IV skupine, postiže ako se H_2S uvodi u otopinu klorovodične kiseline množinske koncentracije $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$. Ako je otopina jače kisela smanjuje se koncentracija iona S^{2-} pa nema dovoljno sulfidnih iona za potpuno taloženje olova, kadmija i kositra, čiji su sulfidi relativno topljiviji. U slabije kiselim otopinama, zbog postojanja iona AsO_4^{3-} , neće se istaložiti arsenov sulfid. Taloženje s H_2S treba izvesti potpuno, ali što brže, a talog treba odmah odijeliti i isprati. U protivnome moguća je postprecipitacija (naknadno taloženje) sulfida nekih kationa iz viših skupina.

KATIONI III SKUPINE

Tijekom sustavne analize kationi III skupine odvajaju se od ostalih kationa u obliku teško topljivih hidroksida. Teško topljive hidrokside, osim kationa III skupine, talože i kationi IV skupine te Mg^{2+} . Hidroksidi kationa III skupine teže su topljivi od ostalih te je za njihovo taloženje potrebna manja koncentracija OH^- iona (niži pH), nego za taloženje hidroksida IV skupine i magnezijevog hidroksida.

Princip odjeljivanja hidroksida kationa III od ostalih skupina temelji se na reguliranju koncentracije hidroksilnog iona u otopini NH_4OH . Smanjenje koncentracije hidroksilnog iona postiže se efektom zajedničkog iona, tj. dodatkom NH_4Cl . U prisutnosti amonijevog klorida zbog povećane koncentracije NH_4^+ iona u otopini (efekt zajedničkog iona), kemijska ravnoteža se pomiče u lijevo, tj. u smjeru nastajanja nedisociranog NH_4OH :



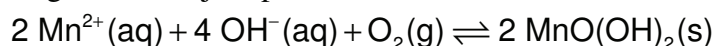
i na taj način smanjuje koncentraciju hidroksilnih iona. Pufer $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ održava stalni pH. pH u otopini (ili koncentracija OH^- iona) ovisi o omjeru koncentracije amonijaka i NH_4 -soli:

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

Koncentraciju iona OH^- , odnosno pH, treba održavati unutar relativno uskih granica zbog:

- sprečavanja taloženja Mn^{2+} iona u obliku $\text{Mn}(\text{OH})_2$.
- amfoternih svojstava $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (vidi tablicu 6.).

Međutim Mn^{2+} djelomično taloži u III skupini kationa u obliku $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Kisik, otopljen u vodi, oksidira ga u lužnatoj otopini:



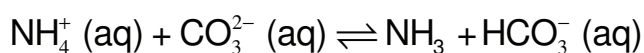
KATIONI IV SKUPINE

Tijekom sustavne analize kationi IV skupine odvajaju se od ostalih kationa (V i VI skupine) u obliku teško topljivih sulfida. Njihovi sulfidi se talože iz lužnatih otopina jer je za taloženje potrebna veća koncentracija sulfidnih iona. Kationi V i VI skupine ne talože teško topljive sulfide, pa ne smeta velika koncentracija sulfidnih iona u otopini.

Skupni reagens za katione IV skupine je S^{2-} ion u alkalnim otopinama. Obično se dodaje u obliku otopine $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ otopini uzorka koja sadrži NH_4^+ -soli. Reagens se dodaje kap po kap vrućoj otopini, da se spriječi stvaranje koloidnog taloga. Digeriranjem taloga oko 10–15 minuta dobije se krupnije zrnat talog i bolje odjeljivanje. Ako otopina iznad taloga ostaje mutno siva (od koloidno raspršenog niklovog ili kobaltovog sulfida) zakiseli se octenom kiselinom i zagrije u svrhu koagulacije sulfida.

KATIONI V SKUPINE

Kationi V skupine, tijekom sistematske analize, odvajaju se od kationa VI skupine u obliku karbonata. Taložni reagens je $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, a taloži se u puferiranoj amonijakalnoj otopini ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$). Umjerena količina NH_4^+ -soli potrebna je za sprečavanje taloženja $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dok prevelike količine osjetljivo smanjuju koncentraciju karbonatnog iona zbog ravnoteže:



Ako je koncentracija karbonatnog iona mala, neće taložiti karbonati V skupine kationa. Ako je koncentracija karbonatnog iona u otopini prevelika, može se istovremeno s karbonatima V skupine istaložiti i magnezijev ion u obliku MgCO_3 , MgHCO_3 ili Mg(OH)_2 .

To čini veliku smetnju u analizi, jer može navesti na krivi zaključak prilikom dokazivanja kationa V skupine.

KATIONI VI SKUPINE

Ova skupina nema zajedničkog reagensa. Ioni se dokazuju iz izvorne otopine.

PRAZNA STRANICA

Tablica 4.

PREGLED REAKCIJA KATIONA I SKUPINE, pojedinačno

REAGENS	Pb^{2+}	Hg_2^{2+}	Ag^+
HCl skupni reagens (ekvival. kol.)	$Pb^{2+} (aq) + 2 Cl^- (aq) \rightleftharpoons PbCl_2 (s)$ bijeli talog	$Hg_2^{2+} (aq) + 2 Cl^- (aq) \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 (s)$ bijeli talog	$Ag^+ (aq) + Cl^- (aq) \rightleftharpoons AgCl (s)$ bijeli talog
HCl (suvšiak)	$Pb^{2+} (aq) + 2 Cl^- (aq) \rightleftharpoons PbCl_2 (s)$ $PbCl_2 (s) + 2 Cl^- (aq) \rightleftharpoons PbCl_4^{2-} (aq)$ bezbojna otopina	$Hg_2^{2+} (aq) + 2 Cl^- (aq) \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 (s)$ bijeli talog	$Ag^+ (aq) + Cl^- (aq) \rightleftharpoons AgCl (s)$ bijeli talog
NaOH (ekvivalentna količina)	$Pb^{2+} (aq) + 2 OH^- (aq) \rightleftharpoons Pb(OH)_2 (s)$ bijeli talog	$Hg_2^{2+} (aq) + 2 OH^- (aq) \rightleftharpoons Hg_2O (s) + H_2O (l)$ $Hg_2O (s) \rightleftharpoons Hg (s) + HgO (s)$ crni + žuti talog	$Ag^+ (aq) + OH^- (aq) \rightleftharpoons AgOH (s)$ $2 AgOH (s) \rightleftharpoons Ag_2O (s) + H_2O (l)$ smeđi talog
NaOH (suvšiak)	$Pb^{2+} (aq) + 2 OH^- (aq) \rightleftharpoons Pb(OH)_2 (s)$ $Pb(OH)_2 (s) + 2 OH^- (aq) \rightleftharpoons PbO_2^{2-} (aq) + 2 H_2O (l)$ bezbojna otopina	$Hg_2^{2+} (aq) + 2 OH^- (aq) \rightleftharpoons Hg_2O (s) + H_2O (l)$ $Hg_2O (s) \rightleftharpoons Hg (s) + HgO (s)$ crni + žuti talog	$2 Ag^+ (aq) + 2 OH^- (aq) \rightleftharpoons Ag_2O (s) + H_2O (l)$ smeđi talog
NH₄OH (ekvivalentna količina)	$Pb^{2+} (aq) + 2 OH^- (aq) \rightleftharpoons Pb(OH)_2 (s)$ bijeli talog	$Hg_2^{2+} (aq) + 2 NH_4OH (aq) + 2 NO_3^- (aq) \rightleftharpoons Hg (s) + HgNH_2NO_3 (s) + 2 H_2O (l) + NH_4^+ (aq) + NO_3^- (aq)$ crni + bijeli talog	$Ag^+ (aq) + OH^- (aq) \rightleftharpoons AgOH (s)$ $2 AgOH (s) \rightleftharpoons Ag_2O (s) + H_2O (l)$ smeđi talog
NH₄OH (suvšiak)	$Pb^{2+} (aq) + 2 OH^- (aq) \rightleftharpoons Pb(OH)_2 (s)$ bijeli talog	$Hg_2^{2+} (aq) + 2 NH_4OH (aq) + 2 NO_3^- (aq) \rightleftharpoons Hg (s) + HgNH_2NO_3 (s) + 2 H_2O (l) + NH_4^+ (aq) + NO_3^- (aq)$ crni + bijeli talog	$2 Ag^+ (aq) + 2 OH^- (aq) \rightleftharpoons Ag_2O (s) + H_2O (l)$ $Ag_2O (s) + 4 NH_4OH (aq) \rightleftharpoons 2 [Ag(NH_3)_2]^+ (aq) + 3 H_2O (l) + 2 OH^- (aq)$ bezbojna otopina
K₂CrO₄	$Pb^{2+} (aq) + CrO_4^{2-} (aq) \rightleftharpoons PbCrO_4 (s)$ žuti talog	$Hg_2^{2+} (aq) + CrO_4^{2-} (aq) \rightleftharpoons Hg_2CrO_4 (s)$ crveni talog	$2 Ag^+ (aq) + CrO_4^{2-} (aq) \rightleftharpoons Ag_2CrO_4 (s)$ crveno-smeđi talog
KI	$Pb^{2+} (aq) + 2 I^- (aq) \rightleftharpoons PbI_2 (s)$ žuti talog	$Hg_2^{2+} (aq) + 2 I^- (aq) \rightleftharpoons Hg_2I_2 (s)$ žuti talog	$Ag^+ (aq) + I^- (aq) \rightleftharpoons AgI (s)$ žuti talog
SnCl₂	$Pb^{2+} (aq) + 2 Cl^- (aq) \rightleftharpoons PbCl_2 (s)$ bijeli talog	$Hg_2^{2+} (aq) + Sn^{2+} (aq) \rightleftharpoons 2 Hg^0 (s) + Sn^{4+} (aq)$ crni talog	$2 Ag^+ (aq) + Sn^{2+} (aq) \rightleftharpoons 2 Ag^0 (s) + Sn^{4+} (aq)$ crni talog

Tablica 5a.

PREGLED REAKCIJA KATIONA IIa SKUPINE, pojedinačno

Reagens	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
H_2S / HCl ili TAA/ HCl skupni reagens	$Hg^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons HgS(s)$ crni talog	$Pb^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons PbS(s)$ crni talog	$2 Bi^{3+}(aq) + 3 S^{2-}(aq) \rightleftharpoons Bi_2S_3(s)$ smeđi talog	$Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons CuS(s)$ crni talog	$Cd^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \rightleftharpoons CdS(s)$ žuti talog
NaOH (ekvivalentna količina)	$Hg^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)_2(s)$ $Hg(OH)_2(s) \rightleftharpoons HgO(s) + H_2O$ crveno- smeđi talog	$Pb^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_2(s)$ bijeli talog	$Bi^{3+} + 3 OH^- \rightleftharpoons Bi(OH)_3(s)$ bijeli talog	$Cu^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_2(s)$ plavi talog	$Cd^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2(s)$ bijeli talog
NaOH (suvišak)	$Hg^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Hg(OH)_2(s)$ $Hg(OH)_2(s) \rightleftharpoons HgO(s) + H_2O$ crveno- smeđi talog	$Pb^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_2(s)$ $Pb(OH)_2(s) + 2 OH^- \rightleftharpoons PbO_2^{2-} + 2 H_2O$ bezbojna otopina	$Bi^{3+} + 3 OH^- \rightleftharpoons Bi(OH)_3(s)$ bijeli talog	$Cu^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_2(s)$ plavi talog	$Cd^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2(s)$ bijeli talog
NH_4OH (ekvivalentna količina)	$Hg^{2+} + 2 NH_4OH(aq) \rightleftharpoons HgNH_2^+ + NH_4^+ + 2 H_2O$ bezbojna otopina (uz kloride bijeli talog)	$Pb^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_2(s)$ bijeli talog	$Bi^{3+} + 3 OH^- \rightleftharpoons Bi(OH)_3(s)$ bijeli talog	$Cu^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_2(s)$ plavi talog	$Cd^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2(s)$ bijeli talog
NH_4OH (suvišak)	$Hg^{2+} + 4 NH_4OH(aq) \rightleftharpoons [Hg(NH_3)_4]^{2+} + 4 H_2O$ uz nitrata bezbojna otopina	$Pb^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_2(s)$ bijeli talog	$Bi^{3+} + 3 OH^- \rightleftharpoons Bi(OH)_3(s)$ bijeli talog	$Cu^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_2(s)$ $Cu(OH)_2(s) + 4 NH_4OH(aq) \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2 OH^- + 4 H_2O$ plava otopina	$Cd^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2(s)$ $Cd(OH)_2(s) + 4 NH_4OH(aq) \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2 OH^- + 4 H_2O$ bezbojna otopina
$Zn^0 + HCl$	$Hg^{2+} + Zn^0(s) \rightleftharpoons Hg^0(s) + Zn^{2+}$ crni talog	$PbCl_2(s) + Zn^0(s) \rightleftharpoons Pb^0(s) + Zn^{2+} + 2 Cl^-$ bijeli talog crni talog	$2 Bi^{3+}(s) + 3 Zn^{2+} \rightleftharpoons 2 Bi^0(s) + 3 Zn^{2+}(s)$ crni talog	$Cu^{2+} + Zn^0(s) \rightleftharpoons Cu^0(s) + Zn^{2+}$ crveni talog	ne reagira

Tablica 5b.

PREGLED REAKCIJA KATIONA II b SKUPINE, pojedinačno

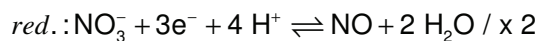
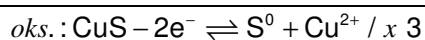
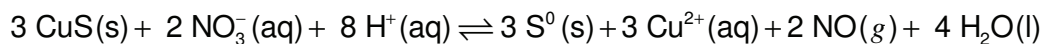
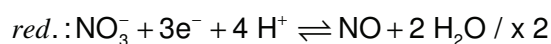
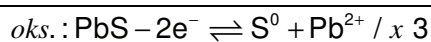
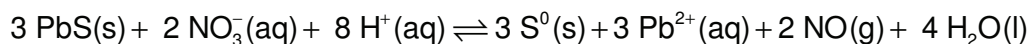
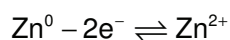
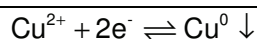
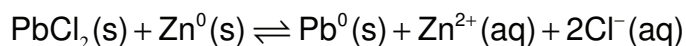
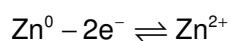
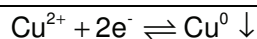
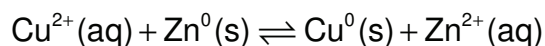
Reagens	AsO_3^{3-}	AsO_4^{3-}	SbO_3^{3-}	SnO_2^{2-}	SnO_3^{2-}
$\text{H}_2\text{S} / \text{HCl}$ (TAA / HCl) skupni reagens	$2\text{AsO}_3^{3-}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{As}_2\text{S}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ žuti talog	$2\text{AsO}_4^{3-}(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{As}_2\text{S}_3(\text{s}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ žuti talog	$2\text{SbO}_3^{3-}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{S}_3(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ narančasti talog	$\text{SnO}_2^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SnS}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ smeđi talog	$\text{SnO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SnS}_2(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ žuti talog
NaOH (ekv. kol.)	ne reagira	ne reagira	$\text{Sb}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sb}(\text{OH})_3(\text{s})$ bijeli talog	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s})$ bijeli talog	$\text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SnO}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$ bijeli talog
NaOH (suvšišak)	ne reagira	ne reagira	$\text{Sb}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SbO}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$ bezbojna otopina	$\text{Sn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ bezbojna otopina	$\text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SnO}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$ bijeli talog $\text{SnO}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SnO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ bezbojna otopina
NH_4OH (ekv.kol.)	ne reagira	ne reagira	$\text{Sb}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sb}(\text{OH})_3(\text{s})$ bijeli talog	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s})$ bijeli talog	$\text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SnO}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$ bijeli talog
NH_4OH (suvšišak)	ne reagira	ne reagira	$\text{Sb}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sb}(\text{OH})_3(\text{s})$ bijeli talog	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s})$ bijeli talog	$\text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SnO}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$ bijeli talog

PRAZNA STRANICA

OTAPANJE BAKROVOG I OLOVOG SULFIDA

(redoks reakcije)

Sulfidi kationa IIa skupine (osim HgS) otapaju se u vrućoj razrijeđenoj otopini nitratne kiseline.

**OSTALE REDOKS REAKCIJE BAKROVOG I OLOVOG IONA**

Tablica 6.

PREGLED REAKCIJA KATIONA III SKUPINE, pojedinačno

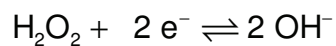
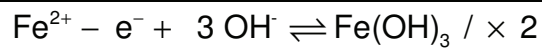
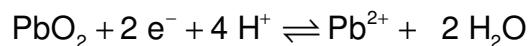
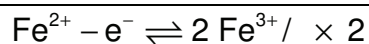
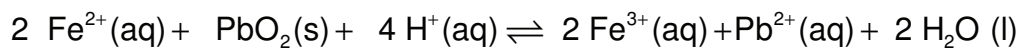
Napomena: otopina grupnog regensa priređuje se zasebno u semimikro epruvetici miješanjem NH_4OH i NH_4Cl u volumnom omjeru 2:4.

Reagens	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}
NH_4OH / $+\text{NH}_4\text{Cl}$ skupni reagens	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ crveno-smeđi talog	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ zeleni talog	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ zeleni želatinozni talog	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ bijeli želatinozni talog
NH_4OH (suvšiak)	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ crveno-smeđi talog	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ zeleni talog	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ zeleni želatinozni talog	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ bijeli želatinozni talog
NaOH (ekv. kol.)	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ crveno-smeđi talog	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ zeleni talog	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ zeleni želatinozni talog	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ bijeli želatinozni talog
NaOH (suvšiak)	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ crveno-smeđi talog	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ zeleni talog	$\text{Cr}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ zeleni želatinozni talog	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O}$ bezbojna otopina
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (ili H_2S u lužn. ot.)	$2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{S}_3(\text{s})$ crni talog	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{FeS}(\text{s})$ crni talog	$2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{S}_3(\text{s})$ $\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ zeleni želatinozni talog	$2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{S}_3(\text{s})$ $\text{Al}_2\text{S}_3(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ bijeli želatinozni
Jaki oksidans $\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$	ne reagira	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{3+} + \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ žuta otopina	$2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{PbO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}^+$ narančasta otopina	ne reagira
Oksidans $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$	ne reagira	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ crveno-smeđi talog	$2 \text{CrO}_2^- + 3 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$ žuta otopina	ne reagira

Tablica 6 b.

PREGLED REAKCIJA KATIONA III SKUPINE, pojedinačno

Reagens	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		$\text{K}^+ + \text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{s})$ modri talog	—	—
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{K}^+ + \text{Fe}^{3+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{s})$ tamno plavi talog Berlinsko modrilo	—	—	—
NH_4SCN (ekv. kol.)	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{aq})$ tamno crveno obojenje	—	—	—
NH_4SCN (suvišak)	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{aq})$ $\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{aq}) + 3 \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ tamno crveno obojenje	—	—	—
Na_2HPO_4 (ekv. kol.)	$\text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{FePO}_4(\text{s}) + \text{H}^+$ bljedo žuti talog	—	—	$\text{Al}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{AlPO}_4 + \text{H}^+$ bezbojna oopina
Na_2HPO_4 (suvišak)	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-} + 2 \text{H}^+$ bezbojna oopina	—	—	—
Dimetil- glioksim (ekv. kol.)		crveno obojenje u amonijakalnoj otopini	—	—
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$			$\text{CrO}_4^{2-} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{PbCrO}_4(\text{s})$ žuti talog	—

REDOKS REAKCIJE ŽELJEZOVOG(II) IONA

Tablica 7.

PREGLED REAKCIJA KATIONA IV SKUPINE, pojedinačno

Reagens	Co ²⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺
NH ₄ S / NH ₄ Cl skupni reagens	Co ²⁺ (aq) + S ²⁻ (aq) ⇌ CoS (s) crni talog	Ni ²⁺ (aq) + S ²⁻ (aq) ⇌ NiS (s) crni talog	Mn ²⁺ (aq) + S ²⁻ (aq) ⇌ MnS (s) putenast talog (blijedo ružičast talog)	Zn ²⁺ (aq) + S ²⁻ (aq) ⇌ ZnS (s) bijeli talog
NaOH (ekv.kol.)	Co ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Co(OH) ₂ (s) modri talog	Ni ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Ni(OH) ₂ (s) svijetlo zeleni talog	Mn ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Mn(OH) ₂ (s) bijeli talog 4 Mn(OH) ₂ (s) + O ₂ ⇌ 4 MnO(OH)(s) + 2 H ₂ O smeđi talog	Zn ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Zn(OH) ₂ (s) bijeli talog
NaOH (suvišak)	Co ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Co(OH) ₂ (s) modri talog	Ni ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Ni(OH) ₂ (s) svijetlo zeleni talog	Mn ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Mn(OH) ₂ (s) bijeli talog 4 Mn(OH) ₂ (s) + O ₂ ⇌ 4 MnO(OH)(s) + 2 H ₂ O smeđi talog	Zn ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Zn(OH) ₂ (s) bijeli talog Zn(OH) ₂ (s) + 2 OH ⁻ ⇌ ZnO ₂ ²⁻ + 2 H ₂ O bezbojna otopina
NH ₄ OH (ekv.kol.)	Co ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Co(OH) ₂ (s) modri talog	Ni ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Ni(OH) ₂ (s) svijetlo zeleni talog	Mn ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Mn(OH) ₂ (s) bijeli talog 4 Mn(OH) ₂ (s) + O ₂ ⇌ 4 MnO(OH)(s) + 2 H ₂ O smeđi talog	Zn ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Zn(OH) ₂ (s) bijeli talog
NH ₄ OH (suvišak)	Co ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Co(OH) ₂ (s) modri talog	Ni ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Ni(OH) ₂ (s) svijetlo zeleni talog Ni(OH) ₂ (s) + 6 NH ₄ OH(aq) ⇌ ⇌ [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ + 6 H ₂ O + 2 OH ⁻ plava otopina	Mn ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Mn(OH) ₂ (s) bijeli talog 4 Mn(OH) ₂ (s) + O ₂ ⇌ 4 MnO(OH)(s) + 2 H ₂ O smeđi talog	Zn ²⁺ + 2 OH ⁻ ⇌ Zn(OH) ₂ (s) bijeli talog Zn(OH) ₂ (s) + 4 NH ₄ OH(aq) ⇌ ⇌ [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ + 4 H ₂ O + 2 OH ⁻ bezbojna otopina
Jaki oksidans (PbO ₂ / H ₂ SO ₄)	nema vidljive reakcije	nema vidljive reakcije	2 Mn ²⁺ + 5 PbO ₂ (s) + 4 H ⁺ ⇌ ⇌ 2 MnO ₄ ⁻ + 5 Pb ²⁺ + 2 H ₂ O ljubičasta otopina	ne reagira

Tablica 8.

PREGLED REAKCIJA KATIONA V SKUPINE, pojedinačno

Naponema: otopina fosfatnog regensa priređuje se zasebno u semimikro epruvetici miješanjem Na_2HPO_4 i NH_4OH u volumnom omjeru 1:1.

Reagens	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ skupni reagens	$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s})$ bijeli talog	$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SrCO}_3(\text{s})$ bijeli talog	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})$ bijeli talog	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{MgCO}_3(\text{s})$ bijeli talog
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s})$ bijeli talog	$\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SrSO}_4(\text{s})$ bijeli talog	ne reagira	ne reagira
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaC}_2\text{O}_4(\text{s})$ bijeli talog	$\text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{SrC}_2\text{O}_4(\text{s})$ bijeli talog	$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$ bijeli talog	ne reagira
K_2CrO_4	$\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaCrO}_4(\text{s})$ žuti talog	ne reagira u većim koncentracijama analita taloži žuti SrCrO_4	ne reagira	ne reagira
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$	$3 \text{Ba}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ bijeli talog	$3 \text{Sr}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ bijeli talog	$3 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ bijeli talog	$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}^+$ bijeli talog
NH_4OH	ne reagira	ne reagira	ne reagira	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ bijeli talog ne taloži u prisutnosti NH_4Cl
NaOH	ne reagira (zamućenje od BaCO_3)	ne reagira	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ bijeli talog ne taloži iz razrijeđenih otopina analita	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ bijeli talog
bojenje plamena	zeleno	karmin crveno	narančasto-crveno	

Tablica 9.

PREGLED REAKCIJA KATIONA VI SKUPINE, pojedinačno

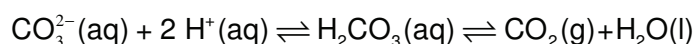
Reagens	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺
bojenje plamena	žuto	karmin crveno promatra se kroz kobaltno staklo	nema reakcije	Mg²⁺ je kation VI skupine. Zbog jednostavnosti upisan je u tablicu za reakcije kationa V skupine, jer reagira s većinom reagensa s kojima reagiraju i kationi V skupine. U sistematskoj analizi kationa magnezij ne taloži s grupnim reagensom kationa V skupine.
Cinkov-uranil acetat	NaZn(UO ₂) ₃ × (CH ₃ COO) ₉ × 9H ₂ O (s)	nema reakcije	nema reakcije	
NaOH	nema reakcije	nema reakcije	$\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ 1) plin se pozna po mirisu 2) vlažan fenolftalein papir pocrveni	
Hg ₂ I ₂ Nesslerov reagens	nema reakcije	nema reakcije	Priprema Nesslerovog reagensa: $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgI}_2(\text{s})$ crveni talog $\text{HgI}_2(\text{s}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{HgI}_4]^{2-}(\text{aq})$ bezbojna otopina reakcija s amonijakom: $2 [\text{HgI}_4]^{2-}(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) + 4 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{NI}(\text{s}) + 7 \text{I}^-(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ žuto-smeđi talog	

PRAZNA STRANICA

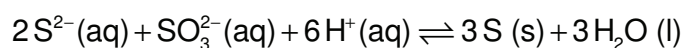
DOKAZIVANJE ANIONA

Metode analize aniona razlikuju se u izvjesnom smislu od metoda analize kationa. Analiza kationa je obično kompleksnija, ali i više sustavna nego analiza aniona.

Anioni su općenito vrlo reaktivni naročito u kiselim otopinama. U bazičnim i neutralnim otopinama su relativno stabilni. Neki anioni ne mogu postojati u kiselim otopinama jer prelaze u hlapljive produkte. Npr. karbonatni ion daje nestabilnu ugljičnu kiselinu koja se razgrađuje u ugljični dioksid i vodu:



Na sličan način sulfidni ion se u kiselim otopinama prevodi u SO_2 , a sulfidni ion u H_2S . O tome treba voditi računa kod pripreme otopine za dokazivanje aniona. Kiseline ne dolaze u obzir za otapanje uzoraka. Ako se uzorci ne otapaju u vodi priređuju se otopine u natrijevom karbonatu (t.zv. «sodne otopine»). Nadalje, neki anioni ne mogu postojati jedan uz drugog jer međudjelovanjem dolazi do razaranja oba aniona. Npr. anioni oksidansi ne mogu postojati uz anione koji imaju jako reduktivno djelovanje. pH otopine ima značajnu ulogu kod ovih interakcija aniona. Npr. nitratni, kromatni i arsenatni ioni djeluju jako oksidativno u kiselim otopinama, dok su u lužnatim otopinama prilično neaktivni. Sulfidni i sulfidni ioni mogu postojati zajedno u lužnatim otopinama, dok u kiselom međusobno reagiraju prema jednadžbi:



Sve ovo treba imati u vidu kod određivanja aniona, naročito ako se analizira kompleksniji uzorak (smjesa aniona).

Probe za dokazivanje aniona studenti dobivaju u obliku alkalne vodene otopine. Sadrže samo po jedan anion, a ne smjesu više njih, što znatno olakšava rad. Unatoč tomu preporuča se sustavna analiza, tj pridržavanje određenog redoslijeda reakcija, jer je to obično najbrži i najsigurniji put do rezultata.

Kod sustavne analize aniona treba se pridržavati sljedećeg redoslijeda:

- 1) Preliminarna ispitivanja na krutom uzorku
- 2) Reakcija s kiselinama (kruti uzorak)
- 3) Priprava otopina za dokazivanje aniona
- 4) Ispitivanje na oksidativno i reduktivno djelovanje
- 5) Reakcije s grupnim taložnim reagensima
- 6) Karakteristične reakcije za pojedine ione, koji se na temelju ispitivanja 1–5 očekuju.

1) Preliminarna ispitivanja

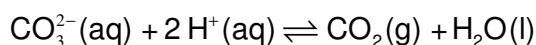
- boja (npr. CrO_4^{2-} žut, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ narančast, MnO_4^- ljubičast)
- pH otopine (ako je otopina uzorka kisela, ne može sadržavati npr. S^{2-} , SO_3^{2-} i CO_3^{2-}). pH se ispituje lakmusovim ili univerzalnim pH papirom.

2) Reakcije s kiselinama (H^+ -ionom)

Dodatkom kiseline razvijaju se plinoviti produkti. Kod ovih testova važno je da se sav plin brzo razvije. Reakcije se mogu izvoditi s otopinama, ali ako su uzorci u krutom stanju bolje ih je izvoditi direktno s malom količinom krutog uzorka. Nakon dodatka 1–2 kapi kiseline u epruvetu u kojoj je nekoliko kristalića uzorka, epruveta se zagrije u vodenoj kupelji i ispituju se produkti reakcije. Djelovanjem razrijeđene i koncentrirane H_2SO_4 iz sljedećih aniona razvijaju se hlapljivi produkti: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , CH_3COO^- ioni, dok NO_3^- i halogenidni ioni reagiraju samo s koncentriranom kiselinom. Treba naglasiti, da je važno zabilježiti i negativnu reakciju.

3) Priprava otopina za dokazivanje aniona

Otopine za dokazivanje aniona ne smiju sadržavati katione, koji smetaju dokazivanju aniona. Studentske probe za dokazivanje aniona sadrže obično kalijeve ili natrijeve soli dotičnih iona. Alkalne soli su topljive u vodi, a ovi kationi ne smetaju pa se otopine za dokazivanje aniona pripremaju otapanjem uzoraka u slabo zaluženoj (dodatkom NaOH) destiliranoj vodi. Ako je uzorak netopljiv u vodi ili je topljiv, ali sadrži katione, koji smetaju dokazivanju aniona, treba pripremiti t.zv. «**sodnu otopinu**». Uzme se dio uzorka (oko 50 mg), doda 1 cm^3 do 2 cm^3 zasićene otopine Na_2CO_3 i zagrijava (pri temperaturi vrenja) oko 5 minuta. Kationi istalože u obliku hidroksida ili karbonata, a anioni pređu u otopinu u obliku natrijevih soli. Talog se centrifugira i za analizu aniona uzima bistra otopina iz koje se suvišak karbonata ukloni dodatkom HNO_3 ili octene kiseline uz zagrijavanje:



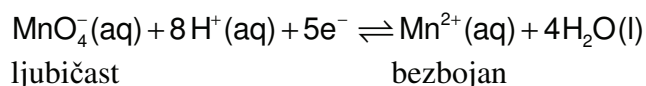
Ova se ispitivanja izvode u slabo kiseloj otopini. Kao reagensi se koriste vrlo razrijeđene otopine:

- kalijevog premanganata (KMnO_4)
- joda ($\text{KI}_3^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{KI}$)
- kalijevog jodida (KI)

KMnO₄ i jod su oksidativni reagensi i s njima reagiraju anioni koji djeluju redukativno, a kalijev jodid je redukativan reagens pa s njim reagiraju anioni koji djeluju oksidativno (tj. oni koji mogu jodidni ion oksidirati u elementarni jod).

Izvođenje pokusa

1. Anioni reducenski obezboje otopinu KMnO_4 .

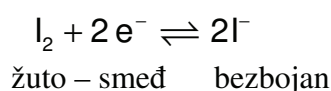


Postupak: U semimikro epruvetici, 1 kap otopine KMnO_4 zakiseli se s 1 do 2 kapi razr. otopine H_2SO_4 (množinske koncentracije 2 mol dm^{-3}) i doda nekoliko kapi otopine uzorka. Ako se boja ne gubi u hladnom, otopinu treba zagrijati. Nestanak ljubičaste boje dokaz je da je prisutan reducirajući anion (reduktor).

Momentano obezbojenje permanganata izazivaju SO_3^{2-} , S^{2-} , Br^- i I^- ioni. U slučaju I^- iona otopina postaje žuto ili smeđe obojena od izlučenog joda. Cl^- ion reagira vrlo sporo s KMnO_4 i pozitivan test nastaje samo zagrijavanjem otopine.

Ako se otopina KMnO_4 obezboji, izvodi se i ispitivanje s otopinom I_2 . Od prethodno navedenih aniona, pozitivnu reakciju s I_2 daju ioni SO_3^{2-} i S^{2-} .

2. Anioni reddecensi obezboje otopinu I_2 .



Postupak: Staviti nekoliko kapi otopine uzorka u epruveticu, dodati kap H_2SO_4 (množinske koncentracije 2 mol dm^{-3}) i kap otopine škroba, a zatim kap po kap otopine joda. Jod u prisutnosti škroba oboji otopinu modro, ali ako je prisutan reduktivni anion, boja će se izgubiti:

Ako se dobije negativna reakcija s KMnO_4 (KMnO_4 se nije obezbojio), ispituje se oksidativno djelovanje aniona.

3. Anioni oksidansi izlučuju jod iz otopine KI:



Postupak: Otopini u epruvetici, nakon dodatka H_2SO_4 doda se otopina škroba i otopina kalijevog jodida. Ako se otopina oboji modro (zbog izlučivanja elementarnog joda) prisutan je oksidativni anion.

5) Reakcije s grupnim taložnim reagensima

Predložene su razne klasifikacije aniona u grupe na temelju taložnih reakcija s određenim kationima. Ovdje je prikazana klasifikacija koja dijeli anione u 5 grupa, prema ponašanju s ionima Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} i Ag^+ .

U tablici 7. navedene su grupe aniona prema ovoj sistematici :

Tablica 7. Klasifikacija aniona u skupine

Skupina	Zajednički reagens	Anioni
I	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\underline{\text{CO}_3}^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, BO_2^- , SO_3^{2-} , AsO_2^- , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , $\underline{\text{PO}_4}^{3-}$
II	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\underline{\text{SO}_4}^{2-}$, CrO_4^{2-} , IO_3^-
III	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	S^{2-} , CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$
IV	AgNO_3	SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\underline{\text{Cl}^-}$, I^- , Br^- (BrO_3^-)
V	nema	NO_2^- , $\underline{\text{NO}_3}^-$, ClO_3^- , $\underline{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-}$ (Ac^-), BrO_3^-

Da bi se odredilo u koju grupu anion spada treba lužnatoj otopini aniona dodavati grupne reagense redom za I, II, III i IV grupu. Anion pripada onoj grupi u kojoj se prvo pojavi talog. Ako nema taloga s nijednim od navedenih grupnih reagensa anion pripada V skupini.

OKSIDATIVNI ANIONI

izlučuju jod iz KI

klorat	ClO_3^-
bromat	BrO_3^-
jodat	IO_3^-
nitrat	NO_3^-
nitrit	NO_2^-
arsenat	AsO_4^{3-}
kromat	CrO_4^{2-}
dikromat	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
heksacijanoferat(III)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

REDUKTIVNI ANIONI

obezboje I_2

sulfid	S^{2-}
sulfit	SO_3^{2-}
tiosulfat	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
arsenit	AsO_3^{3-}

obezboje KMnO_4

oksalat	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
tartarat	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$
klorid	Cl^-
bromid	Br^-
jodid	I^-
sulfid	S^-
sulfit	SO_3^{2-}
tiosulfat	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
tiocijanat	SCN^-
cijanid	CN^-
arsenit	AsO_3^{3-}
nitrit	NO_2^-
heksacijanoferat (II)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Tablica 11a.

PREGLED REAKCIJA ANIONA I SKUPINE, pojedinačno

REAGENS	CO_3^{2-} karbonat	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ oksalat	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ tartarat
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ skupni reagens	$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s})$ topljiv u kiselinama: $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$ bijeli kristalini talog topljiv u jakim kiselinama	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{aq})$ bijeli talog topljiv u jakim kiselinama
razrijeđene kiseline	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ karakterističan šum štapić navlažen s $\text{Ba}(\text{OH})_2$ se zamuti: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$ bijeli talog	ne reagira	ne reagira
koncentrirane kiseline	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ karakterističan šum štapić navlažen s $\text{Ba}(\text{OH})_2$ se zamuti: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$ bijeli talog	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ uz zagrijavanje dolazi do dehidracije oksalne kiseline: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) \xrightarrow{\Delta, \text{C}} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	miris po nagorjelom šećeru uz razvijanje SO_2 i CO_2
oksidansi	ne reagira	$5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ bezbojna otopina	ne reagira
reducensi	ne reagira	–	–
specifična reakcija	–	–	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{s})$ bijeli talog otapa se u amonijaku, a pri povišenoj temperaturi nastaje srebrno zrcalo

Tablica 11b.

PREGLED REAKCIJA ANIONA I SKUPINE, pojedinačno

REAGENS	BO_2^- meta-borat	SO_3^{2-} sulfat	PO_4^{3-} fosfat
Ca(NO₃)₂ skupni reagens	$2 \text{BO}_2^- (\text{aq}) + \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{BO}_2)_2 (\text{s})$ bijeli talog topljiv u otopnoj kiselini	$\text{SO}_3^{2-} (\text{aq}) + \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_3 (\text{s})$ bijeli kristalini talog topljiv u otopnoj kiselini uz razr. i konc. kis. (bezbojan plin oštrog mirisa) $\text{CaSO}_3 (\text{s}) + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{PO}_4^{3-} (\text{aq}) + 3 \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s})$ bijeli talog topljiv u razrijeđenim i koncentriranim. kiselinama
razrijeđene kiseline	$\text{BO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3 (\text{aq})$ bezbojna otopina	$\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ bezbojan plin oštrog mirisa	ne reagira
koncentrirane kiseline	dodatkom konc H_2SO_4 i metanola: $\text{BO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{BO}_3 (\text{aq})$ $\text{H}_3\text{BO}_3 (\text{aq}) + 3 \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{BO}_3 (\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}$ gori zelenim plamenom	$\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ bezbojan plin oštrog mirisa	ne reagira
Oksidansi MnO_4^- ili I_2	ne reagira	$5 \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 5 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$ smeđe bezbojano	ne reagira
Reducensi H_2S ili Zn^0 / H^+	ne reagira	$\text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^0 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3^{2-} + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} (\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}$ miris pokvarenih jaja	ne reagira
specifična reakcija	Kurkum papir uronjen u kiselu otopinu borata i osušen oboji se crveno-smeđe ako se navlaži s NaOH boja se proniženi u zeleno-crnu	Na-nitroprusid: $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ u prisutnosti $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ i ZnSO_4 u neutralnoj otopini sulfita nastaje crveni talog	$\text{PO}_4^{3-} + 3 \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_3\text{PO}_4 (\text{s})$ žuti talog topljiv u otopini amonijaka i u kiselinama $\rightarrow$ u reakciji s magnezijevom mikstуром $\text{HPO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{MgNH}_4\text{PO}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$ bijeli kristalini talog

Tablica 11c.

PREGLED REAKCIJA ANIONA I SKUPINE, pojedinačno

REAGENS	AsO_3^{3-} (ili AsO_2^-) Arsenit (ili metaarsenit)	AsO_4^{3-} , arsenat	F^- fluorid
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ skupni reagens	$2 \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{AsO}_2)_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$ bijeli talog topljiv u octenoj kiselini	$2 \text{AsO}_4^{3-} + 3 \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$ bijeli talog topljiv u octenoj kiselini	$2 \text{F}^- + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaF}_2(\text{s})$ bijeli talog netopljiv u octenoj kiselini
H_2SO_4 razrijeđena	ne reagira	ne reagira	ne reagira
H_2SO_4 koncentrirana	ne reagira	ne reagira	$2 \text{F}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2 \text{HF}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}$ $4 \text{HF}(\text{aq}) + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{SiF}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ zamućenje vlažnog staklenog štapića $3 \text{SiF}_4(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{SiF}_6(\text{aq})$
oksidansi	$5 \text{AsO}_3^{3-} + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 5 \text{AsO}_4^{3-} + 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ ljubičast bezbojan $\text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + 3 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$	—	—
reducensi	—	$\text{AsO}_4^{3-} + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	—
specifična reakcija	$\text{AsO}_3^{3-} + 3 \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_3\text{AsO}_3(\text{s})$ žuti kristalinični talog topljiv u kiselinama i amonijaku	amonijev molibdat u nitrano kis. otopini: $\text{AsO}_4^{3-} + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{As}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})$ žuti kristalinični talog	cirkonijev alizarinat: $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4(\text{aq}) + \text{alizarinS}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{crveni lak}$ $\text{crveni lak} + 6 \text{F}^- \rightleftharpoons [\text{ZrF}_6]^-$ zeleno-žuto obojenje

Tablica 12.

PREGLED REAKCIJA ANIONA II SKUPINE, pojedinačno

REAGENS	SO_4^{2-} sulfatni	CrO_4^{2-} kromatni ion	IO_3^- jodatni ion
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ skupni reagens	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s})$ bijeli kristalinični talog topljiv u konc. H_2SO_4	$\text{CrO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons \text{BaCrO}_4(\text{s})$ žuti talog otopljen u kiselini boji plamen zeleno	$2\text{IO}_3^- + \text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{IO}_3)_2(\text{s})$ bijeli kristalinični talog topljiv u konc. HCl uz razvijanje Cl_2
H_2SO_4 razrijeđena	ne reagira	$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ žuto narančasto	ne reagira
H_2SO_4 koncentrirana	ne reagira	ne reagira	ne reagira
oksidansi	ne reagira	$2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_{12}^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	ne reagira
reducensi	$\text{SO}_4^{2-} + \text{Cu}^0(\text{s}) + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$ $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{I}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 4\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ reakcije su moguće samo u koncentriranim otopinama		$\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ bezbojno žuto obojenje
specifična reakcija	–	$\text{CrO}_4^{2-} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{PbCrO}_4(\text{s})$ žuti talog	$\text{IO}_3^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgIO}_3(\text{s})$ žuti talog otapa se u amonijaku $\text{AgIO}_3(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{IO}_3^-$ $\text{IO}_3^- + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 3\text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AgI}(\text{s}) + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{NH}_3(\text{aq})$ žuti talog

Tablica 13.

PREGLED REAKCIJA ANIONA III SKUPINE, pojedinačno

REAGENS	CN ⁻ cijanidni ion	S ²⁻ sulfidni ion	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ heksacijanoferat (II)	[Fe(CN) ₆] ³⁻ heksacijanoferat (III) ion
Zn(NO ₃) ₂ skupni reagens	2CN ⁻ + Zn ²⁺ ⇌ Zn(CN) ₂ (s) bijeli talog	S ²⁻ + Zn ²⁺ ⇌ ZnS (s) bijeli talog topljiv u razr. kiselinama: ZnS (s) + 2H ⁺ ⇌ H ₂ S (aq) + Zn ²⁺	3Zn ²⁺ + 2K ⁺ + 2[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ ⇌ ⇌ K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] (s) bijeli talog	[Fe(CN) ₆] ³⁻ + 3Zn ²⁺ ⇌ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ (s) žuto-smeđi talog
razrijeđene kiseline	CN ⁻ + H ⁺ ⇌ HCN (g) miris gorkih badema	S ²⁻ + 2 H ⁺ ⇌ H ₂ S (aq) miris pokvarenih jaja filter papir navlažen s Pb-acetatom pocni od PbS H ₂ S (aq) + Pb ²⁺ ⇌ PbS (s) + 2 H ⁺	uz vruću sumpornu kiselinu: 2[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + 6H ⁺ + 2 K ⁺ ⇌ ⇌ 6HCN (g) + K ₂ Fe[Fe(CN) ₆] (s)	uz vruću sumporna kis.: 2[Fe(CN) ₆] ³⁻ + 6H ⁺ + 3 K ⁺ ⇌ ⇌ 6HCN (g) + K ₃ Fe[Fe(CN) ₆] (s)
koncentrirane kiseline	CN ⁻ + H ⁺ ⇌ HCN (g) HCN (aq) $\xrightarrow{O_2, H^+}$ CO (g) + NH ₄ ⁺	S ²⁻ + H ₂ SO ₄ (aq) + 2H ⁺ ⇌ ⇌ S ⁰ (s) + SO ₂ (g) + 2H ₂ O	uz konc. HCl: 2[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + 6H ⁺ + 2 K ⁺ ⇌ ⇌ 6HCN (g) + K ₂ Fe[Fe(CN) ₆] (s)	konc. H ₂ SO ₄ razara kompleks uz razvijanje CO
oksidansi	8CN ⁻ + 2Cu ²⁺ ⇌ (CN) ₂ (aq) + 2[Cu(CN) ₃] ²⁻ CN ⁻ + S ₂ ²⁻ ⇌ CNS ⁻ + S ²⁻	5S ²⁻ + 2 MnO ₄ ⁻ + 16H ⁺ ⇌ ⇌ 5S ⁰ (s) + 2Mn ²⁺ + 8H ₂ O S ²⁻ + I ₂ ⇌ S ⁰ (s) + 2I ⁻	5[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ ⇌ ⇌ [Fe(CN) ₆] ³⁻ + Mn ²⁺ + 4H ₂ O	ne reagira
reducensi	-	-	ne reagira	uz KI ili H ₂ S; nastaje [Fe(CN) ₆] ⁴⁻
specifična reakcija	Benzidin: (NH ₂) ₂ C ₆ H ₄ ·C ₆ H ₄ ·NH ₂) u prisutnosti Cu ²⁺ iona oboji otopinu cijanida modro	uz natrijev nitroprusid; S ²⁻ + [Fe(CN) ₅ NO] ²⁻ ⇌ [Fe(CN) ₅ NOS] ⁴⁻ crveno obojenje	uz FeCl ₃ : 3[Fe(CN) ₆] ⁴⁻ + 4Fe ³⁺ ⇌ Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ (s) berlinsko modrilo	uz FeSO ₄ : 2[Fe(CN) ₆] ³⁻ + 2Fe ²⁺ ⇌ ⇌ Fe ^{II} {Fe ^{III} [Fe ^{II} (CN) ₆]} ₂ (s) Turnbullovo modrilo

PRAZNA STRANICA

Tablica 14a.

PREGLED REAKCIJA ANIONA IV SKUPINE, pojedinačno

REAGENS	SCN^- <i>tiocijanatni ion</i>	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ <i>tiosulfatni ion</i>	BrO_3^- <i>bromatni ion</i>
AgNO_3 skupni reagens	$\text{SCN}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgSCN(s)}$ bijeli talog topljiv u NH_3 ; $\text{AgSCN(s)} + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{SCN}^-$ bezbojna otopina	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s})$ bijeli talog boja taloga vrlo brzo prelazi preko žute, narančaste i smeđe u crnu: $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ crni talog	$\text{BrO}_3^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgBrO}_3(\text{s})$ bijeli kristalinični talog topljiv u amonijaku: $\text{AgBrO}_3(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{BrO}_3^-$
razrijeđene kiseline	ne reagira	uz H_2SO_4 : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{S}^0(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	ne reagira
koncentrirane kiseline	konc. H_2SO_4 izlučuje elementarni sumpor i smeđi plin NO_2	Uz konc. H_2SO_4 : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{S}^0(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	$\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HBrO}_3(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-$ $4\text{HBrO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Br}_2(\text{g}) + 5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
oksidansi	ne reagira	$5\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8\text{MnO}_4^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 10\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Mn}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$	ne reagira
reducensi	ne reagira	ne reagira	1) $\text{BrO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2(\text{aq}) + \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{BrO}_3^- + 3\text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{NO}_3^-$ 3) $\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
specifična reakcija	$3\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{aq})$ $\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{aq}) + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ krvavo crvena otopina	u prisutnosti FeCl_3 otopina se oboji tamno ljubičasto boja nestaje jer se kompleks raspada prema reakciji $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{Fe}^{2+}$	-

Tablica 14b.

PREGLED REAKCIJA ANIONA IV SKUPINE, pojedinačno

REAGENS	Cl ⁻ kloridni ion	Br ⁻ bromidni ion	I ⁻ jodidni ion
AgNO₃ skupni reagens	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgCl(s)}$ topljiv u NH ₃ : $\text{AgCl(s)} + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ bezbojna otopina	$\text{Br}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgBr(s)}$ svijetlo žuti talog djelomično topljiv u NH ₃ vruća H ₂ SO ₄ : $\text{Br}^- + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HBr(g)} + \text{HSO}_4^-$	$\text{I}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgI(s)}$ žuti talog netopljiv u NH ₃ ne reagira
razrijeđene kiseline	ne reagira		
koncentrirane kiseline	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HCl(g)} + \text{HSO}_4^-$	$\text{Br}^- + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HBr(g)} + \text{HSO}_4^-$ $2\text{HBr(g)} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	Ovisno o konc, jodida nastaje: 1) $2\text{I}^- + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$ 2) $6\text{I}^- + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + \text{S}^0(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$ 3) $8\text{I}^- + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{I}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$
oksidans	$10\text{Cl}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ žuto-zeleni plin	$10\text{Br}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	$10\text{I}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
reducensi	ne reagira	ne reagira	ne reagira
specifična reakcija	-	Br ₂ u vodenoj otopini može se ekstrahirati kloroformom koji se oboji žuto-smeđe	I ₂ u vodenoj otopini može se ekstrahirati kloroformom koji se oboji ljubičasto

Tablica 15.

PREGLED REAKCIJA ANIONA V SKUPINE, pojedinačno

Ova skupina nema zajedničkog reagensa

REAGENS	ClO_3^- klorat	NO_2^- nitrit	NO_3^- nitrat	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^- (\text{Ac}^-)$ acetat
razrijeđene kiseline	ne reagira	$3\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^-$ stajanjem na zraku: $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ smeđe pare	ne reagira	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$ miris octa
konc. kiseline	$3\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{ClO}_2(\text{g}) + \text{HClO}_4(\text{aq}) + 3\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ žuto-zeleni plir	$3\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^-$ stajanjem na zraku: $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ smeđe pare	H_2SO_4 uz zagrijavanje: $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-$ $4\text{HNO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons 4\text{NO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ smeđe pare	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$ miris octa $\text{Ac}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}$ miris zrelih krušaka
oksidansi	ne reagira	$5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	ne reagira	ne reagira
reducensi	$\text{ClO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{I}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{ClO}_3^- + 3\text{Zn}^0(\text{s}) + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{ZnO}_2^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_2^- + 2\text{Al}^0(\text{s}) + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + 2\text{AlO}_2^-$ $\text{NO}_2^- + 3\text{Zn}^0(\text{s}) + 5\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + 3\text{ZnO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$	$3\text{NO}_3^- + 8\text{Al}^0(\text{s}) + 5\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{NH}_3(\text{g}) + 8\text{AlO}_2^-$ $\text{NO}_3^- + \text{Zn}^0(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	ne reagira
specifična reakcija	uz anilin-hidroklorid ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$): tamno modra boja	uz razr. H_2SO_4 i zasićenu ot. FeSO_4 : $\text{NO}_2^- + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ oslobođeni NO i suvišak reagensa: $\text{FeSO}_4(\text{s}) + \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{NO})]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ smeđi prsten	uz konc. H_2SO_4 i zasićenu ot. FeSO_4 : $\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ oslobođeni NO i suvišak reagensa: $\text{FeSO}_4(\text{s}) + \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{NO})]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ smeđi prsten	$3\text{Ac}^- + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{FeAc}_3(\text{aq})$ tamno crvena otopina razrijedenjem i zagrijavanjem $\text{FeAc}_3(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Ac}(\text{s}) + 2\text{HAc}(\text{aq})$ crveno smeđi talog

KVANTITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA

KVANTITATIVNA ANALIZA

Kvantitativnom analizom određuje se količina ili masa sastojaka u uzorku. Kvalitativna i kvantitativna analiza su međusobno tijesno povezane jer bez poznavanja kvalitativnog sastava nije moguće provesti kvantitativna određivanja.

Osnovne metode kvantitativne analize su gravimetrija i titrimetrija (volumetrija).

GRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Gravimetrijska analiza je jedna od najtočnijih i najpreciznijih metoda makro-kvantitativne analize, a temelji se na mjerenju mase uzorka i konačnog produkta. Postoje dvije vrste gravimetrijskih analiza:

1) *Taložna gravimetrija:*

1a) taloženje slabo topljivog taloga iz vodene otopine uzorka dodatkom prikladnog taložnog sredstva,

1b) taloženje analita pod utjecajem električne struje (elektrogravimetrija).

2) *Metoda ishlapljivanja:* analit ili produkti razgradnje ishlape pri prikladnoj temperaturi. Mjeri se gubitak mase uzorka, što je u odnosu s udjelom analita u uzorku ili se na prikladan način mjeri plinoviti produkt.

Najčešća je prva od navedenih tehnika, koja je i uključena u program ovog Praktikuma.

Glavne operacije taložne gravimetrije su:

1) Traženi sastojak se izluči iz otopine uzorka kao slabo topljiv talog ili u elementarnom stanju ili u obliku određenog kemijskog spoja.

2) Dobiveni talog odijeli se od otopine filtriranjem (ili centrifugiranjem), ispere od ostatka otopine i sušenjem ili žarenjem prevede u tvar točno određenog sastava.

3) Osušeni ili žareni talog se važe (do konstantne mase).

4) Iz mase i poznatog kemijskog sastava taloga, pomoću molekulske mase, izračuna se masa traženog sastojka u analiziranom uzorku.

5) U većini slučajeva prije samog gravimetrijskog određivanja potrebno je pojedine sastojke odijeliti jedne od drugih.

Nastajanje i svojstva taloga:

Talog nastaje kada je umnožak koncentracija kationa i aniona teško topljivog taloga u otopini veći od vrijednosti produkta topljivosti taloga. Da bi metoda bila pogodna za gravimetrijsku analizu moraju biti zadovoljeni sljedeći uvjeti:

➤ Potrebno je proces taloženja voditi tako da reagens daje specifičnu reakciju s analitom.

➤ Nastali talog mora biti kvantitativno istaložen.

➤ Topljivost taloga mora biti tako mala da pogreška uzrokovana topljivošću ne prelazi osjetljivost analitičke vage, općenito to je 0,1 mg.

➤ Fizikalna svojstva taloga moraju biti takva da je moguće lagano filtriranje i ispiranje taloga.

➤ Talog mora biti spoj nedvojbeno definiranog sastava i konstantne mase ili tvar koja se lako prevodi u takav spoj.

Vrlo je važno primijeniti eksperimentalne uvjete pri kojima nastaju talozi koji su sastavljeni od relativno velikih čestica i bez nečistoća. Prema vrsti i veličini čestica postoje:

⇒ *Koloidni talozi*: male čestice, nevidljive golim okom, promjera od nm do μm , teško se izdvajaju iz otopine i teško filtriraju.

⇒ *Kristalinični talozi*: jednostavno se izdvajaju iz otopine i lako filtriraju. Razlikujemo:

- a) *sitno zrnate taloge*
- b) *Krupno zrnate taloge.*

Mehanizam nastajanja taloga

Dva su procesa uključena u nastajanje taloga: *nukleacija* i *rast čestica*. Nukleacija je proces u kojem se vrlo malo atoma, iona ili molekula sjedini u stabilni čvrsti oblik (primarne čestice). Proces taloženja nastajanjem primarnih čestica taloga nije međutim završen, jer je talog i nakon tog podvrgnut znatnim promjenama koje su od osobita značaja za njegova svojstva. Jedan od najvažnijih takvih sekundarnih procesa (tzv. starenje taloga) jest *rast čestica*. Topljivost čestica ovisi o njevoj veličini. Što je čestica manja, njena je topljivost veća i obratno. Manje primarne čestice nakon taloženja se otapaju, a na njihov račun rastu veće čestice koje su manje topljive. Na taj način starenjem dolazi do izjednačenja veličine čestica taloga (veličina čestica u rasponu od 1×10^{-4} cm do 1×10^{-3} cm). S promjenom veličine čestica mijenja se i boja taloga. Obično s porastom veličine čestice talog poprima tamniji ton.

Kada prevladava nukleacija nastaje mnoštvo vrlo sitnih čestica, ako prevladava rast, talog će sadržavati manji broj velikih čestica.

Koloidni talozi: Adsorpcijom iona na površini čestica tijekom rasta čestice dobiju naboj adsorbiranog iona. Budući da su sve čestice istog naboja, one se međusobno odbijaju. Zbog toga, ako su čestice dovoljno malene (da se ne istalože pod utjecajem sile teže), ispod 1×10^{-5} cm, neće se moći kohezijskim silama spojiti u veće nakupine i neće se istaložiti. Takve čestice, veće od iona i molekula, a manje od 1×10^{-5} cm, dakle veličine 1×10^{-4} cm do 10^{-5} cm nazivaju se *koloidima*, a otopine u kojima se nalaze koloidi *koloidnim otopinama*. Budući da su čestice koloida manje od pora filtara koji se upotrebljavaju u kemijskoj analizi, one lako prolaze kroz filter i time jako smetaju tijeku analitičkih operacija.

Prema tome u taložnim procesima vrlo je važno spriječiti nastajanje koloida. To se postiže:

a) taloženjem iz razrijeđenih i toplih otopina

b) dodatkom izvjesne količine elektrolita u koloidnu otopinu, pri čemu dolazi do neutraliziranja naboja koloidnih čestica koje se zatim kohezijskim silama lako spoje, koaguliraju u veće čestice te istalože (*koagulacija*). Soli viševalentnih aniona bolje koaguliraju pozitivne koloide nego soli jednovalentnih aniona.

Većina koloida koaguliranih dodatkom elektrolita prelazi natrag u koloidnu otopinu, tj. prolazi kroz filter papir, ako se talog ispire vodom i time iz njega ukloni elektrolit. Ovaj proces je suprotan koagulaciji i naziva se *peptizacijom*. Zbog toga je takve taloge potrebno ispirati otopinom pogodnog elektrolita, na pr. lako hlapljive kiseline ili amonijeve soli.

Čistoća taloga

Adsorpcijom iona i molekula na površinu čestica mogu u talog dospjeti razne nečistoće iz otopine. Budući da je brzina adsorpcije najveća baš u prvom stadiju razvitka čestice taloga, to će pri rastu čestica adsorbirane nečistoće biti u nju uklopljene. Taj se proces naziva *okluzijom*. Proces kod kojeg se zbog adsorpcije i okluzije taloži nečist talog naziva se *koprecipitacijom* ili *sutaloženjem*. Talog se može očistiti tako da se nakon filtriranja otopi i ponovno istaloži, ali ovaj put uz manju koncentraciju nečistoća u otopini.

Kod kristaliničnih taloga mogu nastati i čvrste otopine nazvane *miješanim kristalima*, tj. u kristalu komponente koja se u otopini nalazi u većoj količini zamijenjeni su njeni kationi kationima komponente koja se nalazi u otopini u vrlo maloj koncentraciji.

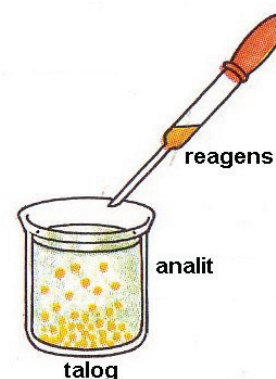
Postupak taloženja

Osnovno je pravilo da se kod taloženja nastoji dobiti krupnozrnati talog koji slabo adsorbira nečistoće iz otopine, lako se filtrira i ispire. Zbog kompleksnosti procesa taloženja, pri gravimetrijskim određivanjima potrebno je držati se sljedećih propisa:

1) taložiti slabo topljive taloge iz razrijeđenih i toplih otopina, razrijeđenim eventualno toplim otopinama reagensa;

2) taložiti uz polagan dodatak reagensa i pri tome stalno miješati otopinu u kojoj se taloži;

3) reagens dodati u malom suvišku, ako propis ne zahtijeva drugačije;



4) kristalinične taloge pustiti neko vrijeme da stoje u otopini iz koje su istaloženi (matična otopina), najbolje u toplom (na vodenoj kupelji), tj. talog *digerirati* u toplom; topljivije taloge (npr. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) zatim pustiti da stoje u hladnom;

5) želatinozne taloge, na pr. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Al}(\text{OH})_3$, odmah nakon taloženja filtrirati u toplom,

6) topljivije taloge, npr. $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$, taložiti iz koncentriranih hladnih otopina uz snažno miješanje i pustiti da stoje u hladnom preko noći (najmanje 12 sati);

7) taloge koji nagingu adsorpciji (želatinozni talozi) i okluziji (na pr. CaC_2O_4) otopiti nakon filtriranja i ispiranja te ponovno taložiti (*dvostruko taloženje*);

8) nakon taloženja nekih topljivijih taloga smanjiti topljivost dodatkom nekih organskih otapala, na primjer alkohola.

Kod nekih taloga (npr. BaSO_4) okluzija se može spriječiti i na taj način da se istaloži sitnozrnat talog, tj. iz koncentriranih i hladnih otopina uz brz dodatak reagensa, a zatim digeriranjem u toplom povećaju čestice taloga.

Postupak taloženja se provodi u čašama, a rjeđe u Erlenmeyerovim tikvicama ili drugim posudama. Reagens se dodaje oprezno, najbolje pipetom kap po kap uz stijenke posude, da prskanjem otopine ne dođe do gubitka.

Filtriranje

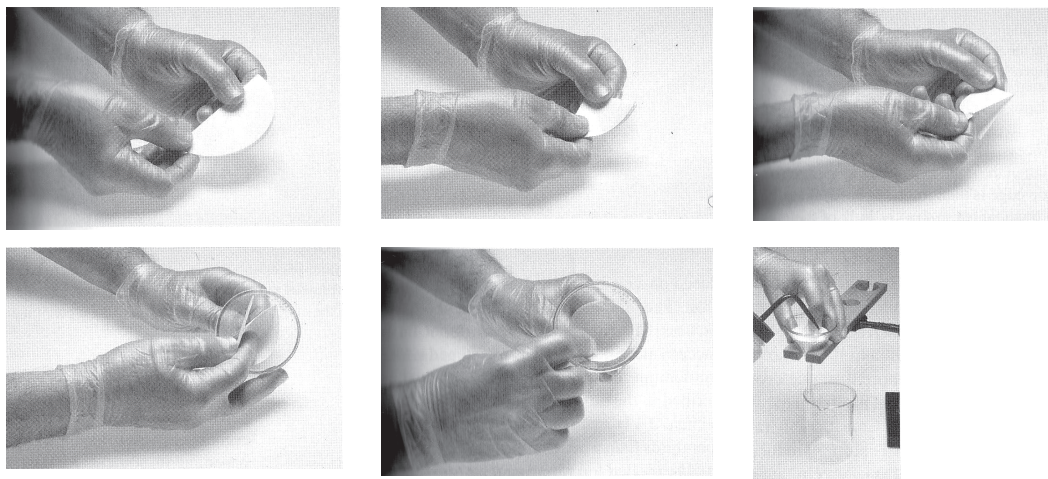
Talog se odjeljuje od matične otopine filtriranjem. Pri tome se koriste analizni papiri za filtriranje, sintrirani stakleni ili porculanski filtri u lončićima za filtriranje, filter od azbesta (Goochov lončić) ili od staklene vune.

U gravimetrijskoj analizi se koriste *kvantitativni filter-papiri*, tj. papiri koji pri spaljivanju ne ostavljaju pepeo. Koriste se za filtriranje onih taloga koji se nakon filtriranja žare i važu.

Zadržavanje taloga i brzina filtriranja ovise o veličini pora filtra. U trgovini postoje uglavnom tri vrste papira za filtriranje: *brzofiltrirajući papir* sa širokim porama (papir s oznakom *crne vrpce* te Whatmanov No. 41 i 541) za filtriranje krupnozrnatih i koaguliranih koloida, *gusti papir* (s oznakom bijele vrpce i Whatmanov No. 40 i 540) za filtriranje većine analitičkih taloga, te *vrlo gusti papir* (s oznakom plave vrpce i Whatmanov No 42 i 542) za filtriranje vrlo sitnozrnatih taloga, kao na primjer barijeva sulfata. Odabir papira ovisi samo o zrnatosti taloga.

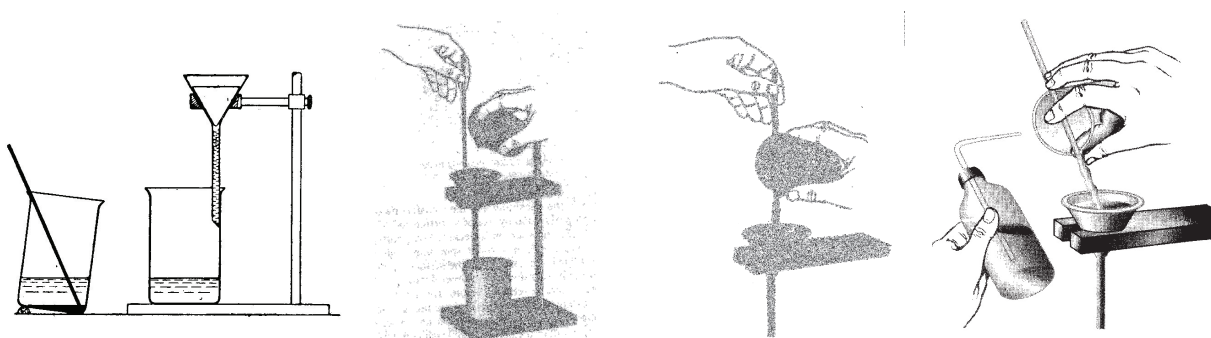
Veličina papira za filtriranje (obično promjera 7 cm, 9 cm 11 cm i 12,5 cm) a prema tome i lijevka ovisi o količini taloga, a ne o količini tekućine. Profiltrirani talog na filteru neka

ne prelazi trećinu visine filtra. Veličina lijevka ravna se prema filtru tako da papir sjedi u lijevku najviše do 1 cm ispod njegova vrha. Brzina filtriranja ovisi o gustoći filtra. Međutim i najbolji filter filtrirat će sporo ako nije ispravno postavljen u lijevak, tj. ako potpuno ne prijanja uz stijenke lijevka.



Pravilna priprema filter–papira za filtriranje

Prije početka filtriranja, talog se pusti da se što više slegne na dno posude, tako da najprije kroz filter prođe tekućina iznad taloga. Na taj način se ubrzava filtriranje, dok ga talog na filtru usporava. Tekućina i talog prenose se uvijek na filter pomoću staklenog štapića. Visina tekućine na filtru smije biti najviše do $\frac{3}{4}$ ukupne visine filtra. Cijev lijevka neka je uvijek prislonjena uz stijenku posude u koju se filtrira tako da tekućina silazi niz stijenku posude, a ne da kapa u nju i na taj način prska iz posude. Cijev lijevka mora biti ispunjena tekućinom, a ne zrakom. Ako je u početku filtriranja prošao kroz filter mali dio taloga potrebno je filtrat ponovno profiltrirati kroz isti filter tako dugo dok se ne zadrži na njemu.



Postupak filtriranja

Ispiranje taloga

Talog na filtru potrebno je isprati od ostataka otopine iz koje je istaložen. Tekućina za ispiranje taloga mora iz taloga isprati sve strane tvari, a da pri tome ne otapa talog. Volumen otopine kojom se ispire talog ne smije biti premalen, ako se talog želi dobro isprati. Čista voda nije pogodna za ispiranje taloga jer više ili manje otapa većinu taloga, a u nekim slučajevima i zbog mogućnosti peptizacije taloga. Tako npr. talozi željezovog(III) i aluminijevog(III) hidroksida prolaze kroz filter ako se isperu čistom vodom. Ovi talozi se ispiru otopinom elektrolita. Elektrolit mora ishlapiti kod naknadnog žarenja taloga, ali tako da talog ne hlapi. Na primjer, ako se talog $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ispere s razrijeđenom otopinom NH_4NO_3 , talog ne peptizira, a NH_4NO_3 pri žarenju ishlapi. Međutim, pri žarenju $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u prisutnosti NH_4Cl nastane FeCl_3 koji na visokoj temperaturi hlapi i tako dolazi do gubitka taloga. Stoga se $\text{Fe}(\text{OH})_3$ smije ispirati s NH_4NO_3 koji je sam hlapljiv, a ne reagira s $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Prema tome, *otopina za ispiranje taloga mora općenito imati sljedeća svojstva:*

- 1) da otapa što manje taloga, a vrlo lako ostale tvari u talogu,
- 2) sda adriži lako hlapljivi elektrolit (hlapljive amonijeve soli i kiseline) koji ne reagira s talogom, pri čemu bi nastali hlapljivi ili netopljivi produkti,
- 3) da ne sadriži tvari koje bi smetale određivanju daljnjih sastojaka u filtratu.

Ispiranje traje samo toliko dok se talog praktički kvantitativno ispere, a to se kontrolira tako da se prokapanom filtratu otopine za pranje doda pogodan reagens, koji će pokazati prisutnost, odnosno odsutnost bilo koje komponente matične otopine.

Osnovno je pravilo pri ispiranju da se talog istim volumenom tekućine može bolje isprati ako se ispire više puta manjim volumenima tekućine, nego ako se ispire manje puta većim volumenima tekućine.

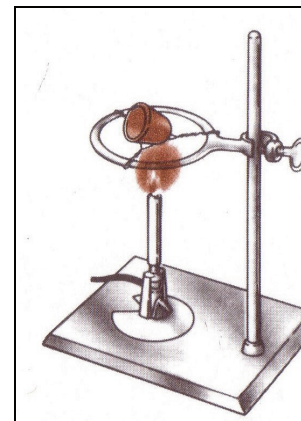
Kristalinični, a pogotovo gelasti talozi mogu se bolje isprati takozvanim *dekantiranjem*. Tekućina iznad taloga oprezno se profiltrira. Talogu u čaši, gdje se istaložio, doda se nešto otopine za ispiranje, dobro promiješa i kad se talog slegne, profiltrira se tekućina iznad njega. Tu je operaciju potrebno ponoviti nekoliko puta. Zatim se talog s tekućinom prebaci na filter i konačno dobro ispere.

Nakon filtriranja pomoću filter-papira, talog se prekrije gornjim dijelom papira i stavi u lončić za žarenje tako da donji šiljasti dio stoji prema gore.

Sušenje i žarenje taloga

Prvo je potrebno iz taloga ukloniti ostatke otopine za ispiranje. Lončić se postavi koso na glineni trokut i započne se vrlo lagano zagrijavati dno lončića. Kad se talog osuši pri povišenoj temperaturi, pri čemu tekućina ishlapi, malo se pojača plamen da papir pougljeni i izgori bez plamena pri što nižoj temperaturi. Nakon spaljivanja papira može se pojačati plamen i žariti talog pri propisanoj temperaturi čime se prevodi u spoj poznatog i stalnog sastava.

Za spaljivanje filter-papira i žarenje taloga mogu se upotrijebiti plinski plamenici ili električne peći. Kod spaljivanja plinskim plamenom do papira koji se spaljuje dolazi više zraka nego u električnoj peći. Električna peć ima prednost da se mnogo bolje i točnije regulira temperatura, a omogućuje postizanje viših temperatura (obično do 1100 °C).



postupak žarenja
taloga

Vaganje

Nakon sušenja odnosno žarenja, a prije vaganja, lončić s talogom je potrebno ohladiti do sobne temperature. Hladi se u eksikatoru. Lončić s talogom najprije se pusti nekoliko sekundi na zraku da se ohladi ispod temperature crvenog žara i zatim još vruć stavi u eksikator. U eksikatoru se hladi zato da ne bi u lončić pala prašina iz laboratorijskog zraka, te da talog ne apsorbira vlagu i slično. Zbog toga se u donjem dijelu eksikatora nalazi sredstvo za sušenje (obično je to kalcijev klorid ili koncentrirana sumporna kiselina, fosforov pentoksid itd.). Lončić s talogom smije se vagati samo nakon potpunog ohlađenja. Vaganje toplih lončića dovodi do značajnih pogrešaka (topli lončić pokazuje manju masu od hladnog). Talog je potrebno sušiti odnosno žariti do konstantne mase, tj. nakon vaganja i ponovnog sušenja ili žarenja (10 do 20 minuta) ne smije mijenjati masu za više od 0,2 mg do 0,3 mg.

GRAVIMETRIJSKI FAKTOR

U većini slučajeva gravimetrijske analize tražena supstancija ne može se vagati direktno, već se važe u obliku izdvojenog, točno definiranog spoja. Masa tražene supstancije dobije se množenjem odvage izdvojenog spoja s faktorom koji se naziva *gravimetrijski* ili *kemijski faktor*. Taj faktor predstavlja masu tražene supstancije koja je ekvivalentna jediničnoj masi vagane supstancije, a iskazuje se razlomkom, u čijem se brojniku nalazi relativna

atomska ili molekulska masa supstancije koja se traži, a u nazivniku relativna atomska ili molekulska masa supstancije koja je vagana. Tako je npr. gravimetrijski faktor za preračunavanje određene mase BaSO_4 u ekvivalentnu količinu sumpora, odnosno u ekvivalentnu količinu sulfatnog iona:

$$f_g(\text{S}; \text{BaSO}_4) = \frac{1}{1} \cdot \frac{A_r(\text{S})}{M_r(\text{BaSO}_4)} = \frac{32,06}{233,4} = 0,1374 \quad f_g(\text{SO}_4^{2-}; \text{BaSO}_4) = \frac{1}{1} \cdot \frac{M_r(\text{SO}_4^{2-})}{M_r(\text{BaSO}_4)} = \frac{96,06}{233,4} = 0,4112$$

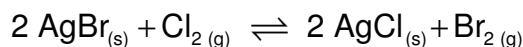
budući da je u jednoj molekuli BaSO_4 ($M_r = 233,4$) jedan atom sumpora ($A_r = 32,06$), odnosno jedan ion SO_4^{2-} ($M_r = 96,06$). Za preračunavanje određene mase Fe_2O_3 u ekvivalentnu količinu FeO te za preračunavanje određene mase Mn_3O_4 u ekvivalentnu količinu mangana, gravimetrijski faktori su sljedeći:

$$f_g(\text{FeO}; \text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{2}{1} \cdot \frac{M_r(\text{FeO})}{M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{143,7}{159,7} = 0,8998 \quad f_g(\text{Mn}; \text{Mn}_3\text{O}_4) = \frac{3}{1} \cdot \frac{A_r(\text{Mn})}{M_r(\text{Mn}_3\text{O}_4)} = \frac{164,8}{228,8} = 0,7203$$

budući da su dvije molekule FeO ekvivalentne jednoj molekuli Fe_2O_3 , a tri atoma mangana ekvivalentna su s jednoj molekuli Mn_3O_4 .

Pri izračunavanju gravimetrijskog faktora treba uvijek voditi računa o kemijskoj reakciji, a koeficijenti u brojniku i nazivniku trebaju odgovarati stehiometrijskim koeficijentima jednadžbe kemijske reakcije.

Supstancija koja se važe ne mora uvijek sadržavati glavni element tražene supstancije. Tako je npr. količinu broma u nekom uzorku moguće odrediti taloženjem bromidnog iona s AgNO_3 . Istaloženi AgBr u struji klora prelazi u AgCl prema jednadžbi:



Supstancija koja se važe je AgCl , a gravimetrijski faktor za preračunavanje određene mase AgCl u ekvivalentnu količinu broma je:

$$f_g(\text{Br}_2; \text{AgCl}) = \frac{1}{2} \cdot \frac{M_r(\text{Br}_2)}{M_r(\text{AgCl})} = \frac{159,84}{286,68} = 0,5575$$

Izračunavanje udjela sastojka

Budući da gravimetrijski faktor predstavlja masu tražene supstancije (elementa ili spoja) ekvivalentnu jediničnoj masi vagane supstancije (elementa ili spoja), to se masa tražene supstancije može dobiti množenjem mase vagane supstancije s odgovarajućim gravimetrijskim faktorom:

masa tražene supstancije = masa vagane supstancije $\times$ gravimetrijski faktor

Za izračunavanje postotka tražene supstancije u uzorku vrijedi:

$$w(\text{tražene supstancije}) / \% = \frac{m(\text{tražene supstancije})}{m(\text{uzorka})} \cdot 100$$

Indirektna analiza

Indirektna analiza sastoji se u izdvajanju smjese dviju čistih kemijskih supstancija. Sadržaj jedne komponente smjese odredi se kvantitativno daljnjom kemijskom obradom smjese ili pak analizom novog uzorka ispitivane supstancije. Sadržaj druge komponente dobiva se iz razlike. Primjer je određivanje aluminijske u smjesi sa željezom. Iz uzorka se istalože hidroksidi aluminijske i željezne te nakon filtriranja žarenjem prevedu u okside. Vaganjem se odredi masa sume oksida ($m(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$). Količina željeza u drugom alikvotnom dijelu ispitivanog uzorka odredi se titracijskom metodom pomoću kalijeveg bikromata.

Vježba 3.

ANALIZA SMJESE ŽELJEZA I ALUMINIJA

Potrebne reagensije:

Otopina NH_4OH (1:1)

Krutina NH_4Cl , p.a.

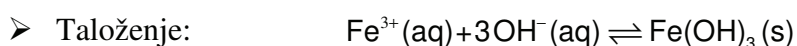
Otopina NH_4NO_3 ($w(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 2\%$, neutralizirano s NH_4OH)

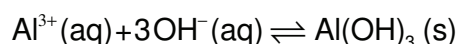
Indikator bromtimol modro (pomiješa se 0,1 g indikatora i 1,6 cm^3 otopine NaOH množinske koncentracije 0,1 mol dm^{-3} te dopuni vodom do 100 cm^3).

Postupak

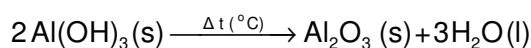
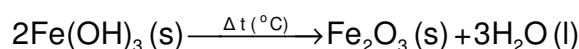
Otpipetira se 20,0 cm^3 uzorka i razrijedi destiliranom vodom u čaši od 400 cm^3 na volumen od oko 150 cm^3 , doda 2 g krutog NH_4Cl (vagnuti na tehničkoj vazi) i 2 do 3 kapi otopine indikatora bromtimol modro. Zagrije se skoro do vrenja te željezo i aluminij dodatkom otopine NH_4OH talože u obliku hidroksida. Otopinu amonijaka treba dodavati oprezno, kap po kap, do promjene boje otopine iznad taloga od žute u plavu ili zelenu. Ostavi se stajati oko 10 minuta da se talog slegne, a zatim filtrira preko filter papira (crna vrpca). Ispire se vrućom 2 %-tnom otopinom amonijevog nitrata, koja je prethodno neutralizirana s NH_4OH ($\text{pH} = 7$). Isprani talog prebaci se zajedno s filter-papirom u izžareni (do konstantne mase) i izvagani porculanski lončić. Filter-papir oprezno se spali i ostatak žari pri 900 °C do konstantne mase. Važe se smjesa Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Masa prisutnog Fe_2O_3 izračuna se iz dobivenog podatka za masu željeza.

Reakcije:





➤ Žarenje:



Zadatak: Treba odrediti masu aluminijevih iona u 25,0 cm³ otopine uzorka.

PRIMJERI ZADATAKA UZ VJEŽBU 3: GRAVIMETRIJSKA ANALIZA

1. Izračunajte gravimetrijske faktore za:

Vagana supstancija	Tražena supstancija	Rješenje
a) (NH ₄) ₂ PtCl ₆	NH ₃	0,0768
b) MoS ₃	(NH ₄) ₂ MoO ₄	1,0202
c) U ₃ O ₈	U	0,8479
d) B ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇ × 10 H ₂ O	2,7385
e) (NH ₄) ₃ PO ₄ × 12 MoO ₃	P ₂ O ₅	0,0378

- Iz 0,5289 g uzorka dobiveno je 0,4137 g srebrovog klorida. Sadržaj klora u uzorku izrazite u masenom udjelu (w / %): a) Cl; b) NaCl; c) AlCl₃.
- Iz 0,5013 g nečistog fero-amonijskog sulfata dobiveno je 0,0968 g Fe₂O₃. Koliki je maseni udio (%) FeSO₄ × (NH₄)₂SO₄ × 6 H₂O u uzorku?
- Iz 0,9374 g uzorka dobiveno je 0,1137 g Fe₂O₃. Sadržaj željeza u uzorku izrazite masenim udjelom (%) za: a) Fe; b) FeO; c) Fe₂O₃; d) Fe₃O₄; e) FeSO₄.
- Pirit (FeS) sadrži 36,40 % sumpora. Koliko grama uzorka treba uzeti za analizu, da se taloženjem dobije 1,0206 g BaSO₄?
- Amonijev bikromat se žarenjem raspada na kromov oksid (Cr₂O₃), vodu i dušik. Koja masa Cr₂O₃ se može dobiti žarenjem 14,0 g (NH₄)₂Cr₂O₇?
- Uzorak sadrži 40,0 % SO₃. Izračunajte masu BaCl₂ × 2H₂O koja je potrebna za taloženje sulfata iz 0,5000 g uzorka.
- Uzorak dvosoli, K₂SO₄ × Al₂(SO₄)₃ × 24 H₂O, sadrži inertne nečistoće. Iz aluminijevog hidroksida, dobivenog taloženjem aluminija prisutnog u 1,421 g uzorka, žarenjem je dobiveno 0,1410 g Al₂O₃. Izračunajte maseni udio (%): a) sumpora; b) nečistoća u uzorku.
- 0,5000 g uzorka koji sadrži aluminij u obliku boksita daje 0,2508 g Al₂O₃. Izračunajte maseni udio (%) boksita, ako mu je formula Al₂O₃ × 2 H₂O.
- Otopina barijevog klorida sadrži 90,0 g BaCl₂ × 2 H₂O u 1 dm³. Koliko cm³ ove otopine je potrebno za taloženje sulfata u otopini koja sadrži 10,0 g čistog Na₂SO₄ × 10 H₂O?
- Koliko cm³ otopine amonijaka (w(NH₃) = 28,33 % ; ρ = 0,900 g cm⁻³) treba za taloženje željeza u otopini koja sadrži 5,000 g čistog Fe₂(SO₄)₃ × 9 H₂O?
- Otopljeni su 0,500 g uzorka koji sadrži 12,0 % sumpora. Koji volumen (cm³) otopine barijevog klorida koja sadrži 20,0 g BaCl₂ u dm³ je potreban za kvantitativno taloženje

sumpora u obliku BaSO_4 ?

13. Otopina kalijevog kromata sadrži 26,30 g K_2CrO_4 u dm^3 . Koliko cm^3 ove otopine treba uzeti, da se nakon redukcije, taloženja i žarenja dobije 0,6033 g Cr_2O_3 ?
14. Analizom 0,9505 g uzorka dobivena je smjesa oksida $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ mase 0,1083 g. Volumetrijskom analizom utvrđeno je da smjesa sadrži 10,50 % Fe. Izračunajte maseni udio (%) aluminija u uzorku.
15. Smjesa $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ima masu 0,7100 g. Spaljivanjem u struji vodiku, aluminijev oksid ostaje nepromijenjen, a željezov oksid se reducira do elementnog željeza. Izračunajte maseni udio (%) aluminija u smjesi, ako je masa smjese nakon spaljivanja 0,6318 g.

Rješenja:

- 1) a) $f_g(\text{NH}_3; (\text{NH}_4)\text{PtCl}_4) = 0,0768$; b) $f_g((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4; \text{MoS}_3) = 1,0202$; c) $f_g(\text{U}; \text{U}_3\text{O}_8) = 0,8479$; d) $f_g(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}; \text{B}_2\text{O}_3) = 2,7385$; e) $f_g(\text{P}_2\text{O}_5; (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \times 12\text{MoO}_3) = 0,0378$
- 2) a) $w(\text{Cl}) = 19,35 \%$; b) $w(\text{NaCl}) = 31,94 \%$; c) $w(\text{AlCl}_3) = 24,25 \%$;
- 3) $w(\text{FeSO}_4 \times (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}) = 94,84 \%$;
- 4) a) $w(\text{Fe}) = 8,48 \%$; b) $w(\text{FeO}) = 10,91 \%$; c) $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 12,13 \%$; d) $w(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 11,72 \%$;
e) $w(\text{FeSO}_4) = 23,08 \%$;
- 5) $m(\text{uzorka}) = 0,3844 \text{ g}$;
- 6) $m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 8,44 \text{ g}$;
- 7) $m(\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}) = 0,6106 \text{ g}$;
- 8) a) $w(\text{S}) = 12,47 \%$; b) $w(\text{nečistoća}) = 7,66 \%$;
- 9) $w(\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}) = 67,86 \%$;
- 10) $V(\text{otopine}) = 84,4 \text{ cm}^3$;
- 11) $V(\text{NH}_3) = 3,56 \text{ cm}^3$;
- 12) $V(\text{BaCl}_2) = 19,5 \text{ cm}^3$;
- 13) $V(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 58,6 \text{ cm}^3$;
- 14) $w(\text{Al}) = 5,12 \%$;
- 15) $w(\text{Al}) = 33,53 \%$.

OSNOVNI PRAKTIKUM ANALITIČKE KEMIJE

SKRIPTA

(Integrirani preddiplomski i diplomski sveučilišni studij Biologija i kemija

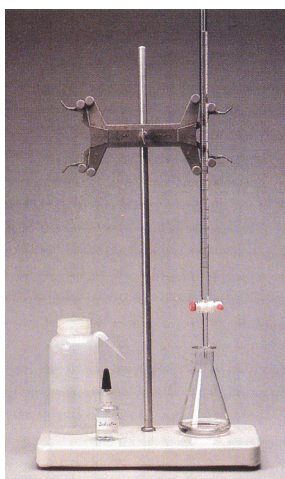
(Kemija i biologija); smjer nastavnički)

Kvantitativna kemijska analiza

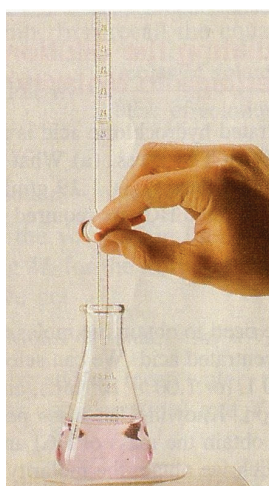
VOLUMETRIJSKA ANALIZA

Titrimetrijske metode su velika skupina kvantitativnih postupaka, koje se često primjenjuju u analitičkoj kemiji. **Volumetrijske metode** su jedna od tri vrste titrimetrije. Princip volumetrije sastoji se u mjerenju volumena otopine reagensa (**titranta**) točno poznate koncentracije (**standardna otopina**), koji je utrošen za kvantitativnu reakciju s otopinom **analita** poznatog volumena, ali nepoznate koncentracije. Količina analita izračuna se iz mjerenog volumena i koncentracije standardne otopine. Umjesto volumetrije više se koristi izraz **titrimetrija** koji je jednoznačniji jer se volumen mjeri i pri analizi plinova.

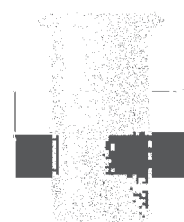
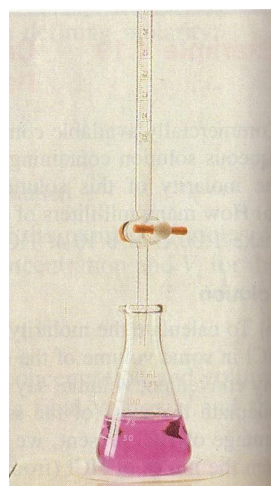
Standardna otopina dodaje se postupno, u malim obrocima, iz birete u otopinu analita sve dok reakcija nije potpuna. Taj postupak zove se **titracija**. Volumen utrošenog reagensa računa se iz razlike očitavanja birete na početku i na kraju titracije. Na početku svake titracije bireta se zbog praktičnosti ispunjuje otopinom reagensa točno do nule.



Pribor za titraciju



Postupak titracije



Menisk – očitavanje volumena na bireti

Točka titracije u kojoj je količina reagensa kemijski ekvivalentna količini analita u uzorku naziva se **točka ekvivalencije**. Točka ekvivalencije ne može se neposredno eksperimentalno odrediti, nego samo posredno, praćenjem vidljivih ili mjerljivih promjena u otopini povezanih s postizanjem ekvivalencije. Uočavanje promjena u otopini označava **završnu točku titracije**. Ponekad postoje male razlike između završne točke titracije i točke ekvivalencije (titracijska pogreška). Takve razlike posljedica su neadekvatnosti promatranih promjena ili poteškoća u njihovom opažanju.

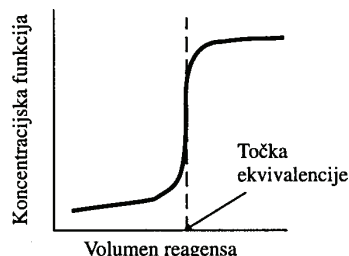
Najčešća metoda detekcije završne točke titracije je primjena **indikatora**, tj. supstancija čija prisutnost uzrokuje uočljive promjene u otopini u točki ekvivalencije ili blizu nje. Tipične promjene su promjena boje, kao i pojavljivanje ili nestajanje taloga.

Završna točka titracije može se detektirati i pomoću instrumentnih metoda. U tom slučaju prate se svojstva otopine koja se karakteristično mijenjaju za vrijeme titracije, primjerice električni potencijal, jakost električne struje, vodljivost, apsorbanacija, indeks loma itd.

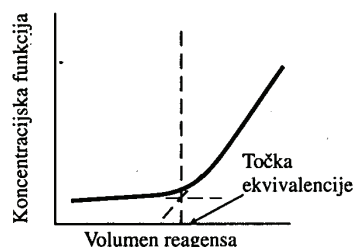
TITRACIJSKE KRIVULJE

Grafički prikaz promjene koncentracije titriranog iona (tvari) u ovisnosti o dodanom volumenu standardne otopine reagensa predstavlja krivulju titracije. Mnogo je povoljnije da se umjesto vrijednosti za koncentraciju iona, pri crtanju krivulje titracije uzimaju p-vrijednosti, (pH, pCl itd.). Vrijednosti za volumen dodane standardne otopine reagensa nanose se na apscisu, a odgovarajuće p-vrijednosti za ion u titriranoj otopini na ordinatu. Krivulje imaju isti osnovni oblik bez obzira na tip reakcije. Najvažniji dio krivulje je područje neposredno oko točke ekvivalencije, na temelju kojeg se određuje najpovoljniji način indikacije završne točke titracije i odabire se najbolji indikator.

Promjena karakteristične veličine oko točke ekvivalencije povezana je s potpunom reakcijom i koncentracijom otopina. Što je reakcija potpunija i koncentracija otopina veća, to je veća promjena oko točke ekvivalencije. Tada se točka ekvivalencije lakše određuje i metoda je točnija.



(a) Sigmatična krivulja



(b) Krivulja s linearnim odsječcima

Titracijske krivulje

gdje je: A – analit; R – reagens

STANDARDNE OTOPINE

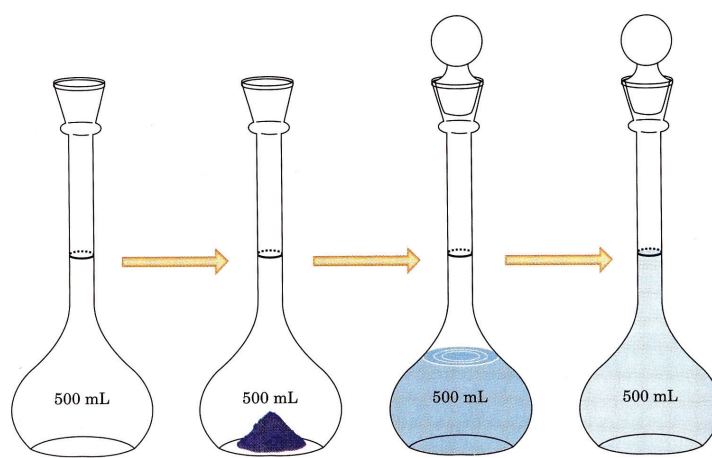
Vrlo važnu ulogu u volumetrijskoj analizi imaju **standardne otopine**. Stoga je poželjno da zadovoljavaju sljedeće uvjete:

- da su dovoljno stabilne i ne mijenjaju koncentraciju tijekom vremena, kako bi se izbjegla nužnost njenih ponovnih određivanja,
- da trenutačno reagiraju s analitom kako bi vrijeme između dva uzastopna dodatka reagensa bilo što kraće,
- da kvantitativno reagiraju s analitom kako bi se dobila zadovoljavajuća završna točka,
- da su reakcije s analitom dovoljno osjetljive i selektivne.

Koncentracija standardne otopine u volumetrijskoj analizi mora biti određena vrlo precizno jer neposredno utječe na valjanost čitave metode. Za određivanje koncentracije standardne otopine koriste se dvije metode:

a) Direktna metoda

Tom metodom pripremaju se otopine čistih tvari (*pro analysi*) koje imaju točno definiran sastav postojan na zraku i u otopini te se mogu bez teškoća vagati. Ove tvari se moraju lako otapati u vodi i reagirati prema točno poznatim kemijskim jednažbama s tvari kojoj se određuje koncentracija. Otopina se priprema tako da se precizno odvaže masa odgovarajućeg uzorka tvari, otopi u prikladnom otapalu i razrijedi na točno određeni volumen u odmjernej tikvici. Takove otopine zovu se još i **primarni standardi**.



Priprava otopine primarnog standarda

Primarne standardne tvari moraju zadovoljavati sljedeće uvjete:

- imati visoki stupanj čistoće, *p.a.* (ne smiju sadržavati nečistoće, osobito one koje reagiraju u sličnim uvjetima),
- imati točno određeni kemijski sastav (odgovarajuće formule), tj. ne smiju sadržavati i neku sličnu tvar,
- biti stabilne na zraku pri sobnoj temperaturi, tj. da se ne mijenjaju pod utjecajem atmosfere,
- biti stabilne pri temperaturi sušenja, tj. ne smiju se razgrađivati prilikom sušenja,
- reagirati s određenim tvarima u kemijskim reakcijama koje zadovoljavaju uvjete za upotrebu u titrimetrijskoj analizi,
- poželjno je da imaju veliku molarnu masu, jer je relativna pogreška vaganja manja što je odvaga veća,
- poželjno je da su lako dostupne i ne odviše skupe.

Direktnom metodom pripremaju se standardne otopine Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaCl , i sl.

b) Indirektna metoda ili standardizacija

Samo mali broj tvari ispunjava uvjete koje moraju imati primarni standardi. U slučajevima kada ti uvjeti nisu ispunjeni, priprema se otopina reagensa približne koncentracije (vaganjem na tehničkoj vagi i otapanjem ili pak razrjeđivanjem približnog volumena koncentrirane otopine reagensa), a naknadno se određuje točna koncentracija otopine titracijom s nekom otopinom točno poznate koncentracije. Taj postupak poznat je pod pojmom **standardizacija**. Na ovaj način pripravljene standardne otopine zovu se još i **sekundarni standardi**.

VRSTE REAKCIJA

Ovisno o tipu osnovne reakcije četiri su vrste volumetrijskih metoda.

- **Neutralizacijske metode**, tj. reakcije između kiselih i bazičnih tvari.
- **Redoks-metode**, tj. reakcije između oksidirajućih i reducirajućih tvari, prilikom čega dolazi do izmjene elektrona.
- **Taložne metode**, reakcije nastajanja taloga.
- **Kompleksometrijske metode**, reakcije nastajanja kompleksa.

TALOŽNE TITRACIJE

U ovu grupu ubrajaju se metode u kojima u reakciji između reagensa i analita nastaju teško topljivi talozi. Otopini analita dodaje se otopina reagensa poznate koncentracije tako dugo dok više ne nastaje talog. Iz potrošenog volumena i koncentracije reagensa izračuna se količina sastojka u otopini analita.

Broj taložnih reakcija u titrimetriji je ograničen. Glavni razlog tome je zapažanje završne točke titracije. U principu i kod taložne metode mogu se primijeniti svi oni postupci indiciranja točke završetka titracije koji se primjenjuju i kod ostalih metoda: obojenom otopinom reagensa, indikatorom, potenciometrijski, amperometrijski i konduktometrijski. Osim toga, ovdje dolazi u obzir za indiciranje i prestanak nastajanja taloga. Ali sve te mogućnosti indiciranja završne točke titracije mogu se u praksi primijeniti na mali broj taložnih reakcija. U prvom redu malo je taložnih reakcija kod kojih se talog koagulira tako brzo i potpuno da bi se na temelju toga mogla indicirati točka završetka titracije. Zatim, vrlo je malo indikatora koji u završnoj točki titracije daju karakterističnu promjenu boje otopine reagirajući sa suviškom dodanog reagensa. I konačno, brzina taložne reakcije vrlo je važna i za indiciranje točke završetka titracije i za cjelokupnu taložnu metodu u volumetriji.

Proces taloženja sastoji se od više procesa, koji su uzrok da se taložni proces u razrijeđenim otopinama odvija obično polagano. Polagane taložne reakcije nisu pogodne za titrimetrijska određivanja. Na kraju treba naglasiti da se kod taložne metode, bez obzira na način određivanja završne točke titracije, mogu upotrijebiti samo one reakcije kojima nastaju slabo topljivi talozi.

S obzirom na vrstu indikacije završne točke titracije (ne uzimajući u obzir potenciometrijsku, amperometrijsku i konduktometrijsku indikaciju) za praksu važne taložne metode su:

- 1) Gay-Lussacova metoda,
- 2) Mohrova metoda,
- 3) Volhardtova metoda,
- 4) Fajansova metoda.

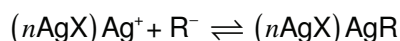
Kod navedenih metoda za titraciju se upotrebljava otopina srebrovog nitrata, odnosno titrira se ionima srebra. Zbog toga se te metode nazivaju **argentometrijom**.

U okviru kolegija "Osnove analitičke kemije" obuhvaćene su prethodno navedene metode, a u okviru Praktikumata pažnja je posvećena Fajansovoj metodi, koja se bazira na nastajanju koloidnih taloga.

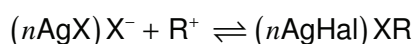
Talozi koloidne prirode adsorbiraju na svojoj površini ione iz otopine. Ako se otopina klorida titrira otopinom AgNO_3 , u prisutnosti suviška klorida nastaje talog AgCl i sve do točke ekvivalencije njegov sastav je $(n\text{AgCl})\text{Cl}^-$. Ako se titriranjem prijeđe točka ekvivalencije, u otopini se nalaze u suvišku ioni Ag^+ , pa je sastav taloga srebrovog klorida $(n\text{AgCl})\text{Ag}^+$. Prema tome, u točki ekvivalencije, talog ima sastav (AgCl) i mijenja se naboj čestica srebrovog klorida. To isto vrijedi i za ostale halogenide.

Ako se u otopini uz talog srebrova klorida nalaze istovremeno i ioni nekih organskih boja, kako je našao Fajans, negativni ioni organskih boja adsorbiraju se na talog sastava $(n\text{AgCl})\text{Ag}^+$, a pozitivni ioni na talog sastava $(n\text{AgCl})\text{Cl}^-$. Organske anione koji se adsorbiraju na pozitivnim česticama srebrova halogenida prave, na primjer, fluorescein, eozin i tartarazin, dok organske katione koji se adsorbiraju na negativnim česticama srebrova halogenida prave, na primjer, metilviolet, rodamin 6G i dr. Adsorpcijom organskih iona dolazi do promjene njihove boje i tu boju poprima talog srebrova halogenida na kojem su adsorbirani. Ako dođe do adsorpcije obojenog organskog iona u *završnoj točki titracije* zbog promjene naboja čestice srebrova halogenida, promjena boje taloga može indicirati završnu točku titracije. Na tom principu temelji se *Fajansova taložna metoda*. Budući da se indikacija završne točke ekvivalencije bazira na pojavi adsorpcije indikatora, Kolthoff je tu vrstu indikatora nazvao **adsorpcijskim indikatorima**.

Adsorpcijom aniona organske boje R^- na talog $(n\text{AgX})\text{Ag}^+$ (gdje je X halogeni element), nastaje adsorpcijski spoj, tzv. adsorbat:



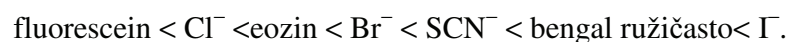
Nastali adsorbat ima specifičnu boju koja se razlikuje od boje slobodnog aniona R^- : Analogno nastaje adsorbat i adsorpcijom kationa R^+ :



Budući da koloidni talozi lako koaguliraju u prisutnosti velike koncentracije elektrolita, odnosno viševalentnih iona, kod titracije treba uz adsorpcijski indikator izbjegavati prisutnost

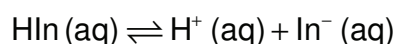
drugih soli, jer u takvom slučaju neće nastajati obojeni adsorbati. Da bi se spriječila koagulacija taloga i time pojačalo njegovo adsorpcijsko svojstvo i promjena boje u završnoj točki titracije, Kolthoff preporučuje da se otopini koja se titrira dodaju takve tvari koje stabiliziraju koloid, kao što su dekstrin i želatina. To su tzv. **zaštitni koloidi**.

Osnovni uvjet da neka organska boja može biti adsorpcijski indikator je da je adsorpcija indikatora mnogo slabija od adsorpcije iona koji se titrira. U protivnom slučaju, ako se boja adsorbira jače od titriranog iona, talog srebrova halogenida oboji se prije točke ekvivalencije. To je jedan od glavnih razloga zbog čega se neki adsorpcijski indikatori mogu upotrijebiti samo pri titraciji pojedinih halogenida. Ako se halogeni ioni te tri poznatija adsorpcijska indikatora poredaju po rastućoj moći adsorpcije dobije se niz:



Tako se fluorescein može upotrijebiti kao indikator pri titraciji klorida, tiocijanata, bromida i jodida, jer se slabije od njih adsorbira na talog. Međutim, eozin se može upotrijebiti kao indikator pri titraciji tiocijanata, bromida i jodida, ali nikako pri titraciji klorida, jer se jače od njega adsorbira na talog.

Da se organska boja može upotrijebiti kao indikator, mora biti disocirana u titriranoj otopini. Budući da su adsorpcijski indikatori ili slabe kiseline ili slabe baze, pH otopine koja se titrira mora biti takav da se indikator nalazi u disociranom obliku. Što je indikator slabija kiselina, pH otopine mora biti viši da dođe do disocijacije i obratno.



Vježba 4. ODREĐIVANJE KLORIDA FAJANSOVOM METODOM

Potrebne reagensije:

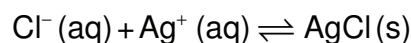
Standardna otopina srebrova nitrata, $c(\text{AgNO}_3) \approx 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

Otopina diklorfluoresceina u etanolu ($w(\text{diklorfluorescein}) = 0,2 \text{ } \%$; $\varphi(\text{EtOH}) = 70 \text{ } \%$)

Postupak

U Erlenmeyerovu tikvicu od $250,0 \text{ cm}^3$ otpipetira se $20,0 \text{ cm}^3$ uzorka, doda 5 kapi otopine diklorfluoresceina i titrira sa standardnom otopinom AgNO_3 dok se talog ne oboji ružičasto.

Reakcija:



$$\Delta n(\text{Cl}^-) = \Delta n(\text{Ag}^+)$$

Zadatak:

Treba odrediti masu kloridnih iona u $100,0 \text{ cm}^3$ otopine.

Primjeri zadataka za vježbu (TALOŽNE TITRACIJE)

1. Izračunajte masu klorida u otopini NH_4Cl koja pri titraciji utroši $30,00 \text{ cm}^3$ otopine AgNO_3 množinske koncentracije $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$.
2. Izračunajte ravnotežnu koncentraciju kloridnih iona i pCl^- u otopini nakon što se pomiješa $49,00 \text{ cm}^3$ otopine AgNO_3 , množinske koncentracije $0,1100 \text{ mol dm}^{-3}$, s $50,00 \text{ cm}^3$ otopine NaCl množinske koncentracije $0,1200 \text{ mol dm}^{-3}$.
 $K_{\text{pt}}(\text{AgCl}) = 1 \times 10^{-10}$
3. Izračunajte množinsku koncentraciju otopine AgNO_3 iz sljedećih analitičkih podataka: $20,00 \text{ cm}^3$ otopine klorida koja sadrži $1,2000 \text{ g NaCl}$ u 1 dm^3 troši pri titraciji $20,00 \text{ cm}^3$ otopine AgNO_3 .
4. Otopljeno je $0,2000 \text{ g}$ srebrnog novca. Za titraciju dobivene otopine utrošeno je $39,60 \text{ cm}^3$ otopine koja sadrži $0,4103 \text{ g KSCN}$ u $100,00 \text{ cm}^3$. Izračunajte maseni udio srebra u novcu.
5. $2,0750 \text{ g}$ uzorka koji sadrži AgNO_3 i inertne nečistoće otopi se i razrijedi u odmjernoj tikvici od $100,00 \text{ cm}^3$. Alikvotni dio od $15,00 \text{ cm}^3$ titrira se s otopinom NH_4SCN množinske koncentracije $0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$ pri čemu je utrošeno $35,55 \text{ cm}^3$ otopine NH_4SCN . Izračunajte maseni udio (%) AgNO_3 u početnoj otopini.
6. Izračunajte maseni udio srebra u uzorku na temelju sljedećih podataka: $2,000 \text{ g}$ uzorka otopi se u HNO_3 i otopina se razrijedi vodom na volumen od $100,00 \text{ cm}^3$. Alikvotni dio od $25,00 \text{ cm}^3$ prethodno pripremljene otopine utroši za potpuno taloženje $31,52 \text{ cm}^3$ otopine KSCN . $40,00 \text{ cm}^3$ otopine KSCN ekvivalentno je s $50,00 \text{ cm}^3$ AgNO_3 množinske koncentracije $0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$.
7. $0,1500 \text{ g}$ vlažnog CaCl_2 otopljeno je u vodi. U otopinu je dodano $50,20 \text{ cm}^3$ otopine AgNO_3 množinske koncentracije $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$, a za retitraciju suviška iona Ag^+ utrošeno je $20,50 \text{ cm}^3$ otopine NH_4SCN množinske koncentracije $0,1250 \text{ mol dm}^{-3}$. Koji je maseni udio vlage u uzorku CaCl_2 ?
8. a) Koji volumen (cm^3) otopine masene koncentracije $\rho(\text{AgNO}_3) = 20,00 \text{ g cm}^{-3}$ je potreban za taloženje AgCl iz $30,0 \text{ cm}^3$ otopine koja u 1 dm^3 sadrži $2,0120 \text{ g BaCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$?
b) Koliko grama AgCl nastaje ovim taloženjem?

Rješenja: 1) $m(\text{Cl}) = 106,5 \text{ mg}$;

2) $[\text{Cl}^-] = 0,00617 \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{pCl} = 2,21$;

3) $c(\text{AgNO}_3) = 0,0205 \text{ mol dm}^{-3}$;

4) $w(\text{Ag}) = 90,3\%$;

5) $w(\text{AgNO}_3) = 97,0\%$;

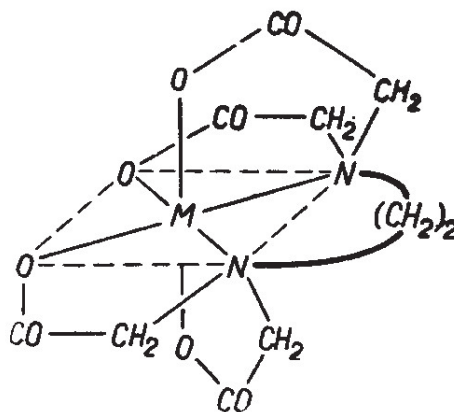
6) $w(\text{Ag}) = 85\%$;

7) $w(\text{H}_2\text{O}) = 9,08\%$;

8) a) $V(\text{AgNO}_3) = 41,8 \text{ cm}^3$; b) $m(\text{AgCl}) = 0,0709 \text{ g}$.

KOMPLEKSOMETRIJSKE TITRACIJE

Kompleksometrijske titracije temelje se na sposobnosti metala da se vežu u stabilne komplekse sa standardnom otopinom reagensa. Metalni ioni ponašaju se pri tome kao elektron-akceptori, a ioni reagensa kao elektron-donori. Među kelatnim spojevima, koji se upotrebljavaju kao titracijski reagensi u kompleksometriji, najpoznatiji je etilendiamintetraoctena kiselina (skraćeno EDTA), s općom formulom H_4Y , u kojoj je Y^{4-} : $(^-\text{OOC}\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{COO}^-)_2$. Za pripremu standardnih otopina obično se upotrebljava dinatrijeva sol, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (komplekson III, skraćeno EDTA). To je primarni standard koji je za razliku od kiseline dobro topljiv u vodi. H_4Y i $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ vežu se gotovo sa svim metalnim ionima, izuzev alkalijskih metala, pri čemu nastaju jaki unutarnji kompleksi, kelati. Dušikovi i kisikovi atomi iz liganda vežu se na centralni metalni atom te nastaju vrlo stabilni kompleksni ioni s jednim ligandom:

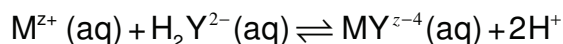


Kompleks metala s EDTA

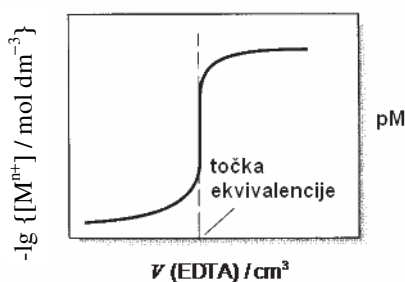
Nedostatak metode je njena nespecifičnost, tako da je u malo slučajeva moguće izvesti titraciju nekog iona u smjesi različitih metalnih iona. U nekim slučajevima mogu se izvjesni ioni (interferencijski ioni) vezati u jače komplekse, odnosno taloge, i zatim slobodni ioni (metala koji se određuje) titrirati kompleksometrijski. Tako se, na primjer, neki metalni ioni mogu vezati s cijanidom, sulfidom, fluoridom, tioacetamidom ili 8-hidroksikinolinom, a drugi slobodni metalni ioni koji se nalaze u otopini titriraju se kompleksometrijski. Za analitičku praksu osobito je važna primjena kompleksometrijske titracije pri određivanju tvrdoće vode.

Titracija uz indikator:

EDTA se veže s metalnim ionima u omjeru 1:1 bez obzira na njihov naboj. Ako se u puferiranu otopinu metalnog iona doda otopina EDTA, nastaje reakcija:

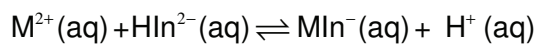


U točki ekvivalencije dolazi do naglog smanjenja koncentracije metalnog iona. Budući da se istovremeno oslobađaju ioni H^+ , otopina mora biti puferirana da ne dođe do znatnije promjene pH tijekom titracije. Ako se (analogno s pH) označi negativni logaritam koncentracije metalnih iona s pM te se pM vrijednosti upisuju na ordinatu, a dodani volumeni otopine EDTA na apscisu, dobije se krivulja titracije, koja je analogna onoj kod reakcije neutralizacije jake kiseline jakom bazom.

**Titracija metalnih iona s EDTA**

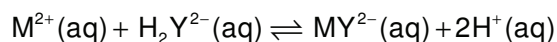
Indikatori koji odgovaraju na promjenu pM ($-\lg \{[M^{n+}] / \text{mol dm}^{-3}\}$) u točki ekvivalencije nazivaju se *pM-indikatori* ili *metal-indikatori*. Promjenom boje indikatora može se indicirati završna točka titracije. Titracija metalnih iona s EDTA, uz indikator, teče prema reakcijama:

1) dodatkom male količine indikatora u otopinu analita (primjer za M^{2+}), jedan dio metalnih iona veže se s indikatorom u kompleksnu vrstu:

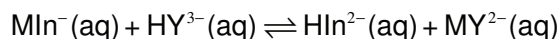


pa boja otopine prije završne točke titracije potječe od boje kompleksne vrste MIn^- ,

2) dodatkom reagensa odvija se reakcija između metalnih iona i reagensa tako dugo dok ima "slobodnih metalnih iona", tj. iona koji nisu vezani u kompleksnu vrstu s indikatorom, prema jednadžbi:



3) nakon toga EDTA istiskuje indikator iz kompleksne vrste s metalom prema reakciji:



te boja otopine u završnoj točki titracije potječe od boje HIn^{2-} .

Da bi indikator bio pogodan za indiciranje točke završetka titracije s EDTA, konstanta nastajanja kompleksne vrste MIn^- mora biti barem deset puta manja od konstante nastajanja metal-EDTA (MY^{2-}) kompleksa, inače dolazi do preranog zapažanja točke završetka titracije.

Većina metal-indikatora veže i protone te njihovo djelovanje i boja ne ovise samo o koncentraciji metalnog iona, već i o koncentraciji vodikovih iona. Do njihove karakteristične promjene boje dolazi samo ako se metalni ioni titriraju u određenom pH-području. Budući da se za vrijeme titracije oslobađaju protoni, treba u otopini pomoću pufera održavati potreban pH do kraja titracije.

Od velikog broja danas poznatih pM-indikatora spominju se samo tri, koje je prve našao Schwarzenbach: *tiron* (pirokatehindisulfonska kiselina), *mureksid* (amonijev purpureat) i *Eriokrom-crnilo T*.

TVRDOĆA VODE

Tvrda voda

Sve prirodne vode sadrže različite katione i anione. Prolaskom preko minerala voda otapa mnoge soli. *Tvrdoća vode* se definira kao mjera za količinu kationa naboja +2 ili +3 u vodi. U prirodnim vodama najviše su zastupljeni kalcijevi i magnezijevi ioni. Osim toga tu su hidrogenkarbonati, kloridi i sulfati te nešto željezovih iona. Dominantni izvor kalcija su kalcijev karbonat ($CaCO_3$), u formi limestona i talka, te kalcijeva sulfat ($CaSO_4$), a izvor magnezija je dolomit ($CaMg(CO_3)_2$).

Jedna od raspodjela tvrdoće vode je na:

- a) *Privremena tvrdoća vode.*
- b) *Stalna tvrdoća vode.*

Privremena tvrdoća vode – kombinacija kalcijevih i hidrogen-karbonatnih iona. Može se ukloniti zagrijavanjem vode ili dodatkom vapna (kalcijev hidroksid).

Zagrijavanjem vode hidrogenkarbonat prelazi u karbonat koji taloži teško topljivi kalcijev karbonat, izlučuje se iz vode, pa se hlađenjem dobiva mekša voda.



Nastajanje krutog kalcijevog karbonata je endotermni process. Ako se voda koja sadrži karbonatne i kalcijeve ione zagrije, kalcijev karbonat se taloži na stijenkama slavina, bojlera, lončića za čaj (posuđa), što im može skratiti vijek trajanja. Dodatno, vezivanjem kalcijevog iona sa sapunom nastaje netopljivi spoj koji se izlučuje u obliku nečiste naslage. Sapun na taj način omekšava tvrdu vodu uklanjanjem Ca^{2+} iona iz vode. Uporabom omekšivača, sol se miješa s vodom a natrijevi ioni zamjenjuju ion Ca^{2+} , ali to vodi daje slanost pa je čini neupotrebljivom za piće. Ovakvo dobivena meka voda upotrebljiva je samo za pranje i kupanje.



Kalcifikacija otvora cijevi zbog djelovanja tvrde vode

Stalna tvrdoća je tvrdoća koja se ne može ukloniti vrenjem vode. Često je izazvana prisustvom kalcijeva i magnezijeva sulfata i/ili klorida čija topljivost raste s porastom temperature. Uklanja se uporabom omekšivača ili ionskog izmjenjivača na koloni, gdje se kalcijevi i magnezijevi ioni izmjenjuju s natrijevim ionima u koloni.

Graduiranje voda temeljem masene koncentracije kalcijeva karbonata prikazana je u tablici 16.

Tablica 16. Tvrdoća vode

Procjena tvrdoće vode	$\gamma(\text{CaCO}_3) / \text{mg dm}^{-3}$
Meka	0 do <75
Srednje tvrda	75 do <150
Tvrda	150 do <300
Jako tvrda	300 i više

Tvrde vode uglavnom nisu štetne za zdravlje.

Prema drugoj raspodjeli razlikujemo:

a) **Ukupnu tvrdoću** (GH) koju čine ju sve soli kalcija i magnezija prisutne u vodi; (zbroj kalcijeve i magnezijeve tvrdoće);

b) **Karbonatnu tvrdoću** (KH) koja dio je ukupne tvrdoće a obuhvaća kalcijeve i magnezijeve hidrogenkarbonate i karbonate. Karbonatna tvrdoća je konfuzni termin jer se odnosi na tvrdoću, ali je primjerenija mjera za alkalnost (sposobnost otopine da se opire promjeni pH dodatkom kiseline) zbog prisutnosti karbonata i hidrogenkarbonata. Ostali anioni (kao npr. hidroksidi, borati, silikati i fosfati) mogu također doprinjeti alkaličnosti. Stoga se termin KH ne bi smio koristiti za tvrdoću vode, međutim često se spominje u literaturi o akvarijima. Posebno treba napomenuti da hidrogenkarbonatni/karbonatni puferirani sustav najviše doprinosi alkaličnosti u akvarijskim vodama.

c) **Ostala tvrdoća**, čine je preostale kalcijeve i magnezijeve soli tj. sulfati kloridi, nitrati i silikati. Izračunava se iz ukupne i karbonatne tvrdoće.

JEDINICE

Najčešće u literaturi spominjane jedinice za ukupnu tvrdoću su stupnjevi tvrdoće (d) te udjelima Ca odnosno CaCO_3 (ppm).

Više vrsti stupnjeva je u uporabi za izražavanje tvrdoće vode (tablica 17).

Tablica 17.

Naziv stupnja	Definicija	$w(\text{CaO})$ / ppm
Njemački stupanj	$1\text{dGH} \triangleq \gamma(\text{CaO}) = 10 \text{ mg dm}^{-3}$	17,848
Engleski stupanj	$1^\circ\text{E} \triangleq 10 \text{ mg CaCO}_3 \text{ u } 700 \text{ cm}^3 \text{ vode}$	14,254
Francuski stupanj	$1^\circ\text{f} \triangleq \gamma(\text{CaCO}_3) = 10 \text{ mg dm}^{-3}$	10,0

Kod nas su najviše u uporabi njemački stupnjevi tvrdoće vode.

Karbonatna tvrdoća (KH) se nikada ne označava stupnjevima (d) tvrdoće, već količinom karbonata ili hidrogenkarbonata za određenu alkaličnost ili kapacitet kiselog pufera.

Preračunavanje dGH u ppm Ca odnosno ppm CaCO_3 :

$$\text{po definiciji: } 1\text{dGH} \triangleq \gamma(\text{CaO}) = 10 \text{ mg dm}^{-3}$$

obzirom da je $A_r(\text{Ca}) = 40$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{CaO}) = 56$

10 mg dm^{-3} CaO sadrži;

$$m(\text{Ca}) = m(\text{CaO}) \cdot \frac{A_r(\text{Ca})}{M_r(\text{CaO})} = 10 \text{ mg} \cdot \frac{40}{56} = 7,143 \text{ mg}$$

$$\gamma(\text{Ca}) = 7,143 \text{ mg dm}^{-3}$$

odnosno $w(\text{Ca}) = 7,143 \text{ ppm}$.

$$M_r(\text{CaCO}_3) = 100$$

$7,143 \text{ mg dm}^{-3}$ elementa Ca može se izraziti kao:

$$m(\text{CaCO}_3) = m(\text{Ca}) \cdot \frac{M_r(\text{CaCO}_3)}{A_r(\text{Ca})} = 7,143 \text{ mg} \cdot \frac{100}{40} = 17,8575 \text{ mg}$$

$$\gamma(\text{CaCO}_3) = 17,8575 \text{ mg dm}^{-3}$$

odnosno $w(\text{CaCO}_3) = 17,86 \text{ ppm}$

pa je:

$$1\text{dGH} \triangleq 17,86 \text{ ppm CaCO}_3 ; \text{ odnosno } 1\text{dGH} \triangleq 7,143 \text{ ppm Ca}^{2+}$$

TITRIMETRIJSKO ODREĐIVANJE TVRDOĆE VODE:

Ukupnu tvrdoću čine u njoj prisutne kalcijeve i magnezijeve soli. Kompleks kalcija s EDTA je stabilniji od kompleksa magnezija. Zbog toga pri titraciji tvrde vode otopinom EDTA prvo nastaje CaY^{2-} , a zatim MgY^{2-} . Ako se upotrijebi indikator Eriokrom-crnilo T, koji daje obojeni kompleks samo s magnezijem, indicirati će završnu točku titracije sume količine iona $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Prema tome uvjet da se Eriokrom-crnilo T može upotrijebiti kao indikator je prisutnost iona Mg^{2+} u otopini koja se titrira.

Osim ukupne tvrdoće vode, kompleksometrijskom titracijom mogu se odrediti i kalcijeva te magnezijeva tvrdoća. U prvom slučaju prethodno se istaloži $\text{Mg}(\text{OH})_2$ puferom pri pH 12 a zatim bez odjeljivanja taloga titrira Ca^{2+} uz mureksid kao indikator. U drugom slučaju prethodno se istaloži Ca^{2+} amonijevim oksalatom i u filtratu titrira Mg^{2+} uz Eriokrom-crnilo T.

Vježba 5. KOMPLEKSOMETRIJSKO ODREĐIVANJE TVRDOĆE VODE

Tvrdoću vode čine kalcijeve i magnezijeve soli. Razlikujemo:

- ⇒ *ukupnu tvrdoću*: sve soli kalcija i magnezija prisutne u vodi,
- ⇒ *karbonatnu tvrdoću*: kalcijevi i magnezijevi karbonati i hidrogenkarbonati,
- ⇒ *stalnu tvrdoću vode*: ostale kalcijeve i magnezijeve soli.

Tvrdoća vode izražava se stupnjevima:

- ⇒ njemački: 1 stupanj = 10 mg CaO / dm³
- ⇒ francuski: 1 stupanj = 10 mg CaCO₃ / dm³
- ⇒ engleski: 1 stupanj = 10 mg CaCO₃ / 700 cm³. U svim slučajevima ukupna količina kalcija i magnezija izražava se putem ekvivalentne količine kalcija. Kod nas su najviše u uporabi njemački stupnjevi tvrdoće.

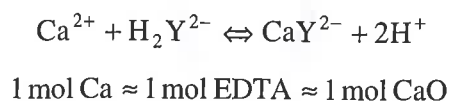
Potrebne reagensije:

- standardna otopina EDTA množinske koncentracije 0,02 mol dm⁻³;
- otopina NaOH množinske koncentracije 5 mol dm⁻³;
- indikator Eriokrom crno T (kruta smjesa eriokrom crno T i NaCl u omjeru 1:200)
- amonijski pufer pH=10.

a) Postupak za određivanje kalcijeve tvrdoće

U Erlenmeyerovu tikvicu od 250,0 cm³ otpipetira se 20,0 cm³ uzorka vode. Doda se oko 10 cm³ otopine NaOH množinske koncentracije 5 mol dm⁻³, do jako lužnatog, i oko 0,1 g (na vrhu spatule) mureksida. Titrira se sa standardnom otopinom, $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, uz snažno miješanje, do promjene boje iz vinsko crvene u ljubičastu. Pri kraju titracije otopinu EDTA treba dodavati kap po kap uz snažno miješanje između dva dodatka. Utrošak EDTA odgovara sadržaju kalcija u titriranoj otopini.

Reakcija:

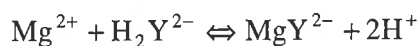
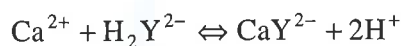


$$\text{broj njemackih stupnjeva} = \frac{m(\text{CaO}) / \text{mg dm}^{-3}}{10}$$

b) Postupak za određivanje ukupne tvrdoće

Otpipetira se 20,0 cm³ uzorka vode u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm³, doda 20 cm³ destilirane vode, 10 cm³ otopine pufera pH 10 i oko 0,1 g (na vrhu spatule) indikatora eriokrom crnila T. Otopinu titrirati sa standardnom otopinom EDTA množinske koncentracije 0,02 mol dm⁻³, do promjene boje ljubičasto-crvene u plavu. Utrošak EDTA odgovara zbroju količine kalcija i magnezija u uzorku.

Reakcije:



$$n(\text{EDTA}) = n(\text{Ca}) + n(\text{Mg})$$

Obzirom da je 56,08 g CaO ekvivalentno s 40,311 g MgO, 10 mg CaO ekvivalentno je s 40,311 / 56,08 = 7,19 mg MgO. Dakle 1 njemački stupanj odgovara 7,19 mg MgO / 1 dm³ vode.

$$\text{broj njemackih stupnjeva} = \frac{m(\text{MgO}) / \text{mg dm}^{-3}}{7,19}$$

ukupna tvrdoća = broj njemačkih stupnjeva iz (a) + broj njemačkih stupnjeva iz (b).

Rezultati se predaju u njemačkim stupnjevima.

Primjeri zadataka za vježbu (KOMPLEKSOMETRIJSKE TITRACIJE)

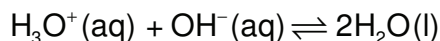
1. U odmjernoj tikvici od $100,00 \text{ cm}^3$ otopljeno je $0,5370 \text{ g NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Alikvotnom dijelu od $15,00 \text{ cm}^3$ dodano je $25,00 \text{ cm}^3$ otopine EDTA množinske koncentracije $0,0108 \text{ mol dm}^{-3}$. Za titraciju suviška EDTA utrošeno je $11,97 \text{ cm}^3$ otopine ZnSO_4 množinske koncentracije $0,01135 \text{ mol dm}^{-3}$. Izračunajte maseni udio (%) Ni u uzorku.
2. Koji volumen (cm^3) otopine EDTA množinske koncentracije $0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$ je potreban za titraciju $25,00 \text{ cm}^3$ otopine dobivene otapanjem $0,8142 \text{ g NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (p.a.) u odmjernoj tikvici od $250,00 \text{ cm}^3$?
3. Kalcij se u ljudskom serumu određuje metodom mikrotitracije. Za titraciju kalcija u $0,100 \text{ cm}^3$ seruma utroši se (pri pH 12) $0,2520 \text{ cm}^3$ EDTA množinske koncentracije $0,0013 \text{ mol dm}^{-3}$. Izračunajte masu kalcija u uzorku seruma izrazivši rezultat u mg Ca/10 cm^3 seruma.
4. Izračunajte množinsku (mol dm^{-3}) i masenu (mg cm^{-3}) koncentraciju otopine EDTA na osnovi sljedećih podataka: $25,00 \text{ cm}^3$ otopine Mg^{2+} koja sadrži $0,60 \text{ g MgSO}_4$ u $500,00 \text{ cm}^3$ otopine troši kod titracije $31,25 \text{ cm}^3$ otopine EDTA. $M_r(\text{EDTA}) = 372,25$
5. U $25,0 \text{ cm}^3$ otopine uzoka koja sadrži olovo doda se $50,0 \text{ cm}^3$ otopine EDTA množinske koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Podesi se pH otopine i suvišak EDTA titrira otopinom magnezijeve soli, $c(\text{Mg}^{2+}) = 0,010 \text{ mol dm}^{-3}$, pri čemu je utrošeno $14,7 \text{ cm}^3$. Izračunajte množinsku koncentraciju olova u uzorku.
6. Izračunajte : a) masu aluminija u otopini iz sljedećih podataka: u otopinu aluminija dodano je $15,00 \text{ cm}^3$ otopine EDTA množinske koncentracije $0,1100 \text{ mol dm}^{-3}$, a za retitraciju suviška EDTA utrošeno je $3,00 \text{ cm}^3$ otopine ZnSO_4 množinske koncentracije $0,1010 \text{ mol dm}^{-3}$.
b) masu magnezija za potpunu reakciju s $1,00 \text{ cm}^3$ otopine EDTA iz a) dijela zadatka.
7. Uzorak 24-satnog urina razrijeđen je do $2,00 \text{ dm}^3$. Nakon podešavanja pH = 10 (dodatkom pufera), alikvot od $10,0 \text{ cm}^3$ titriran je s otopinom EDTA množinske koncentracije $0,003474 \text{ mol dm}^{-3}$ pri čemu je utrošeno $26,81 \text{ cm}^3$ otopine EDTA. U drugom alikvotu od $10,00 \text{ cm}^3$ kalcij je istaložen kao CaC_2O_4 , ponovno otopljen u kiselini i titriran s EDTA pri čemu je utrošeno $11,63 \text{ cm}^3$ EDTA. Uz pretpostavku da su normalne dnevne vrijednosti od 15 do 300 mg magnezija i od 50 do 400 mg kalcija, odredite da li se analizirani uzorak može svrstati u normalne uzorke urina.
8. $10,00 \text{ g}$ dinatrijeve soli etilendiamintetraoctene kiseline otopljeno je u $500,0 \text{ cm}^3$. Otopina je razrijeđena 10 puta i njome su titrirani Ca^{2+} i Mg^{2+} u vodi. Za alikvot od $100,0 \text{ cm}^3$ vode, nakon podešavanja pH na 10,0 utrošeno je $35,00 \text{ cm}^3$ otopine kompleksona III za titraciju oba kationa. U drugom alikvotu od $100,0 \text{ cm}^3$ Ca^{2+} je istaložen s amonijevim oksalatom, a za titraciju Mg^{2+} (nakon odvajanja CaC_2O_4) utrošeno je $10,00 \text{ cm}^3$ kompleksona III. Izračunajte:
a) ukupnu tvrdoću vode
b) magnezijevu tvrdoću
c) kalcijevu tvrdoću.
Rezultate izrazite u njemačkim stupnjevima.

Rješenja: 1) $w(\text{Ni}^{2+}) = 9,76 \%$; 2) $V(\text{EDTA}) = 5,8 \text{ cm}^3$; 3) $m(\text{Cu}) = 1,31 \text{ mg}$;
4) $c(\text{EDTA}) = 7,98 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\gamma(\text{EDTA}) = 2,94 \text{ mg cm}^{-3}$; 5) $c(\text{Pb}^{2+}) = 0,0141 \text{ mol dm}^{-3}$;
6) a) $m(\text{Al}) = 36,37 \text{ mg}$, b) $m(\text{Mg}) = 2,674 \text{ mg}$; 7) $m(\text{Ca}) = 323,85 \text{ mg}$, $m(\text{Mg}) = 255,74 \text{ mg}$; 8) a) dGH = 10,54; b) dGH = 3,01; c) dGH = 7,53.

PRAZNA STRANICA

NEUTRALIZACIJSKE TITRACIJE

Metoda neutralizacije temelji se na reakciji između vodikovih (oksonijevih) i hidroksilnih iona:



Primjenjuje se pri određivanju koncentracije analita koji neposredno ili posredno reagiraju s reagensom uz nastajanje H_3O^+ ili OH^- . Takovih analita je vrlo mnogo te se metodom neutralizacije jednako dobro mogu određivati brojne anorganske i organske tvari. Često neutralizacijskoj titraciji prethodi prikladan kemijski postupak kojim se analit prevodi u kiselinu ili bazu. Jedan od primjera je određivanje dušika Kjeldahlovom metodom kod koje reakciji neutralizacije prethodi prevođenje dušika u amonijak.

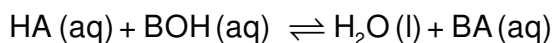
Acidimetrija je metoda volumetrijskog određivanja količine kiselina titriranjem sa standardnim otopinama baza. **Alkalimetrija**—određivanje količine baze titriranjem sa standardnim otopinama kiselina.

Prema gornjoj jednadžbi, otopina bi trebala biti neutralna nakon što su izreagirale ekvivalentne količine kiseline i baze, jer u točki ekvivalencije nema u suvišku ni kiseline ni baze; ioni H^+ i ioni OH^- potječu samo od disocijacije vode i njihove koncentracije su jednake:

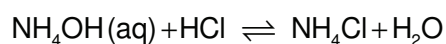
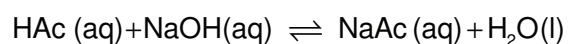
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

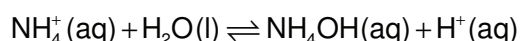
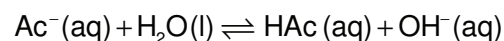
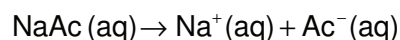
$$\text{pH} = 7$$

Međutim, u točki ekvivalencije nije uvijek pH-vrijednost 7, nego može biti viša ili niža. To je zato što reakcijom kiseline i baze nastaje, osim vode, i sol:



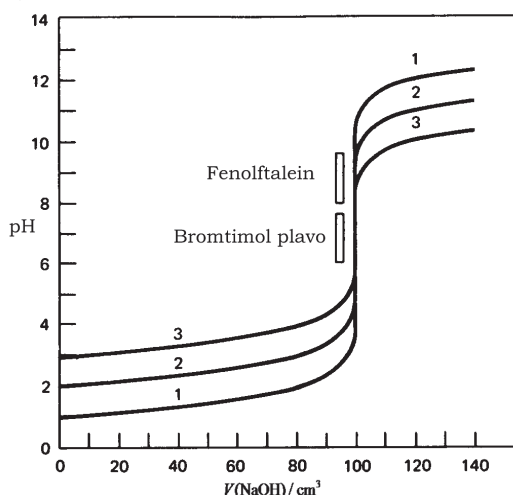
Ako ioni soli ne reagiraju s molekulama vode, kao što je to u slučaju soli jakih kiselina i jakih baza, u točki ekvivalencije je pH-vrijednost 7. Ali ako titracijom nastala sol reagira s vodom (hidrolizira), u točki ekvivalencije nastat će suvišak ili iona H^+ ili iona OH^- pa će se točka ekvivalencije nalaziti ili u slabo kiselom (npr. titracija NH_4OH s HCl) ili u slabo lužnatom području (npr. titracija octene kiseline s NaOH).



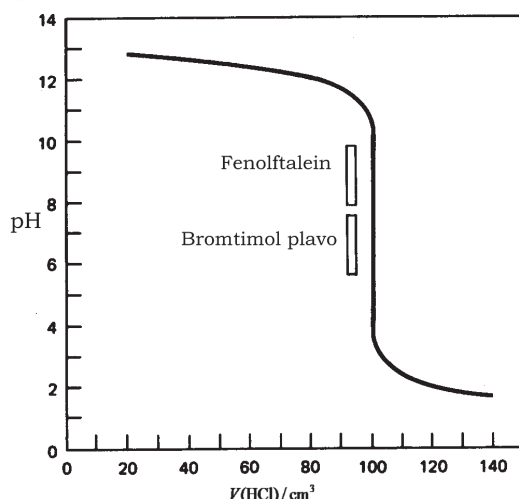


Jake kiseline i jake baze u vodenoj otopini, ako im je koncentracija mala, općenito se uzima da su potpuno disocirane. Jake kiseline su: klorovodična (HCl), dušična (HNO₃), perklorna (HClO₄), sumporna u prvom stupnju disocijacije (H₂SO₄). Jake baze su: natrijev hidroksid (NaOH), kalijev hidroksid (KOH), barijev hidroksid (Ba(OH)₂) i druge alkalijske i zemnoalkalijske baze osim Mg(OH)₂.

A)



B)



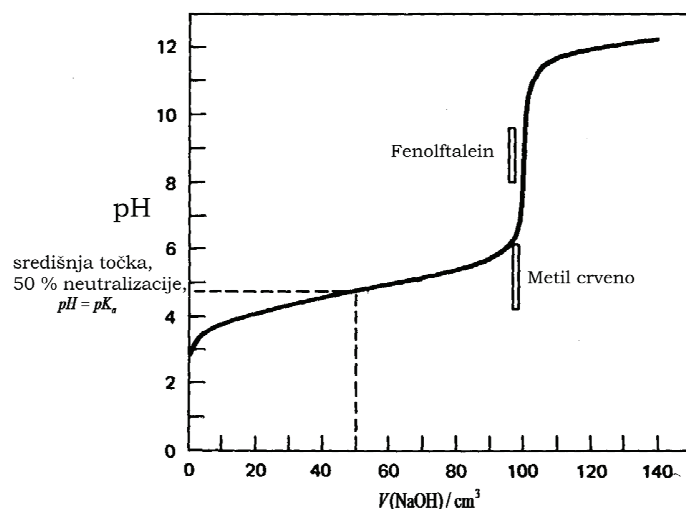
Krivulje kiselo-bazne titracije, ovisnost pH otopine (negativni logaritam ravnotežne koncentracije vodikovih iona) o volumenu otopine reaktanta

(A)

1. titracija 100,00 cm³ otopine HCl množinske koncentracije 1,000 mol dm⁻³ s otopinom NaOH množinske koncentracije 0,1000 mol dm⁻³;
2. titracija 100,00 cm³ otopine HCl ($c = 0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$), s otopinom NaOH ($c = 0,0100 \text{ mol dm}^{-3}$);
3. titracija 100,00 cm³ otopine HCl ($c = 0,0010 \text{ mol dm}^{-3}$) s otopinom HCl ($c = 0,001000 \text{ mol dm}^{-3}$).

(B)

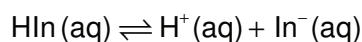
titracija 100,00 cm³ otopine NaOH množinske koncentracije 0,1000 mol dm⁻³ s otopinom HCl množinske koncentracije 0,1000 mol dm⁻³



(C) Titracija 100,00 cm³ otopine CH₃COOH množinske koncentracije 0,1000 mol dm⁻³ s otopinom NaOH množinske koncentracije 0,1000 mol dm⁻³

NEUTRALIZACIJSKI INDIKATORI

Za indiciranje završne točke titracije u reakcijama neutralizacije koriste se indikatori koji mijenjaju svoju boju s promjenom pH otopine (pH-indikatori). Većina pH-indikatora su organski spojevi, koji u otopinama disociraju i djeluju kao slabe kiseline ili slabe baze:



Konstanta disocijacije:
$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Nedisocirana forma HIn i disocijana forma indikatora In⁻ moraju imati različite i kontrastne boje. **Jednobojni indikatori** – jedna forma je obojena a druga bezbojna. **Dvobojni indikatori** – obje forme su obojene. Boja otopine ovisi o omjeru ravnotežnih koncentracija obje forme indikatora:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{In}}}$$

Ljudsko oko ne može razlikovati male promjene boje unutar područja u kojem indikator mijenja boju. Za većinu indikatora oko zamjećuje samo boju forme HIn kada je omjer koncentracija:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \geq 10$$

a samo boju disocirane forme In^- kada je omjer:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \leq \frac{1}{10}$$

Područje vidljive promjene boje indikatora leži stoga u intervalu:

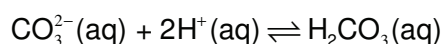
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} \pm 1$$

Zbog toga je prijelazno područje za većinu indikatora oko 2 pH jedinice. Postoji mnogo indikatora s različitim $\text{p}K$ -vrijednostima, a time i različitim područjima promjene boje, tako da je potpuno pokriven čitav interval pH od 0 do 14. Za titracijske sustave s velikim skokom pH u točki ekvivalencije (od 3 do 5 pH-jedinica) nije teško naći pogodan indikator. Međutim, u nekim je titracijama skok pH u točki ekvivalencije vrlo malen i potreban je indikator s područjem promjene boje manjim od 2 pH-jedinice. Tada se upotrebljavaju **miješani indikatori** tj. smjese dvaju indikatora ili indikatora i inertne boje. Komponente takvih smjesa imaju pri određenom pH komplementarne boje, pa je otopina tada bezbojna, odnosno siva.

Vježba 6. PRIPRAVA STANDARDNIH OTOPINA HCl I NaOH**TITRIMETRIJSKO ODREĐIVANJE SMJESE NaOH i Na₂CO₃****A) PRIPRAVA STANDARDNE OTOPINE, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$**

Kao standardna otopina kiseline najčešće se koristi otopina HCl koja je vrlo stabilna i može se upotrijebiti u prisutnosti niza kationa bez bojazni da će doći do taloženja. Klorovodična kiselina je jaka monoprotionska kiselina. U trgovini se nalazi kao koncentrirana otopina HCl, čija koncentracija nije nikada točno poznata zbog hlapljivosti HCl. Stoga se razrijeđenjem poznatog volumena ove koncentrirane kiseline ne može dobiti otopina točno poznate koncentracije, tj. razrijeđene otopine HCl spadaju u grupu sekundarnih standarda.

Primarni standard stalnog i nepromijenjenog kemijskog sastava koji se koristi za određivanje množinske koncentracije kiseline, obično je kemijski čisti bezvodni natrijev karbonat Na₂CO₃. Titracija otopine Na₂CO₃ s HCl, temelji se na reakciji:



$$\Delta n(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{\Delta n(\text{H}^+)}{2}$$

Potrebne reagensije:

- ➔ Natrijev karbonat, Na₂CO₃ p.a. (žaren od 270 °C do 300 °C)
- ➔ Koncentrirana klorovodična kiselina ($\rho = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$, $w(\text{HCl}) = 37 \%$)
- ➔ Otopina metiloranža ($w = 0,1 \%$)

Postupak**a) Priprava otopine klorovodične kiseline približne koncentracije**

9,0 cm³ HCl p.a. ($\rho = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$, $w(\text{HCl}) = 37 \%$) razrijedi se s destiliranom vodom do 1000 cm³ (u odmjernejoj tikvici).

b) Standardiziranje otopine klorovodične kiseline s Na_2CO_3

Odvagne se (na 0,2 mg točno) od 0,5 g do 0,6 g osušenog Na_2CO_3 na taj način, da se prvo važe zatvorena posudica s Na_2CO_3 , zatim odsipa dio sadržaja preko lijevka u odmjernu tikvicu od 100,0 cm^3 . Posudica se oprezno poklopi i ponovno izvaže. Količina odsipanog Na_2CO_3 dobije se iz razlike prve i druge odvage. Kruti Na_2CO_3 na lijevku ispere se destiliranom vodom u odmjernu tikvicu, otopi i nadopuni do oznake. Otopina se promućka, a zatim se pipetira 20,0 cm^3 otopine u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm^3 do 300 cm^3 , razrijedi s oko 20 cm^3 destilirane vode, doda 1 do 2 kapi otopine metiloranža i titrira s kiselinom čija se točna koncentracija određuje. Titrira se do promjene boje indikatora od žute u narančastu. Uobičajeno je da se izvede tri titracije. Množinska koncentracija klorovodične kiseline izračuna se iz srednje vrijednosti triju titracija.

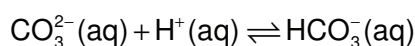
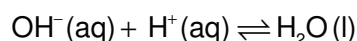
Za kontrolu se ponovi postupak standardiziranja s još jednom odvagom Na_2CO_3 na gore opisani način. Dobivene vrijednosti za koncentraciju ne smiju se razlikovati za više od 1 %.

B) ANALIZA SMJESE NaOH i Na_2CO_3

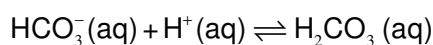
Titracijom sa standardnom otopinom kiseline može se uz uporabu dvaju pogodnih indikatora odrediti količina NaOH i Na_2CO_3 u čistoj smjesi i u smjesi s inernim nečistoćama. Titracijom uz fenolftalein kao indikator neutralizira se sva prisutna natrijeva lužina, a karbonati se prevode u hidrogenkarbonate. Titracijom uz metiloranž neutralizira se sva prisutna lužina i karbonati do CO_2 . Fenolftalein je u neutralnom i slabo kiselom području bezbojan pa se titracija uz metiloranž može nastaviti iza titracije uz fenolftalein iz iste otopine.

U tom slučaju volumen kiseline utrošen uz metiloranž odgovara reakciji prijelaza hidrogenkarbonata u CO_2 .

Titracija uz fenolftalein:



Titracija uz metiloranž ili miješani indikator (metiloranž + indigokarmin):



Potrebne reagencije:

- ➔ Standardna otopina $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$
- ➔ Etanolna otopina fenolftaleina ($w = 0,2 \%$)
- ➔ Vodena otopina metiloranža ($w = 0,1\%$) ili miješani indikator koji je smjesa otopine metiloranža ($w = 0,1\%$) i vodene otopine indigokarmina ($w = 0,25 \%$) u volumnom omjeru 1:1.

Postupak

Otpipetira se $20,0 \text{ cm}^3$ uzorka u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm^3 , doda 5 kapi otopine fenolftaleina i titrira sa standardnom otopinom $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ do prijelaza boje od crvene u bezbojnu. Bezbojnoj otopini doda se 5 kapi miješanog indikatora (metiloranž + indigokarmin) i nastavi se titracija do promjene zelene boje u sivu.

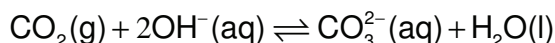
..

Zadatak:

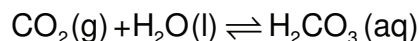
Odredite masu Na_2CO_3 (mg) i masu NaOH (mg) u $50,0 \text{ cm}^3$ otopine uzorka.

C) PRIPRAVA STANDARDNE OTOPINE NAOH

Hidroksidi natrija, kalija i barija reagiraju s CO₂ iz zraka uz nastajanje karbonata:



Voda, koja je u dodiru sa zrakom, sadrži ugljičnu kiselinu. To je posljedica sljedeće ravnoteže:



Destilirana voda često sadrži otopljeni CO₂. Kada se pripravlja standardna otopina baze, vodu treba prokuhati da se ukloni CO₂, a zatim dobro ohladiti prije upotrebe, jer vruće alkalne otopine vrlo brzo apsorbiraju CO₂ iz zraka. Otopina natrijevog hidroksida je "sekundarni standard" te joj je potrebno odrediti točnu koncentraciju. Otopine baza standardiziraju se ili standardnom otopinom kiseline ili nekim primarnim standardnom (najčešće kalijevim hidrogenftalatom). Pohanjuju se u polietilenskim bocama (baze reagiraju sa staklom), dobro zaštićene od dodira sa zrakom.

Potrebne reagensije:

- ➔ NaOH *p.a.* (krutina)
- ➔ Standardna otopina klorovodične kiseline množinske koncentracije 0,1 mol dm⁻³
- ➔ Vodena otopina indikatora, metiloranž (*w* = 0,1 %)

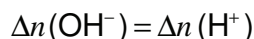
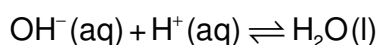
C₁) Priprava otopine NaOH približne koncentracije

Na tehničkoj vagi odvaži se približno 4,5 g NaOH i otopi u prokuhanoj i ohlađenoj destiliranoj vodi te nadopuni na volumen od 1000 cm³. Otopina se čuva dobro zatvorena gumenim čepom.

C₂) Standardiziranje sa standardnom otopinom HCl množinske koncentracije 0,1 mol dm⁻³

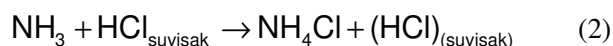
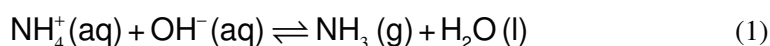
Otpipetira se 20,0 cm³ otopine NaOH u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm³, doda 1 do 2 kapi otopine indikatora metiloranža i titrira sa standardnom otopinom, *c*(HCl) = 0,1 mol dm⁻³, do promjene boje indikatora od žute u narančastu.

Reakcija:



Vježba 7. ODREĐIVANJE DUŠIKA KJELDAHLOVOM METODOM

Kjeldahlova metoda u svojem najjednostavnijem obliku sastoji se u razgradnji uzorka zagrijavanjem s koncentriranom sumpornom kiselinom i prevođenju dušika u amonijev sulfat. Zatim se dodatkom natrijeve lužine oslobodi amonijak (1) i predestilira u otopinu sumporne ili klorovodične kiseline uzete u suvišku (2). Suvišak kiseline odredi se retitracijom sa standardnom otopinom NaOH (3). Pogodan indikator za tu titraciju je metil-crveno (područje promjene boje u intervalu pH 4,2–6,2); u završnoj točki otopina mijenja boju od crvene u žutu.



$$\Delta n(\text{NH}_4^+) = \Delta n(\text{NaOH}) = \Delta n(\text{NH}_3)$$

$$\Delta n(\text{NH}_3) = \Delta n(\text{HCl}) = \Delta n(\text{NH}_4\text{Cl})$$

$$\Delta n(\text{HCl}) = \Delta n(\text{NaOH})$$

Uobičajena Kjeldahlova metoda koja uključuje razgradnju uzoraka s konc. H_2SO_4 uz dodatak katalizatora može se uspješno primijeniti za analizu uzoraka u kojima se dušik nalazi vezan u spojevima kao što su amini, amidi, amionokiseline, bjelančevine i alkaloidi. Ova metoda nije pogodna ako je dušik prisutan u obliku azo-spojeva, derivata hidrazina ili nitrata, nitrita te cijanida. Postoje različite varijante metode, koje se primjenjuju u ovisnosti o tome u kojoj se formi nalazi dušik u analiziranom uzorku. Međutim, nema načina koji bi bio prikladan za određivanje svih kemijskih formi u kojima se dušik može pojavljivati u raznovrsnim uzorcima.

Obzirom na završno određivanje, Kjeldahlova metoda ima također nekoliko varijanti. Određivanje se može završiti titrimetrijski, kiselo-baznom titracijom te kolorimetrijski ili spektrofotometrijski, u destilatu ili neposredno u otopini nakon razgradnje. Najčešće se primjenjuje destilacija amonijaka i kiselo-bazna titracija destilata. U tom slučaju se amonijak predestilira ili u standardnu otopinu jake kiseline (H_2SO_4 ili HCl) ili u otopinu borne kiseline (H_3BO_3).

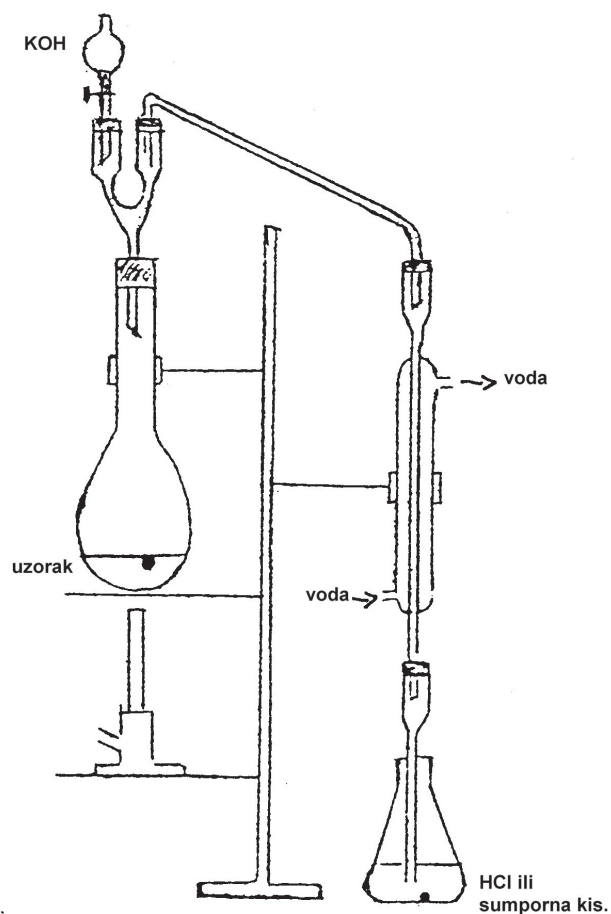
Kjeldahlova metoda primjenjuje se u makro, semimikro i mikro tehnici. Makro postupak se primjenjuje obično za analizu tla s niskim sadržajem organskih tvari, gdje je potrebno uzeti i do 10 g uzorka. Za analizu biološkog materijala i općenito organskih uzoraka s većim sadržajem dušika primjenjuje se najčešće mikro-metoda, jer je brža i pogodna za serijske analize. U tu svrhu konstruirani su mikro-Kjeldahlovi aparati koji omogućuju istovremeno razgradnju većeg broja uzoraka uz odvođenje kiselinskih para, te specijalni sustavi za destilaciju amonijaka pomoću vodene pare, koji ne zahtijevaju rastavljanja aparature u svrhu ispiranja između pojedinih uzoraka u serijskom radu.

Kjeldahlova metoda je podesna i za automatizaciju; postoje aparati tzv. analizatori dušika, koji se temelje na Kjeldahlovoj metodi s kolorimetrijskim određivanjem u završnoj fazi.

Za vježbu u Praktikumu određuje se dušik u otopini amonijevog sulfata makro-metodom.

POSTUPAK

Otopina uzorka prenese se kvantitativno u tikvicu za destilaciju i razrijedi destiliranom vodom do oko 50 cm^3 (shema 1). U Erlenmeyerovu tikvicu, koja služi kao predložak otpipetira se ili doda iz birete $25,0\text{ cm}^3$ standardne otopine klorovodične kiseline množinske koncentracije $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ i 2 do 3 kapi indikatora metil-crveno. Tikvica se postavi tako da kraj nastavka hladila bude uronjen u tekućinu. U tikvicu za destilaciju doda se nekoliko kamenčića za mirnije vrenje i nekoliko kapi fenolftaleina. Zatim se iz lijevka za dokapavanje ispusti u mlazu 25 cm^3 hladne otopine NaOH ($w = 10\%$). Tikvica za destilaciju se zagrije do vrenja i nastavi se s blagim zagrijavanjem tako da tekućina lagano ključa. Destilacija se provodi dok ne predestilira približno pola otopine. Zatim se Erlenmeyerova tikvica spusti tako da kraj nastavka hladila bude izvan kiseline i tek tada se ukloni plamen ispod tikvice za destilaciju. Stakleni nastavak se skine, ispere s malo destilirane vode i suvišak kiseline u destilatu retitrira se standardnom otopinom NaOH množinske koncentracije $0,1\text{ mol dm}^{-3}$, do prijelaza boje od crvene u žutu.



Shema 1. Aparatura za odedivanje dušika Kjeldahlovom metodom (makro metoda)

Zadatak:

Odrediti masu dušika (mg) u 25 cm³ otopine uzorka.

PRIMJERI ZADATAKA ZA VJEŽBU (ACIDIMETRIJA)

- Izračunajte množinsku koncentraciju sljedećih otopina:
 - HClO_4 ($\rho = 1,68 \text{ g cm}^{-3}$; $w = 71 \%$)
 - NH_4OH ($\rho = 0,952 \text{ g cm}^{-3}$; $w(\text{NH}_3) = 11,49 \%$)
 - H_2SO_4 ($\rho = 8,52 \text{ g cm}^{-3}$, $w(\text{SO}_3) = 10,90 \%$, $M_r(\text{SO}_3) = 80,07$).
- Koncentrirana sumporna kiselina ($w = 98 \%$) ima gustoću $1,83 \text{ g cm}^{-3}$. Koliko cm^3 ove kiseline treba uzeti da se pripravi 2 dm^3 otopine množinske koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$?
- Izračunajte masu HCl i broj mmol u jednom cm^3 otopine klorovodične kiseline ($\rho = 1,12 \text{ g cm}^{-3}$, $w = 23,81 \%$).
- Koliko cm^3 koncentrirane klorovodične kiseline ($w = 37\%$, $\rho = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$) treba razrijediti s vodom, da se pripravi $1,2 \text{ dm}^3$ otopine množinske koncentracije $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$?
- Na koji volumen treba razrijediti 250 cm^3 otopine sumporne kiseline $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 13,0 \text{ mol dm}^{-3}$ da se dobije otopina $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5,00 \text{ mol dm}^{-3}$?
- U kojem volumenu vode treba otopiti $1,60 \text{ g NaOH}$, da se priredi otopina množinske koncentracije $0,0800 \text{ mol dm}^{-3}$?
- Otopina natrijeve lužine množinske koncentracije $2,75 \text{ mol dm}^{-3}$ sadrži 10% NaOH . Koja je gustoća otopine?
- Ako je u $250,0 \text{ cm}^3$ otopine otopljeno a) $4,2035 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ b) $10,2500 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, kolike su množinske koncentracije standardnih otopina?
- Pri standardizaciji otopine klorovodične kiseline s čistim natrijevim karbonatom, $47,26 \text{ cm}^3$ klorovodične kiseline ekvivalentno je s $1,216 \text{ g}$ čistog Na_2CO_3 , uz metiloranž kao indikator. Koja je množinska koncentracija kiseline?
- Koliko grama Na_2CO_3 treba vagnuti da bi se pri titraciji utrošilo $22,00 \text{ cm}^3$ otopine HCl množinske koncentracije $0,1200 \text{ mol dm}^{-3}$?
- $1,00 \text{ cm}^3$ otopine H_2SO_4 neutralizira točno $0,1027 \text{ g}$ čistog bezvodnog Na_2CO_3 . Na koji volumen treba razrijediti $700,0 \text{ cm}^3$ ove kiseline, da otopina ima množinsku koncentraciju $0,125 \text{ mol dm}^{-3}$?
- Kolika je množinska koncentracija otopine natrijeve lužine ako je prilikom titracije $50,0 \text{ cm}^3$ otopine NaOH reagiralo s $45,60 \text{ cm}^3$ otopine klorovodične kiseline $c(\text{HCl}) = 0,0998 \text{ mol dm}^{-3}$?
- Za neutralizaciju $40,25 \text{ cm}^3$ otopine sumporne kiseline, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2551 \text{ mol dm}^{-3}$, potrebno je $25,75 \text{ cm}^3$ natrijeve lužine. Kolika je množinska koncentracija lužine?
- Kolika je množinska koncentracija otopine HCl ako $20,00 \text{ cm}^3$ ove otopine neutralizira NH_3 koji se oslobađa iz $4,0 \text{ mmol}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$?
- $1,009 \text{ g}$ uzorka amonijeve soli zagrijavano je uz dodatak KOH , a oslobođeni NH_3 uveden je u $50,00 \text{ cm}^3$ otopine HCl , množinske koncentracije $0,5217 \text{ mol dm}^{-3}$. Pri retitraciji suviška kiseline utrošeno je $1,40 \text{ cm}^3$ otopine $c(\text{NaOH}) = 0,5272 \text{ mol dm}^{-3}$. Izračunajte maseni udio dušika u uzorku amonijeve soli.

16. Tri milimola uree, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ obrađeno je s koncentriranom otopinom H_2SO_4 , pri čemu je dušik preveden u NH_4HSO_4 . Nakon dodatka suviška NaOH oslobođeni NH_3 uveden je u $25,00 \text{ cm}^3$ H_2SO_4 množinske koncentracije $0,5200 \text{ mol dm}^{-3}$. Koliko cm^3 otopine NaOH ($1,000 \text{ cm}^3 \text{ NaOH} \approx 0,01640 \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) je potrebno za neutralizaciju suviška kiseline?
17. Uzorak Na_2CO_3 koji sadrži i NaOH ima masu $1,179$ grama. Titracija je provedena u hladnom s HCl , $c = 0,300 \text{ mol dm}^{-3}$ uz fenolftalein kao indikator. Boja indikatora izgubila se nakon dodatka $48,16 \text{ cm}^3$ kiseline. Nakon toga dodan je metiloranž i za potpunu neutralizaciju trebalo je još $24,08 \text{ cm}^3$ otopine kiseline. Izračunajte masene udjele Na_2CO_3 i NaOH u uzorku.
18. Analizom smjese koja se sastoji od NaOH , Na_2CO_3 i inertnih nečistoća dobiveni su sljedeći rezultati: $10,00 \text{ g}$ analiziranog uzorka otopljeno je i otopina dopunjena do $250,00 \text{ cm}^3$. Titrirana su i dva odvojena alikvota od $25,00 \text{ cm}^3$. S jednim alikvotom, u hladnoj otopini uz fenolftalein za završnu točku titracije utrošeno je $44,52 \text{ cm}^3$ otopine HCl množinske koncentracije $0,5000 \text{ mol dm}^{-3}$. Za drugi alikvot utrošeno je $46,53 \text{ cm}^3$ kiseline za završnu točku uz metiloranž. Izračunajte maseni udio navedenih komponenata u originalnom uzorku.

RJEŠENJA: 1 a) $c(\text{HClO}_4) = 11,8 \text{ mol dm}^{-3}$; 1b) $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,18 \text{ mol dm}^{-3}$;

1c) $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 11,6 \text{ mol dm}^{-3}$; 2) $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10,93 \text{ cm}^3$; 3) $m(\text{HCl}) = 0,2667 \text{ g}$;

$n = 7,31 \text{ mmol}$; 4) $V(\text{HCl}) = 7,45 \text{ cm}^3$; 5) $V(\text{otopine}) = 325 \text{ cm}^3$;

6) $V(\text{H}_2\text{O}) = 500,00 \text{ cm}^3$; 7) $\rho(\text{NaOH}) = 1,100 \text{ g cm}^{-3}$;

8a) $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1586 \text{ mol dm}^{-3}$; 8b) $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}) = 0,3252 \text{ mol dm}^{-3}$;

9) $c(\text{HCl}) = 0,4855 \text{ mol dm}^{-3}$; 10) $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1339 \text{ g}$;

11) $V(\text{otopine}) = 90,31 \text{ cm}^3$; 12) $c(\text{NaOH}) = 0,0910 \text{ mol dm}^{-3}$;

13) $c(\text{NaOH}) = 0,7975 \text{ mol dm}^{-3}$; 14) $c(\text{HCl}) = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$; 15) $w(\text{N}) = 35,19 \%$;

16) $V(\text{NaOH}) = 76,87 \text{ cm}^3$; 17) $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 64,95 \%$; $w(\text{NaOH}) = 24,51 \%$;

18) $w(\text{NaOH}) = 85,02 \%$; $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10,65\%$.

PRAZNA STRANICA

REDOKS TITRACIJE

Metode oksidacije i redukcije temelje se na redoks reakcijama u kojima dolazi do prijelaza elektrona između reagirajućih supstancija. Ako je reagens tvar koja djeluje oksidacijski, a određuje se količina reducensa, metoda se naziva *oksidimetrija*. Obratno, ako je reagens tvar koja djeluje redukcijski, metoda se naziva *reduktimetrija*.

Oksidativno sredstvo (oksidans) je tvar koja ima izraženu težnju da primi elektrone, pri čemu oksidira druge tvari, a sama se reducira. Reduktivno sredstvo (reducens) je tvar koja lako otpušta elektrone; reducira druge tvari, a sama se oksidira.

Redoks-sustav se sastoji od oksidiranog i reduciranog oblika tvari, koji su u ravnoteži:



gdje su:

A_{oks} – oksidirani oblik jedinice

A_{red} – reducirani oblik jedinice

n – broj elektrona koji sudjeluje u reakciji

Mjerilo za oksidativnu odnosno reduktivnu jakost redoks-sustava je njegov *standardni* (odnosno formalni) *redukcijski potencijal*. (Vrijednosti standardnog redoks-potencijala, E^0 , za različite sustave nalaze se u tablicama, poredane po veličini). Što je veći standardni potencijal nekog sustava, to je jača oksidacijska moć njegovog oksidiranog, a slabija reduktivna moć njegovog reduciranog oblika.

Nernstovom jednadžbom definiran je potencijal redoks-sustava:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{red}]}{[\text{oks}]} \quad (2)$$

E – redoks-potencijal;

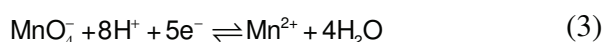
E^0 – standardni redoks-potencijal;

z – broj elektrona;

$[\text{oks}]$ - ravnotežna koncentracija oksidiranog oblika;

$[\text{red}]$ - ravnotežna koncentracija reduciranog oblika.

U mnogim redoks-reakcijama sudjeluju i vodikovi ioni. Primjer je redukcija MnO_4^- iona:



U ovakvim reakcijama veličina redoks-potencijala ovisi i o koncentraciji vodikovih (oksonijevih) iona, pa je za prethodni slučaj Nernstova jednadžba:

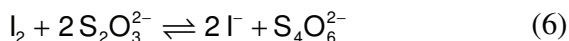
$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} \quad (5)$$

Volumetrijska određivanja koja se temelje na reakcijama dva redoks-sustava, mogu se svrstati u tri grupe:

a) tvari koje se lako oksidiraju titiraju se otopinom jakog oksidansa (ioni MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ili Ce^{4+} u kiselim otopinama te ion MnO_4^- u lužnatim otopinama). Uzorak se prvo mora tako obraditi da određena tvar prije titracije bude kvantitativno u svojem nižem oksidacijskom stanju;

b) tvari koje su jaki oksidansi mogu se odrediti titracijom standardnom otopinom reducensa. Reducensi koji imaju najveću primjenu u takvim određivanjima jesu soli željeza(II) i arsena(III);

c) za određivanje oksidansa često se upotrebljava i indirektna metoda, *jodometrija*. Otopini uzorka doda se suvišak otopine kalijevog jodida, a jod, nastao oksidacijom jodida u reakciji s analitom, titrira se standardnom otopinom natrijevog tiosulfata prema reakciji:



Oksidativna tvar (odnosno oksidirani oblik redoks-sustava) koja ima pozitivniji standardni potencijal može oksidirati tvar s manje pozitivnim (ili negativnijim potencijalom). Što je veća razlika između standardnih reduksijskih potencijala, reakcija će biti potpunija ili kvantitativnija (iako u nekim slučajevima nije poželjna ni prevelika razlika potencijala, jer ona može djelovati tako da istovremeno nastaje nekoliko reakcija, što je neupotrebljivo za analitičke svrhe).

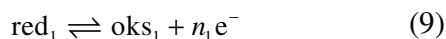
Promjena potencijala tijekom titracije i krivulja titracije

Kod oksidimetrije reducirani oblik nekog redoks-sustava se titrira, tj. oksidira odgovarajućim oksidacijskim sredstvom. Zbog toga tijekom titracije opada koncentracija reduciranog, a raste koncentracija oksidiranog oblika redoks sistema. Prema jednadžbi (2) tijekom titracije raste redoks-potencijal titriranog sustava. Krivulja titracije je grafički prikaz promjene potencijala tijekom titracije. Najveća promjena potencijala je u području točke ekvivalencije gdje dolazi do naglog skoka potencijala.

Za općenitu redoks-reakciju:



u kojoj sudjeluju redoks-sustavi:



Redoks potencijal prije točke ekvivalencije je jednak:

$$E_1 = E_1^0 - \frac{0,059}{n_1} \cdot \lg \frac{[\text{red}_1]}{[\text{oks}_1]} \quad (10)$$

Iza točke ekvivalencije redoks-potencijal je jednak:

$$E_2 = E_2^0 - \frac{0,059}{n_2} \cdot \lg \frac{[\text{red}_2]}{[\text{oks}_2]} \quad (11)$$

Potencijal u točki ekvivalencije:

U točki ekvivalencije potencijali su jednaki:

$$E_1 = E_2 = E_e \quad (12)$$

Ako se lijeva i desna strana u jednadžbi (10) pomnože s n_1 , a u jednadžbi (11) s n_2 , i zatim zbroje, onda je prema (12):

$$(n_1 + n_2)E_e = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0 - 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{red}_1][\text{red}_2]}{[\text{oks}_1][\text{oks}_2]} \quad (13)$$

Kako je nadalje u točki ekvivalencije:

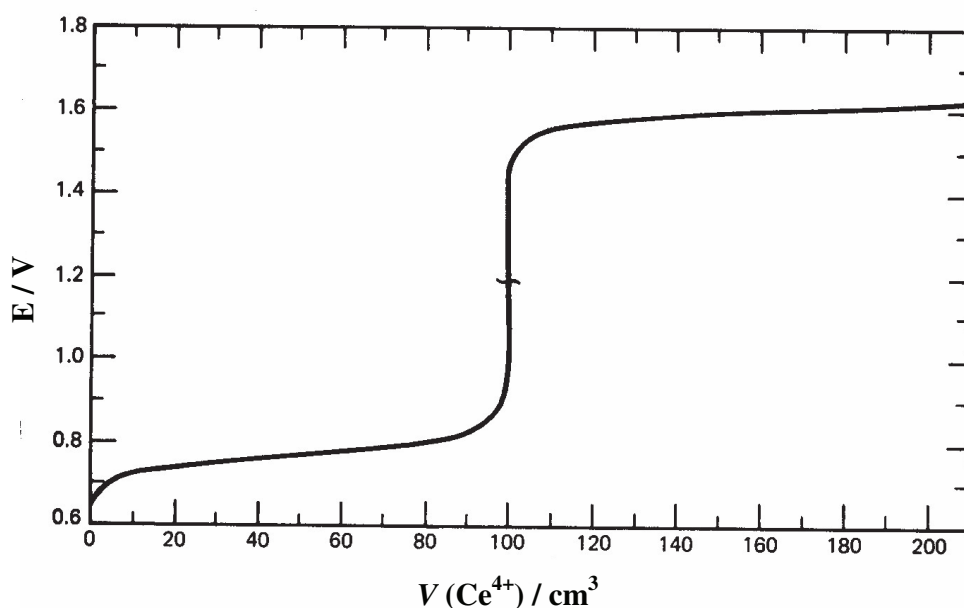
$$[\text{red}_1] = [\text{oks}_2] \quad \text{i} \quad [\text{oks}_1] = [\text{red}_2] \quad (14)$$

redoks-potencijal u točki ekvivalencije jednak je:

$$E_e = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2} \quad (15)$$

Ako u reakciji sudjeluju i vodikovi ioni, tada je potencijal u točki ekvivalencije:

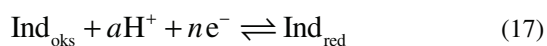
$$E_e = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_1^0}{n_1 + n_2} \pm \frac{0,059}{n_1 + n_2} \cdot \text{pH} \quad (16)$$



**Titracijska krivulja pri reakciji 100 cm³ otopine Fe²⁺ (0,1 mol dm⁻³)
otopinom Ce⁴⁺ (0,1 mol dm⁻³)**

Za *indiciranje završne točke* redoks-titracija upotrebljavaju se uglavnom dva tipa indikatora: *specifični indikatori* i *pravi redoks-indikatori*. Specifični indikatori reagiraju na specifičan način s jednim od sudionika titracijskog procesa mijenjajući boju. Najpoznatiji je škrob, koji se oboji plavo u prisutnosti joda i upotrebljava se kao indikator u titracijskim sustavima u kojima jod nastaje ili se troši.

Pravi redoks-indikatori mijenjaju svoju boju s promjenom potencijala u sustavu. Promjena boje takvih indikatora posljedica je reakcije:



$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ind}}^0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{red}}]}{[\text{Ind}_{\text{oks}}][\text{H}^+]^a} \quad (18)$$

E_{ind} – redoks-potencijal indikatora;

E_{ind}^0 – standardni redoks-potencijal indikatora;

n – broj elektrona;

$[\text{Ind}_{\text{oks}}]$ - ravnotežna koncentracija oksidiranog oblika indikatora;

$[\text{Ind}_{\text{red}}]$ - ravnotežna koncentracija reduciranog oblika indikatora.

Budući da je Ind_{ox} drugačije boje od Ind_{red} , to boja redoks-sustava, tj. indikatora ovisi o odnosu koncentracija $[\text{Ind}_{\text{ox}}] / [\text{Ind}_{\text{red}}]$, a time i o redoks-potencijalu E_{ind} . Interval promjene boje indikatora odgovara promjeni omjera koncentracija $[\text{Ind}_{\text{ox}}] / [\text{Ind}_{\text{red}}]$ između 10 i 1/10, te je prema jednadžbi (18) interval promjene boje redoks-indikatora određen intervalom redoks-potencijala:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{ind}}^0 \pm \frac{0,059}{n} \cdot \text{pH} \quad (19)$$

Najpoznatiji redoks-indikatori jesu difenilamin i njegovi derivati. Za neke redoks-titracije nije potreban indikator, npr. pri titracijama s KMnO_4 , obzirom da je titracijski reagens intenzivno obojen. Prva suvišna kap reagensa nakon točke ekvivalencije vidljivo oboji otopinu.

Vježba 8. ODREĐIVANJE ORGANSKIH SASTOJAKA U VODI

O onečišćenju vode govori se onda kada su u vodi prisutni spojevi nepoželjni prema ljudskoj procjeni. Organski dodaci, bez obzira na to mogu li se registrirati osjetilima ili ne, predstavljaju glavno onečišćenje. To su otpadni produkti ljudske aktivnosti u proizvodnji potrošnji materijala. U takvim mješovitim otpadnim vodama sadržan je velik broj sintetičkih kemijskih spojeva čije je analitičko određivanje povezano s ogromnim poteškoćama. Valja pribrojiti još i međuprodukte i konačne produkte koji nastaju tijekom postupka čišćenja otpadnih voda.

Elementni sastav organskih sastojaka vode čine uglavnom ugljik, vodik, kisik, dušik i fosfor. Zbog poteškoća uvjetovanih strukturnom i funkcionalnom raznolikošću organskih sastojaka vode, pretežno se koriste skupni pokazatelji koji pokazuju ukupni elementni sastav.

Biološka potrošnja kisika (BPK_n) definira se kao "masa otopljenog molekularnog kisika potrebna za katalitičku oksidacijsku razgradnju ili pregrađivanje organskih sastojaka djelovanjem mikroorganizama uz određene uvjete i u određenom vremenu. Indeks *n* označava vrijeme u danima ili satima.

Kemijska potrošnja kisika definira se kao količina oksidacijskog sredstva (KMnO₄ ili K₂Cr₂O₇) preračunata na kisik, koja je potrošena za oksidaciju organskih sastojaka vode uz određene uvjete. Utrošak KMnO₄ se vrlo često određuje kao relativni pokazatelj količine organskih sastojaka u vodi. Postupak određivanja utroška KMnO₄ temelji se na oksidaciji organskih sastojaka u određenoj količini s otopinom KMnO₄ poznate koncentracije pri temperaturi vrenja u vremenu od 10 minuta. KMnO₄ se raspada u kiseloj sredini prema jednadžbi:



Oslobođeni kisik oksidira prisutnu organsku tvar, ali ne potpuno. Zbog toga je ova konvencionalna i vrlo često korištena metoda samo relativno mjerilo za količinu organske tvari otopljene ili suspendirane u vodi.

Ovisno o kvaliteti i količini organske tvari u vodi potroše se ekvivalentne količine KMnO₄, koje se određuju titrimetrijski s natrijevim oksalatom ili oksalnom kiselinom.

Vrijednosti utroška KMnO_4 su najčešće 20 mg dm^{-3} do 30 mg dm^{-3} u površinskim vodama, 3 mg dm^{-3} do 8 mg dm^{-3} u vodama temeljnicama, te 20 mg dm^{-3} do 150 mg dm^{-3} u onečišćenim vodama.

A) PRIPRAVA OTOPINE KMnO_4 , $c(\text{KMnO}_4) \approx 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$

Potrebne reagensije:

⇒ krutina: KMnO_4 p.a.

⇒ krutina: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ p.a.

⇒ otopina H_2SO_4 množinske koncentracije $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$

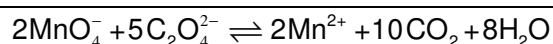
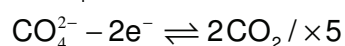
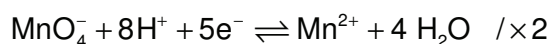
POSTUPAK

Odvagne se $0,34 \text{ g KMnO}_4$ p.a. na tehničkoj vagi i otopi u 1 dm^3 destilirane vode. Otopina se ostavi stajati 7 do 10 dana, a zatim se profiltrira preko staklenog ili azbestnog filtera u čistu tamnu staklenu bocu i dobro začepi staklenim ili polietilenskim čepom (guma, pluto i papir ne smiju doći u dodir s otopinom). Otopina KMnO_4 je primjer sekundarnog standarda.

B) STANDARDIZACIJA OTOPINE KMnO_4 S OTOPINOM $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, množinske koncentracije $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$

Oko $0,067 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, osušenog pri 110°C do konstantne mase, odvagane se na $0,2 \text{ mg}$ točno (analitička vaga). Prvo se važe zatvorena posudica za vaganje u kojoj se nalazi $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Zatim se potrebna masa $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ odsipa, pomoću lijevka, u odmjernu tikvicu od $100,0 \text{ cm}^3$: Posudica za vaganje se ponovno vagne. Razlika u masama posudice za vaganje s uzorkom $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ prije i nakon odsipavanja jednaka je masi $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ u odmjernoj tikvici. Krutina se otopi u oko 40 cm^3 destilirane vode (uz dodatak 1 do 2 kapi otopine koncentrirane H_2SO_4). Otopina se nadopuni destiliranom vodom do oznake. Zatim se otpipetira $20,0 \text{ cm}^3$ ove otopine u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm^3 , doda se 20 cm^3 H_2SO_4 množinske koncentracije $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ zagrije do 80°C i titrira s otopinom KMnO_4 čija se množinska koncentracija određuje. Titracija se provodi do pojave blijedo ružičaste boje koja se zadrži najmanje 30 sekundi.

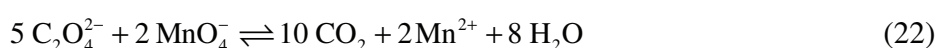
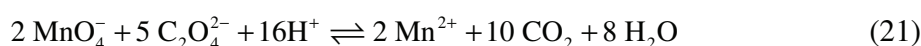
Reakcije:



$$\frac{\Delta n(\text{KMnO}_4)}{-2} = \frac{\Delta n(\text{O})}{5}$$

C) ANALIZA UZORKA VODE

100,0 cm³ uzorka vode (ukoliko je uzorak vode mutan potrebno ga je prethodno profiltrirati) zakiseli se s 15 cm³ sumporne kiseline (volumnog omjera; 1 dio kiseline i 3 dijela vode), zagrijava do vrenja i poslije još 5 minuta. U vrući uzorak doda se 20,0 cm³ otopine kalijeveg permanganata, množinske koncentracije 0,002 mol dm⁻³. Permanganat mora biti dodan u suvišku, pa ako se otopina permanganata obezboji potrebno je dodati još KMnO₄. Smjesa se zagrijava još 10 minuta pri temperaturi ključanja, pri čemu se odvija proces prikazan jednadžbom (20). Intenzitet boje otopine se smanji, ali se ne smije u potpunosti izgubiti, tj. otopina mora biti obojena svijetlo ružičasto od neizreagiranog KMnO₄. Zatim se doda 20,0 cm³ otopine natrijevog oksalata, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$, te dalje zagrijava do potpunog obezbojenja (21). Nakon toga, još vruća otopina titrira se s otopinom KMnO₄ do pojave vidljivo ružičaste boje (22).



$$\frac{\Delta n(\text{KMnO}_4)}{-2} = \frac{\Delta n(\text{O})}{5}$$

$$\frac{\Delta n(\text{KMnO}_4)}{-2} = \frac{\Delta n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5}$$

Zadatak:

Odredite utrošak KMnO₄ za oksidaciju organske tvari prisutne u uzorku vode.

Rezultat izrazite masom (mg) KMnO₄ koja je potrebna za 1 dm³ analizirane vode.

PRIMJERI ZADATAKA ZA VJEŽBU (REDOKS-TITRACIJE)

1. Koliko cm^3 otopine KMnO_4 množinske koncentracije $0,0340 \text{ mol dm}^{-3}$ je potrebno za oksidaciju željeza u $5,20 \text{ g FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Titracija se provodi u prisutnosti sumporne kiseline.
2. Izračunajte množinsku koncentraciju otopine KMnO_4 ako je za redukciju $40,41 \text{ cm}^3$ otopine permanganata potrebno $0,2538 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ čistoće $99,6\%$.
3. Koja je masa KMnO_4 potrebna za potpunu oksidaciju željeza iz $2,40 \text{ g FeSO}_4$?
4. Za titraciju Fe^{2+} iona u otopini pripremljenoj otapanjem $0,2133 \text{ g}$ uzorka rude koja sadrži željezo, utrošeno je $17,20 \text{ cm}^3$ otopine kalijevog permanganata $c(\text{KMnO}_4) = 0,0223 \text{ mol dm}^{-3}$. Izračunajte maseni udio željeza u rudi, izrazivši rezultat u postotku Fe_2O_3 .
5. $0,1914 \text{ g}$ uzorka CaCO_3 otopi se u klorovodičnoj kiselini i kalcij istaloži kao CaC_2O_4 . Talog se otopi u razrijeđenoj otopini sumporne kiseline i titrira s otopinom KMnO_4 množinske koncentracije $0,0200 \text{ mol dm}^{-3}$ pri čemu se utroši $36,50 \text{ cm}^3$. Izračunajte maseni udio (%) CaO u uzorku.
6. Pomiješa se $3,40 \text{ cm}^3$ otopine H_2SO_4 množinske koncentracije $3,000 \text{ mol dm}^{-3}$ i $51,13 \text{ cm}^3$ otopine koja sadrži $80,00 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u 1 dm^3 otopine, te nadopuni vodom do $100,00 \text{ cm}^3$. Tako pripravljena otopina se titrira s otopinom KMnO_4 množinske koncentracije $0,04242 \text{ mol dm}^{-3}$. Izračunajte koliko je za titraciju željeza potrebno:
a) mmol KMnO_4 , b) cm^3 otopine KMnO_4 .
7. Koliko cm^3 otopine kalijevog permanganata, $c(\text{KMnO}_4) = 0,0200 \text{ mol dm}^{-3}$, će se utrošiti za oksidaciju: a) oksalata iz $0,2000 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; b) Fe^{2+} iona iz $0,4000 \text{ g}$ uzorka koji sadrži 50% Fe ?
8. Izračunajte množinsku (mol dm^{-3}) i masenu koncentraciju (mg cm^{-3}) otopine Fe^{2+} ako se za potpunu oksidaciju $50,00 \text{ cm}^3$ otopine Fe^{2+} utroši $35,00 \text{ cm}^3$ otopine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ množinske koncentracije $0,0200 \text{ mol dm}^{-3}$.
9. a) Izračunajte približnu koncentraciju KMnO_4 za otopinu koja u $1200,00 \text{ cm}^3$ sadrži $3,00 \text{ g KMnO}_4$.
b) Koliko grama $\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je potrebno za pripravu $250,00 \text{ cm}^3$ otopine množinske koncentracije $0,2750 \text{ mol dm}^{-3}$?

RJEŠENJA: 1) $V(\text{KMnO}_4) = 77,99 \text{ cm}^3$; 2) $c(\text{KMnO}_4) = 0,01878 \text{ mol dm}^{-3}$;

3) $m(\text{KMnO}_4) = 0,499 \text{ g}$; 4) $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 71,79 \%$; 5) $w(\text{CaO}) = 53,47 \%$;

6a) $n(\text{KMnO}_4) = 2,942 \text{ mmol}$; 6b) $V(\text{KMnO}_4) = 69,35 \text{ cm}^3$; 7a) $V(\text{KMnO}_4) = 9,85 \text{ cm}^3$;

7b) $V(\text{KMnO}_4) = 35,81 \text{ cm}^3$; 8) $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,0840 \text{ mol dm}^{-3}$; $\gamma(\text{Fe}^{2+}) = 4,69 \text{ mg cm}^{-3}$

9a) $c(\text{KMnO}_4) = 0,0158 \text{ mol dm}^{-3}$; 9b) $m(\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 20,46 \text{ g}$.

PRAZNA STRANICA

OSNOVNI PRAKTIKUM ANALITIČKE KEMIJE

SKRIPTA

(Integrirani preddiplomski i diplomski sveučilišni studij Biologija i kemija

(Kemija i biologija); smjer nastavnički)

Kvantitativna kemijska analiza

INSTRUMENTNE METODE

Instrumentnim analizama provode se mjerenja fizičkih osobina neke supstancije radi određivanja njenog kemijskog sastava. Primjenom instrumentnih metoda pri određivanju analita postiže se:

1) ušteda u vremenu – pri rutinskim analizama kada je potrebno provesti veliki broj istovrsnih određivanja. Pri instrumentnim metodama potrebno je standardizirati ili kalibrirati postupke, da bi se odredio odnos između izmjerene vrijednosti fizičkog svojstva i kemijskog sastava ispitivane supstancije. U nekim slučajevima ovaj odnos se može dobiti iz tablica ili literature, u protivnom se mora odrediti eksperimentalno. Međutim, pri rutinskim analizama, vrijeme potrebno za prvobitnu standardizaciju je zanemarljivo malo prema uštedi koja se postiže pri daljnjem izvođenju velikog broja analiza pomoću neke instrumentne metode.

2) izbjegavanje kemijskih odvajanja – neke instrumentne metode po svojoj prirodi su specifične za određene supstancije koje se određuju te nije potrebno provesti prethodne postupke separacije, da bi se uklonili interferencijski efekti.

3) veća točnost pri radu – činjenica da se pri fizičkim mjerenjima održava konstantnom relativna pogreška (a ne apsolutna) omogućuje povećanu preciznost pri određivanju malih količina ispitivanih supstancija (ispod 1%).

4) analize vrlo malih količina uzorka – analitičari često moraju analizirati uzorke koji su im dostupni u vrlo malim količinama. Instrumentne metode mogu se koristiti i za uzoke reda veličine od 10^{-3} g do 10^{-6} g, što nije izvedivo metodama "klasične analitičke kemije".

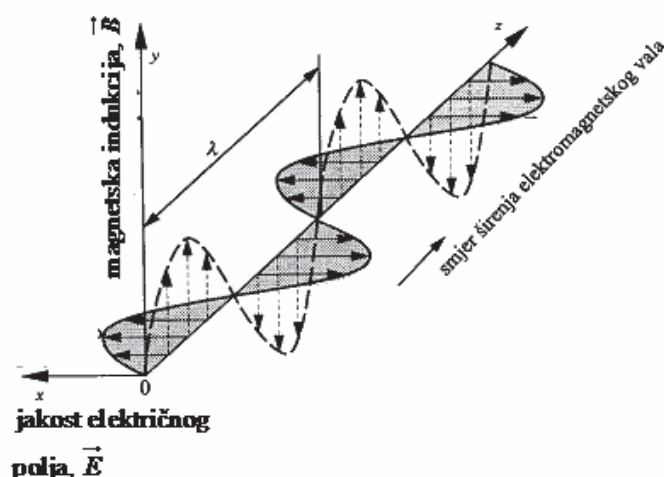
ANALIZE APSORPCIJOM SVJETLOSTI

Boje su posljedica selektivne apsorpcije svjetla. Sunčeva svjetlost i svjetlost mnogih lampi je bijela, a sastoji se od mnogih boja. Objekt obasjan bijelom svjetlošću ne može reflektirati ili propustiti sve boje kojima je obasjan. Atomi i molekule u obasjanom objektu selektivno apsorbiraju upadno svjetlo. Različiti materijali apsorbiraju različitu svjetlost, a ljudsko oko ove razlike opaža kao boje. Način kako objekt reflektira ili propušta svjetlost je funkcija njegova sastava. Stoga svaka relacija između strukture materije i opažene kvantitete može biti osnova metode analize.

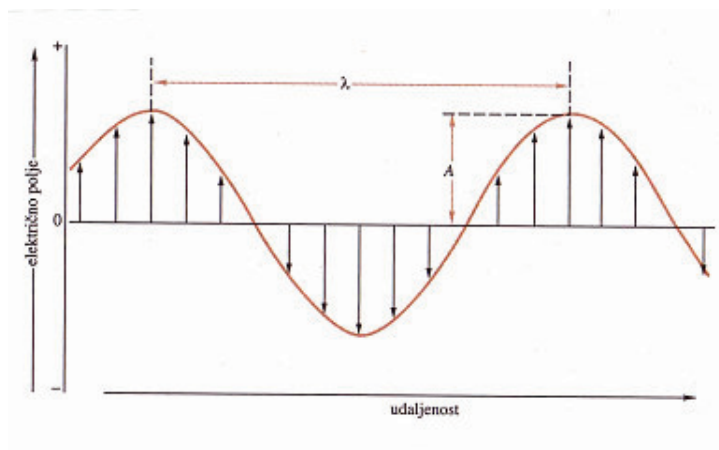
Elektromagnetsko zračenje (EMZ), čiji manji dio čini vidljiva svjetlost, ima dvojnu (dualnu) prirodu, valnu i čestičnu (korpuskularnu). To zapravo znači da se neka svojstva EMZ mogu objasniti isključivo njegovom valnom prirodom, a druga isključivo pretpostavkom da je EMZ sastavljeno od čestica.

Valna priroda svjetlosti

Svjetlost je elektromagnetski val. Prema Maxwelllovoj teoriji elektromagnetski val se sastoji od promjenjivog električnog polja, $\vec{E}$ i magnetskog polja opisanog gustoćom magnetskog toka (magnetskom indukcijom), $\vec{B}$. Oba se polja periodički mijenjaju titrajući u fazi, a po smjeru su uvijek uzajamno okomita. Smjer širenja vala okomit je i na smjer električnog i na smjer magnetskog polja, dakle to je transverzalni val (slika 1).



Slika 1. Promjenljiva polja, električno i magnetsko, u elektromagnetskom valu uzajamno su okomita, a okomita su i na smjer širenja vala



Slika 2. Prikaz snopa monokromatskog zračenja valne duljine (λ) i amplitude (A).

Strelice prikazuju električni vektor zračenja

Amplituda (A) sinusoidnog vala (slika 2) definira se kao duljina električnog vektora u maksimumu vala. Vrijeme potrebno za prolaz uzastopnih maksimuma ili minimuma čvrstom točkom u prostoru naziva se *period* (τ) zračenja. Frekvencija (ν) je broj titraja polja i jednaka je $1/\tau$, a iskazuje se jedinicom hertz ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$). Frekvencija zračenja određena je izvorom i ostaje nepromijenjena bez obzira na sredstvo kojim zračenje prolazi.

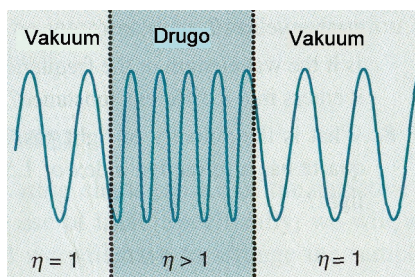
Put koji val prevari za vrijeme jednog perioda naziva se valnom duljinom (λ) i u vakuumu je:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

λ = valna duljina (metri, m)

ν = frekvencija (recipročna sekunda s^{-1} ili herc (Hz))

c = brzina svjetlosti u vakuumu ($3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$)



Slika 3. Brzina svjetlosti opada u mediju drugačijem od vakuuma. Frekvencija ostaje ista, pa se smanjuje valna duljina

Recipročna vrijednost valne duljine naziva se valni broj ($\bar{\nu}$) i to je broj valova određene frekvencije u jedinici duljine puta. Jedinica za valni broj je cm^{-1} :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Valne duljine elektromagnetskog zračenja variraju od nekoliko ångströma do nekoliko metara. Jedinice koje se koriste za valne duljine u UV, VIS i IR području su:

$$\text{\AA} = \text{\AA} \text{ngström} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-4} \mu\text{m}$$

$$\text{nm} = \text{nanometar} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{\AA} = 10^{-3} \mu\text{m}$$

$$\mu\text{m} = \text{mikrometar} = 10^{-6} \text{ m} = 10^4 \text{\AA}$$

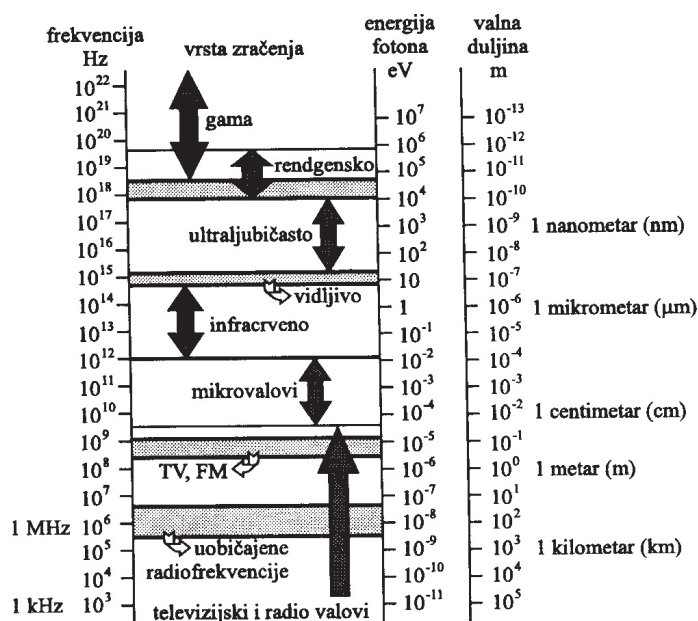
Čestična svojstva

Elektromagnetsko zračenje sastoji se od čestica energije zvanih fotoni (ili kvanti). Foton je čestica elektromagnetskog zračenja mase nula i energije $h\nu$. Energija fotona ovisi o frekvenciji zračenja, a prikazana je jednadžbom:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

E – energija fotona, a h je Planckova konstanta, $6,62 \times 10^{-34}$ J s. Iz ovoga slijedi da zračenje manje valne duljine ima veću frekvenciju i veću energiju.

Spektar je cijeli raspon mogućih valnih duljina i frekvencija elektromagnetskih valova. Prema valnoj duljini i frekvenciji, sveukupni se spektar može okvirno podijeliti u nekoliko područja (slika 4).



Slika 4. Spektar elektromagnetskih valova. Prikazane su frekvencije, valne duljine i energije pripadnih fotona elektromagnetskog zračenja

Ultraljubičasto područje proteže se od oko 10 nm do 380 nm, ali u mnogim analitičkim uporabama je područje od 200 nm do 380 nm i naziva se *blisko (near)ultraljubičasto područje*. Ispod 200 nm ($\lambda < 200$ nm), zrak apsorbira i potrebno je da takvi instrumenti rade u vakuumu, a ovo valno područje naziva se *vakuum-ultraljubičasto područje*. *Vidljivo područje* je vrlo mali dio elektromagnetskog spektra i u području je valnih duljina koje može vidjeti ljudsko oko, gdje zbog djelomične apsorpcije nastaje boja. *Vidljivo*

područje se prostire od bliskog ultraljubičastog (380 nm) do oko 780 nm. *Infracrveno područje* prostire se od oko 0,78 μm (780 nm) do 300 μm , a raspon od 2,5 μm do 15 μm se najčešće koristi za analizu. Raspon od 0,8 μm do 2,5 μm naziva se *blisko infracrveno područje* (NIR), od 2,5 μm do 16 μm je *srednje infracrveno područje* (MID), a raspon većih valnih valnih duljina kao *daleko infracrveno područje* (FIR).

Mjerenja mogu biti u infracrvenom, vidljivom i ultraljubičastom području spektra. Izbor instrumenta ovisi o karakteristikama uzorka, tj. da li sadrži specije koje apsorbiraju u ultraljubičastom, vidljivom ili infracrvenom području. Infracrvena spektroskopija (IR) je općenito manje prikladna za kvantitativna mjerenja i više se koristi za kvalitativnu analizu. Ultraljubičasta (UV) i vidljiva spektrometrija (Vis) imaju značajnu primjenu u kvantitativnoj analizi.

Apsorpcija i zračenje

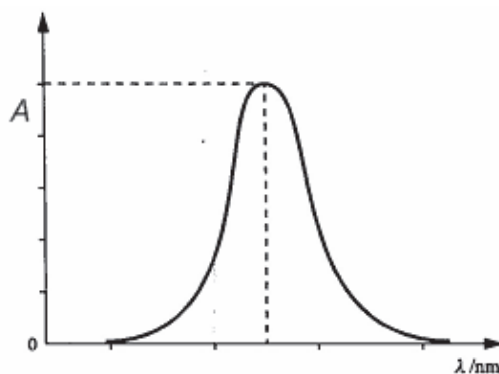
Kvalitativna slika apsorpcije zračenja može se dobiti promatranjem apsorpcije svjetla u vidljivom području. Ljudsko oko «vidi» objekt kao obojeni. Objekt propušta ili reflektira samo dio svjetla u tom području. Kada polikromatsko svjetlo (bijelo svjetlo), koje sadrži cijeli spektar valnih duljina u vidljivom području, prolazi kroz objekt, objekt apsorbira određene energije (korespondirajuće valne duljine), a neapsorbirane energije (korespondirajuće valne duljine) prolaze i vide se kao boja. Ova boja je komplementarna apsorbiranoj boji. U slijedećoj tablici su aproksimativno prikazane boje povezane s različitim valnim duljinama u vidljivom spektru.

valna duljina / nm	apsorbirana boja	propuštena boja (komplementarna)
380 do 450	ljubičasta	žuto – zelena
450 do 495	plava	žuta
495 do 570	zelena	ljubičasta
570 do 590	žuta	plava
590 do 620	narandžasta	zeleno – plava
620 do 750	crvena	plavo – zelena

ELEKTRONSKI SPEKTRI I MOLEKULSKA STRUKTURA

Elektronski prijelazi koji se događaju u vidljivom i ultraljubičastom području spektra nastaju apsorpcijom zračenja specifičnim tipom grupa, veza i funkcionalnih grupa unutar molekule. Valna duljina i intenzitet apsorpcije ovisne su o tipu grupa. Valna duljina apsorpcije je mjera energije za traženi prijelaz. Njen intenzitet je ovisan o mogućnosti prijelaza koji se događaju u interakciji zračenja i elektrona te o polarnosti pobuđenog stanja.

Apsorpcijske grupe u molekuli nazivaju se *kromoforima*. Molekula koja sadrži kromofor naziva se *kromogen*. *Auksokromne* grupe ne mogu same apsorbirati zračenje, ali ako su prisutne u molekuli, mogu izazvati apsorpciju kromofora ili pomak valne duljine apsorpcije kada je vezan na kromoforu.

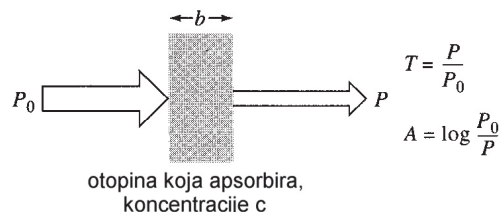


Slika 5. Tipičan apsorpcijski spektar u vidljivom području

Promjene u spektru mogu se klasificirati na sljedeći način: 1) *batokromni pomak* – apsorpcijski maksimum se pomiče prema većim valnim duljinama; 2) *hipsokromni pomak* – apsorpcijski maksimum pomiče se k manjim valnim duljinama; 3) *hiperkromni* – porast apsorpcije odnosno molarne apsorptivnosti; i 4) *hipokromni* – smanjenje apsorpcije odnosno molarne apsorptivnosti.

Odnos količine apsorbirane svjetlosti i koncentracije analita

Frakcija zračenja apsorbirana u otopini analita može se kvantitativno staviti u relaciju s njenom koncentracijom. Količina monokromatskog zračenja apsorbiranog u uzorku je opisana Lambert–Beerovim zakonom. Ovdje je prikazan račun za jednostavnu speciju koja apsorbira. Prolazak paralelnog snopa zračenja kroz sloj otopine debljine b i koncentracije c prikazan je na slici 6.



Slika 6. Prigušivanje snopa zračenja kao rezultat apsorpcije u otopini

Zbog međudjelovanja fotona i čestica koje apsorbiraju smanjuje se početna snaga P_0 do P . Transmitancija, T , otopine definira se kao udio upadnog zračenja koji je prošao kroz otopinu:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Transmitancija se često izražava u postocima (%). Apsorbancija A otopine definira se jednadžbom:

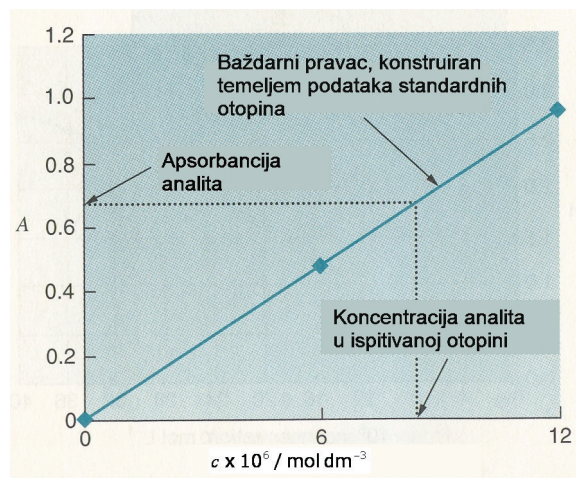
$$A = -\lg T = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{P_0}{P} = abc$$

gdje je A = apsorbancija, b = duljina puta (u jednadžbi se izražava u centimetrima) a c = masena koncentracija (g dm^{-3}). Konstanta a se naziva *apsorptivnost* i ovisna je o valnoj duljini i prirodi materijala koji apsorbira. U apsorpcijskom spektru apsorbancija varira s valnom duljinom i direktno je proporcionalna s a (ako se b i c održavaju konstantnim). Kada se u gornjoj jednadžbi koristi množinska koncentracija (mol dm^{-3} , a b u centimetrima, konstanta proporcionalnosti naziva se molarna apsorptivnost s posebnim simbolom ε . Tada je:

$$A = \varepsilon b c$$

Duljina puta u kivetama koje se rabe ultraljubičastom i vidljivom spektrometru je najčešće 1 cm, ε ima jedinicu $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, dok a ima jedinicu $\text{dm}^3 \text{g}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Beerov zakon vrijedi striktno za monokromatsko zračenje, jer apsorptivnost varira s valnom duljinom.

Iz prethodne jednadžbe vidljivo je da postoji linearna ovisnost apsorbancije o koncentraciji mjenjenog sustava. Graf koji prikazuje ovisnost apsorbancije o koncentraciji naziva se *baždarni dijagram*.



Slika 7. Baždarni dijagram

Anorganski spojevi

Metalni kompleks može apsorbirati ultravijolno ili vidljivo zračenje pri čemu se mogu dogoditi jedan ili više sljedećih prijelaza: 1) pobuda metalnog iona; 2) pobuda liganda; ili 3) prijenos naboja. Pobuda metalnog iona u kompleksu često ima vrlo malu molarnu apsorptivnost (ϵ), u rasponu od 1 do 100, i kao takva nije pogodno za kvantitativnu analizu. Mnogi korišteni ligandi su organski kelatni agensi koji pokazuju apsorpcijska svojstva. Vezanje u kompleks s metalnim ionom je slično protoniranju molekule i mogu se dogoditi promjene u položaju valne duljine maksimuma u apsorpcijskom spektru te promjene intenziteta apsorpcije.

Otapala za spektrometriju

Otapalo upotrijebljeno za pripremu uzorka ne smije apsorbirati u području valnih duljina gdje se provodi mjerenje. U vidljivom području to nije problem, jer je mnogo bezbojnih otapala. Za otapanje anorganskih supstancija koristi se voda, koja se ponekad može koristiti i u ultravioletnom području. Mnoge supstancije mjerene u ultravioletnom području su organski spojevi koji nisu topljivi u vodi pa se u tom slučaju moraju koristiti organska otapala. Problem pronalaska odgovarajućeg otapala je više izražen u infracrvenom području. Izbor transparentnih otapala u IR-području je ograničen.

Vježba 9. ODREĐIVANJE ŽELJEZA

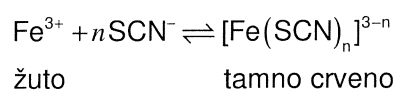
Živim organizmima potreban je, uz ugljik, kisik, vodik, i niz drugih elemenata. Među njima najvažniji su dušik, fosfor, sumpor, natrij, kalij, kalcij, magnezij, željezo, mangan, kobalt, bakar, cink i klor. Svi ovi elementi ulaze u sastav kemijskih spojeva koji se nalaze u živim organizmima. Neki od njih prisutni su u vrlo malim koncentracijama, a ulaze u sastav vitamina i enzima, bez kojih bi život bio nemoguć. *Željezo* je, primjerice, važno za život biljaka i životinja: sastojak je hemoglobina i kloroplasta pa ga mora sadržavati hrana toplokrvnih životinja, kao i zemlja na kojoj rastu biljke. Preparati željeza ubrajaju se u najstarija ljekovita sredstva pri liječenju raznih oblika anemija. Magnezij je bitan sastojak klorofila, nalazi se u svim biljkama, kao i u kostima te krvi i mlijeku životinja. Kobalt je sastojak vitamina B₁₂, čiji manjak uzrokuje stanje tzv. perniciozne anemije. Pomanjkanje je uzrokovano nesposobnošću apsorpiranja vitamina koji se nalazi u hrani. Vitamin B₁₂ jedinstven je po tome što ga ne mogu sintetizirati ni životinje ni biljke, već isključivo mikroorganizmi, posebice anaerobne bakterije.

Nasuprot korisnom djelovanju nekih metala i njihovih spojeva, mnogi od njih su štetni, a pojavljuju se i kao sastojci zagađene atmosfere. Onečišćeni zrak, kao i cijela životna sredina, utječe uvelike na zdravlje ljudi i njihovu radnu sposobnost te uništava floru i faunu.

Zbog svega gore navedenog potrebno je poznavanje osjetljivih metoda za kvantitativno određivanje elemenata u tragovima. Zadatak ove vježbe je određivanje niskih koncentracija željeza u tvarima prirodnog porijekla.

Željezo se često određuje spektrofotometrijski tiocijanatnom metodom. Karakteristike ove metode su visoka osjetljivost, jednostavnost, brzina te dostupnost reagensa.

U reakciji željezovog(III)–iona s tiocijanatom može nastati više kompleksnih vrsta, ovisno o koncentraciji tiocijanata, prema reakciji:



Intenzitet boje kompleksne vrste ovisi o vrsti prisutne kiseline, koncentracijskom omjeru tiocijanata i željeza te vremenu proteklom između priprave uzorka i mjerenja. Uz

relativno veliki suvišak tiocijanata povećava se osjetljivost metode i proširuje optimalno područje kiselosti, a smanjuje se utjecaj iona koji mogu reagirati sa željezovim ionima u otopini. Općenito je zadovoljavajuća koncentracija tiocijanata od $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$. Reakcija se provodi u kiselim otopinama da se spriječi hidroliza željeza. Pri tome je važno da anioni kiseline ne tvore kompleksne vrste s željezovim(III) ionima, pa je stoga pogodna dušična kiselina.

Potrebni reagensi

- Standardna otopina željeza(III), $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
- Otopina KSCN, $c = 10 \text{ mol dm}^{-3}$
- Otopina HNO_3 , $c = 5 \text{ mol dm}^{-3}$
- Deionizirana (d.i.) voda

Priprava otopine kompleksa $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ za baždarni dijagram

U odmjernu tikvicu od $10,00 \text{ cm}^3$ otpipetiraju se određeni volumeni vode, 1 cm^3 dušične kiseline množinske koncentracije 5 mol dm^{-3} , standardne otopine iona željeza(III) tako da konačna koncentracija bude u području od $0,5 \mu\text{g}$ do $6 \mu\text{g Fe}^{\text{III}}$ u cm^3 , $1,2 \text{ cm}^3$ otopine KSCN množinske

koncentracije 5 mol dm^{-3} . Otopina se nadopuni d.i. vodom do oznake i dobro promućka. Baždarni dijagram mora sadržavati najmanje 5 točaka. Snime se apsorpcijski spektri u području od 600 nm do 350 nm te očitaju vrijednosti apsorbanacija svakog standarda prema destiliranoj vodi pri λ_{max} . Ovisnost apsorbanacije o koncentraciji željeza prikaže se grafički.

Br.	$c(\text{Fe}^{\text{III}}) \times 10^5 / \text{mol dm}^{-3}$	$V(\text{H}_2\text{O}) / \text{cm}^3$	$V(\text{HNO}_3) / \text{cm}^3$	$V(\text{Fe}^{\text{III}}) / \text{cm}^3$	$V(\text{KSCN}) / \text{cm}^3$	A
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
uzorak						

Određivanje nepoznate koncentracije

S uzorkom za analizu postupa se jednako kao sa serijom standardnih otopina, tako da se razvijanje boje i mjerenje apsorbanacije provodi pod jednakim radnim uvjetima. Koristeći baždarni dijagram i dobivenu vrijednost apsorbanacije uzorka odredi se udio željeza u uzorku

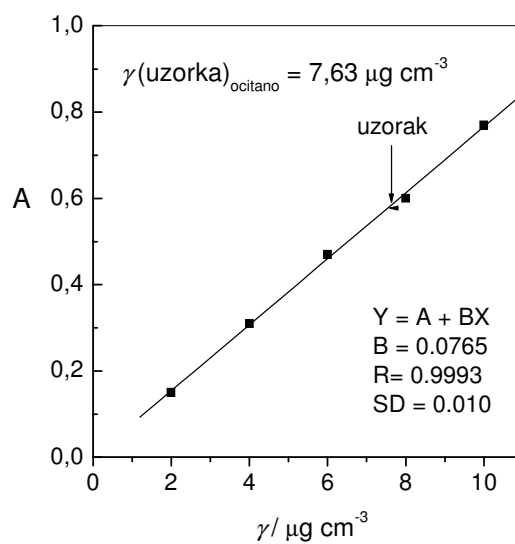
REZULTATI:

Udio željeza izrazite u ppm ($\mu\text{g Fe po 1 g uzorka}$)

ZADACI ZA VJEŽBU (SPEKTROSKOPIJA)

- Izrazite valnu duljinu od 2500 Å u mikrometrima i nanometrima.
Rj: $\lambda = 0,25 \mu\text{m}$; $\lambda = 250 \text{ nm}$
- Prevedite valnu duljinu od 4000 Å u frekvenciju (Hz) i u valni broj (cm^{-1}).
Rj: $\nu = 7,5 \times 10^{15} \text{ Hz}$; $\bar{\nu} = 25000 \text{ cm}^{-1}$
- Najviše korišteno područje valnih duljina za infracrvenu analizu je od 2 μm do 15 μm . Prevedite to područje u nm i valne brojeve.
Rj: $2000 < \lambda/\text{nm} < 15000 \text{ nm}$; $666 \text{ cm}^{-1} > \bar{\nu} < 5000 \text{ cm}^{-1}$
- Otopina uzorka mjerena je spektrofotometrijski u ćeliji širine 1 cm. Količina propuštenog zračenja bila je 80 % pri određenoj valnoj duljini. Ako je apsorptivnost ove supstancije $2,0 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ koja je koncentracija otopine uzorka?
Rj: $\gamma = 0,0485 \text{ g dm}^{-3}$
- Otopina koja sadrži 1,00 mg željezovih iona, u obliku tiocijanatnog kompleksa, u 100 cm^3 propušta 70 % incidentnog zračenja u odnosu na odgovarajuću slijepu probu. a) Koja je apsorbancija otopine pri toj valnoj duljini? b) Kolika je propusnost za otopinu željeza čija je koncentracija četiri puta veća?
Rj: a) $A = 0,155$; b) $T = 0,240$
- Titanijski reagira s vodikovim peroksidom u sumporno kiselj otopini, množinske koncentracije 1 mol dm^{-3} pri čemu nastaje intenzivno žuto obojena kompleksna vrsta. Izračunajte: a) apsorbanciju otopine titanija, $c(\text{Ti}^{\text{IV}}) = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, koja apsorbira 31,5 % elektromagnetskog zračenja pri 415 nm, u kiveti širine 1 cm. b) transmitanciju i postotak apsorpcije titanijske otopine koncentracije $6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$?
Rj: a) $A = 0,164$; b) $T = 0,322$ (apsorpcija = 67,8 %)
- Amin, RNH_2 , reagira s pikrinskom kiselinom pri čemu nastaje amin-pikrat koji apsorbira pri 359 nm ($\epsilon = 1,25 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). 1,155 mg uzorka amina otopljeno je u vodi i razrijeđeno do $100,0 \text{ cm}^3$. Koja je relativna molekulska masa amina ako ova otopina ima apsorbanciju 0,454 pri 359 nm mjereno u ćeliji od 1 cm?
Rj: $M_r = 318$
- Otopina DNA, $w = 20 \text{ ppm}$ (nepoznate molarne mase) izolirane iz *E. coli* ima apsorbanciju 0,80 mjerenu u kiveti širine 2 cm. Izračunajte apsorptivnost otopine
Rj.: $a = 20 \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- Apsorpcijski spektar vodene otopine nekog obojenog spoja ima maksimum pri 525 nm i molarnu apsorptivnost pri toj valnoj duljini $\epsilon = 3200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Izračunajte apsorbanciju otopine množinske koncentracije $3,40 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, ako se mjerenje provodi u kiveti širine 3 cm.
Rj.: $A = 3,26$
- Izračunajte udio olova u zraku (ppm) iz sljedećih analitičkih podataka: preko filtra je propušteno 1000 m^3 zraka (gustoća zraka je $1,2 \text{ kg m}^{-3}$). Sadržaj na filtru je otopljen u 10 %-tnoj HNO_3 i otopina je razrijeđena do 100 cm^3 u odmjernoj tikvici. Također je pripravljena serija standardnih otopina u 10 %-tnoj HNO_3 . Analizom otopina metodom atomske apsorpcijske spektroskopije dobiveni su sljedeći podaci:

$\gamma / \mu\text{g cm}^{-3}$	Apsorbancija
2,00	0,15
4,00	0,31
6,00	0,47
8,00	0,60
10,00	0,77
uzorak	0,58



$$\text{Rj: } w(\text{Pb}) = 6,31 \times 10^{-4} \text{ ppm}$$