

Dr BRANISLAVA STANKOVIĆ
dr JELENA JORGOVIĆ-KREMZER
SOKA DRAKULIĆ-ĐINĐIĆ

ANALITIČKA HEMIJA

ZA II RAZRED
MEDICINSKE ŠKOLE

(OBRAZOVNI PROFILI:
LABORATORIJSKI TEHNIČAR,
FARMACEUTSKI TEHNIČAR)



ZAVOD ZA UDŽBENIKE
BEOGRAD

Recenzenti

dr MILORAD DUGANDŽIĆ, profesor
Farmaceutskog fakulteta u Beogradu
AČIM DRAGUTINOVIĆ, profesor
Medicinske škole „Mika Mitrović“ u Šapcu

Poglavlja 1, 2, 3, 6 i 7 napisale su

dr BRANISLAVA STANKOVIĆ i dr JELENA JORGOVIĆ-KREMZER

Poglavlja 4 i 5 napisala je SOKA DRAKULIĆ-ĐINĐIĆ

Urednik

mr NIKOLA STOJANAC

Odgovorni urednik

TATJANA KOSTIĆ

Za izdavača

dr MILOLJUB ALBIJANIĆ, direktor i glavni urednik

Prosvetni savet Republike Srbije odobrio je ovaj udžbenik za izdavanje i upotrebu u II razredu medicinske škole (za obrazovne profile: laboratorijski tehničar, farmaceutski tehničar i farmaceutski operater) svojim rešenjem PS broj 650-211/88 od 24. februara 1988. godine.

CIP – Каталогизација у публикацији
Библиотека Матице српске, Нови Сад

37.016 : 543(075.3)

СТАНКОВИЋ, Бранислав

Analitička hemija : za II razred medicinske škole :
(obrazovni profili: laboratorijski tehničar, farmaceutski
tehničar) / Branislava Stanković, Jelena Jorgović-Kremzer,
Soka Drakulić-Đinđić. – 12. izd. – Beograd : Zavod za
udžbenike, 2012 (Subotica : Minerva). – 184 str. : ilustr. ;
24 cm.

Tiraž 1.200. – Bibliografija.

ISBN 978-86-17-17763-6

1. Јорговић-Кремзер, Јелена [аутор] 2. Дракулић-Ђинђић,
Сока [аутор]. – I. Кремзер, Јелена Јорговић- в.
Јорговић-Кремзер, Јелена. – II. Ђинђић, Сока Дракулић- в.
Дракулић-Ђинђић, Сока

COBISS.SR-ID 269746951

ISBN 978-86-17-17763-6

© Zavod za udžbenike, Beograd (1988-2012)

Ovo delo se ne sme umnožavati, fotokopirati i na bilo koji drugi način reprodukovati,
ni u celini ni u delovima, bez pismenog odobrenja izdavača.

S a d r Ź a j

P R V I D E O	
Uvod	6
1. TEORIJSKE OSNOVE ANALITIČKE HEMIJE	8
1.1. Disperzni sistemi	8
1.1.1. Pravi rastvori	10
1.1.2. Koloidni rastvori	11
1.2. Primena hemijske kinetike na rastvore elektrolita	19
1.2.1. Jonizacija slabih elektrolita	19
1.2.2. Konstanta jonizacije	22
1.2.3. Suzbijanje jonizacije slabih elektrolita	23
1.2.4. Jonizacija vode i jonski proizvod vode	24
1.2.5. Vodonični eksponent pH	26
1.2.6. Indikatori	27
1.3. Puferi ili regulatorske smese	30
1.3.1. Izračunavanje pH vrednosti u pufernom rastvoru	31
1.4. Hidroliza	33
1.4.1. Suzbijanje hidrolize	38
1.5. Proizvod rastvorljivosti	38
1.5.1. Obrazovanje taloga	40
1.5.2. Rastvaranje taloga	42
1.6. Kompleksna jedinjenja	43
1.6.1. Uloga kompleksa pri rastvaranju taloga	46
2. KVALITATIVNA HEMIJSKA ANALIZA ...	47
2.1. Zadatak kvalitativne analize	47
2.2. Podela kvalitativne analize	47
2.3. Hemijske reakcije	48
2.3.1. Karakteristične reakcije	49
2.3.2. Uslovi hemijske reakcije	49
2.3.3. Osetljivost hemijske reakcije	50
2.4. Princip podele katjona na analitičke grupe	50
2.4.1. Grupni reagensi za analitičke grupe katjona	50
2.5. Princip podele anjona na analitičke grupe	51
2.5.1. Prethodna ispitivanja anjona	52
2.6. Osnovni princip hromatografije	53
3. KVANTITATIVNA HEMIJSKA ANALIZA ..	57
3.1. Zadatak i značaj kvantitativne analize	57
3.2. Podela metoda kvantitativne analize	57
3.3. Gravimetrija	58
3.3.1. Princip gravimetrijske metode	58
3.3.2. Operacije u gravimetrijskoj analizi ..	58
3.3.3. Izračunavanje rezultata	60
3.3.4. Primeri gravimetrijskih određivanja	61
3.4. Volumetrija	63
3.4.1. Opšti principi i podela volumetrije ..	63
3.4.2. Standardni rastvori	64
3.4.3. Završna tačka titracije	66
3.4.4. Izračunavanje rezultata u volumetriji	66
3.4.5. Metoda neutralizacije	70
3.4.5.1. Standardni rastvori u metodi neutralizacije	71
3.4.5.2. Određivanje završne tačke titracije i izbor indikatora ...	71
3.4.5.3. Titracija jake kiseline jakom bazom	73
3.4.5.4. Titracija slabe kiseline jakom bazom	76
3.4.5.5. Titracija polibaznih kiselina	77
3.4.6. Taložna metoda – precipitacija	78
3.4.6.1. Standardni rastvori i određivanje završne tačke titracije	78
3.4.7. Kompleksometrija	78
3.4.7.1. Standardni rastvori u kompleksometriji	80
3.4.7.2. Metalni indikatori	81
3.4.7.3. Direktna i indirektna titracija	81
3.4.8. Metoda oksidoredukcije – oksidimetrija	82
3.4.8.1. Oksidoredukcioni potencijal	83
3.4.8.2. Permanganometrija	84
3.4.8.3. Jodimetrija i jodometrija ...	85
3.4.9. Instrumentalne metode u kvantitativnoj analizi	86
D R U G I D E O – P R A K T I K U M	
4. ANALITIČKA LABORATORIJA	88
4.1. Rad u analitičkoj laboratoriji	88
4.2. Laboratorijsko posude	89
4.3. Laboratorijski pribor	92
4.4. Aparati	94
4.5. Reagensi	94

5. IZVOĐENJE KVALITATIVNE

ANALIZE	96
5.1. Analitičke grupe katjona	96
5.1.1. Prva analitička grupa katjona	96
5.1.1.1. Srebro (Argentum): Ag	96
5.1.1.2. Olovo (Plumbum): Pb	97
5.1.1.3. Odvajanje katjona prve grupe iz smeše soli	98
5.1.2. Druga analitička grupa katjona	99
5.1.2.1. Živa (Hydrargyrum): Hg	100
5.1.2.2. Bizmut (Bismuthum): Bi	101
5.1.2.3. Bakar (Cuprum): Cu	101
5.1.2.4. Arsen (Arsenum): As	102
5.1.3. Treća analitička grupa katjona	104
5.1.3.1. Aluminijum (Aluminium): Al	104
5.1.3.2. Cink (Zincum): Zn	105
5.1.3.3. Gvožđe (Ferrum): Fe	106
5.1.4. Četvrta analitička grupa katjona	107
5.1.4.1. Kalcijum (Calcium): Ca	107
5.1.4.2. Barijum (Barium): Ba	108
5.1.5. Peta analitička grupa katjona	109
5.1.5.1. Kalijum (Kalium): K	109
5.1.5.2. Natrijum (Natrium): Na	110
5.1.5.3. Amonijum(I)-jon: NH_4^+	110
5.1.5.4. Magnezijum (Magnesium): Mg	111
5.2. Analitičke grupe anjona	112
5.2.1. Prva analitička grupa anjona	112
5.2.1.1. Hlorid-jon, Cl^-	112
5.2.1.2. Bromid-jon, Br^-	113
5.2.1.3. Jodid-jon, I^-	113
5.2.2. Druga analitička grupa anjona	113
5.2.2.1. Nitrit-jon, NO_2^-	114
5.2.2.2. Acetat-jon, CH_3COO^-	114
5.2.2.3. Sulfid-jon, S^{2-}	115
5.2.3. Treća analitička grupa anjona	115
5.2.3.1. Karbonat-jon, CO_3^{2-}	116
5.2.3.2. Oksalat-jon, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	116
5.2.3.3. Tartarat-jon, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	117
5.2.3.4. Borat-jon, BO_3^{3-}	117
5.2.3.5. Sulfit-jon, SO_3^{2-}	118
5.2.4. Četvrta analitička grupa anjona	119
5.2.4.1. Fosfat-jon, PO_4^{3-}	119
5.2.4.2. Tiosulfat-jon, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	119
5.2.5. Peta analitička grupa anjona	120
5.2.5.1. Nitrat-jon, NO_3^-	120
5.2.6. Šesta analitička grupa anjona	121
5.2.6.1. Sulfatni-jon, SO_4^{2-}	121
5.3. Primeri za izvođenje samostalne analize ako je data samo jedna so	122

6. IZVOĐENJE KVANTITATIVNE

ANALIZE	124
6.1. Vaga i merenje	125
6.1.1. Analitička vaga	125
6.1.2. Analitički tegovi	126
6.1.3. Merenje analitičkom vagom	127
6.2. Uputstva za rukovanje odmernim sudovima	130
6.3. Izvođenje gravimetrijske analize	134
6.3.1. Upoznavanje gravimetrijskih operacija	134

6.3.2. Primeri gravimetrijskih određivanja	140
6.3.2.1. Određivanje gvožđa	140
6.3.2.2. Određivanje sulfatne kiseline	142
6.3.2.3. Određivanje hlorida	143
6.3.2.4. Određivanje kristalne vode u barijum-hloridu	144
6.4. Izvođenje volumetrijske analize	146
6.4.1. Upoznavanje tehnike titracije	146
6.4.2. Metoda neutralizacije	147
6.4.2.1. Pripremanje standardnih rastvora u metodi neutralizacije	147
6.4.2.2. Određivanje natrijum-hidroksida	152
6.4.2.3. Određivanje sulfatne kiseline	152
6.4.2.4. Određivanje sirćetne kiseline	153
6.4.3. Metoda precipitacije	154
6.4.3.1. Pripremanje standardnih rastvora u argentometriji ..	154
6.4.3.2. Određivanje natrijum-hlorida po Moru ..	155
6.4.4. Metoda kompleksometrije	156
6.4.4.1. Pripremanje standardnih rastvora u kompleksometriji	156
6.4.4.2. Određivanje bizmuta	157
6.4.4.3. Određivanje kalcijuma	157
6.4.5. Metoda oksidoredukcije	158
6.4.5.1. Pripremanje standardnih rastvora u permanganometriji	159
6.4.5.2. Određivanje gvožđa	161
6.4.5.3. Pripremanje standardnih rastvora u jodometriji i jodimetriji	161
6.4.5.4. Određivanje natrijum-arsenita	164

7. ZADACI

7.1. Zadaci iz gravimetrije	166
7.2. Zadaci iz volumetrije	171

PRILOZI

Tabela atomskih masa	177
Tabela – Konstante jonizacije nekih kiselina i baza na 25°C	178
Tabela – Vrednosti proizvoda rastvorljivosti za neke teško rastvorljive elektrolite	179
Tabela – Gustina rastvora nekih kiselina i amonijum-hidroksida na 20°C	180
Tabela – Standardni redoks-potencijali nekih sistema na 25°C	181
Tabela – Periodni sistem elemenata D. I. Mendeljejeva	182
Ukazivanje prve pomoći u hemijskoj laboratoriji	184
Literatura	187

PRVI DEO

Uvod

ANALIZE

5.1. Analitika

5.1.1. Uvod

U današnjem razvitku i nauke, posebno hemije, i industrije analitička hemija je jedna od najvažnijih naučnih disciplina.

Analitička hemija je nauka koja usavršava i utvrđuje pravilnu primenu raznih metoda za izučavanje sastava materije.

Materija koju čovek koristi i koja ga okružuje može da bude složena (jedinjenja i smese) ili prosta (elementi). Svaka supstancija ima svoje karakteristične osobine po kojima se razlikuje i na osnovu kojih može da se izdvoji od drugih ili, kako se to u hemiji kaže, po kojima se može izvršiti njena hemijska analiza.

Reč analysis – analiza – grčkog je porekla i znači razlaganje celine na sastavne delove. Analitička hemija je, prema tome, nauka koja se bavi hemijskom analizom.

Hemijskom analizom nekog jedinjenja ili smese prvo se dokazuje iz čega se sastoji nepoznata supstancija, a zatim se određuje odnos u kome su u njoj zastupljene pojedine komponente. Na osnovu toga analitička hemija se deli na *kvalitativnu* i *kvantitativnu* hemijsku analizu. Čime se koja od njih bavi može se zaključiti iz samog naziva. Kvalitativnom hemijskom analizom se dokazuje vrsta sastojaka – šta je prisutno, a kvantitativnom se određuje njihova količina – koliko je čega prisutno.

Kvalitativna analiza treba uvek da prethodi kvantitativnoj. Kvalitativan sastav supstancije je naročito značajan za odabiranje pogodne kvantitativne metode.

Metode, kako kvalitativne tako i kvantitativne, analize mogu da budu *hemijske*, *fizičko-hemijske* i *fizičke*.

Za hemijsku analizu ne uzima se celokupna količina supstancije koja se ispituje već samo jedan njen mali deo. Na primer, za ispitivanje čistoće jedne šarže acisala uzima se, na određeni način, samo mali deo. Taj deo koji je uzet od celokupne količine naziva se *uzorak*. On mora da ima potpuno isti sastav kao i supstancija čiji je deo.

Prema količini materije koja se uzima za kvalitativnu, odnosno kvantitativnu analizu, razlikuju se makro-, semimikro- i mikroanaliza.

Analitička hemija čini neraskidivu vezu između teoretskih i praktičnih znanja. Za uspešnu analizu potrebno je kako dobro poznavanje principa analitičke hemije, tako i prethodno znanje iz opšte i neorganske hemije. Za razumevanje analitičke hemije potrebno je poznavanje niza hemijskih i fizičkih zakona, zatim osobina rastvora, teorije jonizacije, hidrolize, proizvoda rastvorljivosti, stvaranja kompleksa i drugo. Nijedna šema ni uputstvo za hemijsku analizu ne vredi mnogo ako analitičar ne izvodi svaku operaciju sa razumevanjem.

Pored teoretskog znanja, za izvođenje hemijske analize potrebna je velika spretnost, urednost, dobra uvežbanost i strpljenje analitičara. Ovo se postiže samo sistematskim i istrajnim radom.

ZNAČAJ ANALITIČKE HEMIJE

Prvobitna hemija je u principu bila analitičke prirode. Analitička hemija čini osnovu na kojoj se izgrađuje znanje hemičara i njegovo dalje usavršavanje u drugim oblastima hemije. Ona pruža mogućnost za lakše i brže razumevanje raznih disciplina u kasnijim studijama (biohemija, bromatologija, fiziologija, farmakodinamika i druge).

Analitička hemija pruža dragocenu pomoć u naučnoistraživačkom radu. Istraživači moraju da koriste analitičke rezultate u svome radu ne samo u hemiji već i u drugim naukama, biološkim i fizičkim.

Značaj analitičke hemije u medicini i farmaciji takođe je veliki. Lekari često ne mogu da postave dijagnozu bez rezultata koje im pružaju biohemijske laboratorije.

Teško je da se proceni uloga analitičke hemije u modernoj industriji. Svaki proizvod u početku i u toku procesa, kao i na kraju proizvodnje, predmet je analitičkog ispitivanja.

Kontrola kvaliteta vode koju pijemo, hrane koju jedemo, lekova kojima se lečimo, odeće koju nosimo ne može se zamisliti bez analitičke hemije.

U zaštiti životne sredine i u opštenarodnoj odbrani analitička hemija ima, takođe, izuzetno veliki značaj.

Na kraju, za svaki rad je potrebna tačnost i urednost, a za rad u hemijskoj laboratoriji, radi dobijanja pouzdanih analitičkih rezultata, ovo je od posebne važnosti.

1. Teorijske osnove analitičke hemije

1.1. DISPERZNI SISTEMI

Većina reakcija u hemijskim analizama izvodi se u rastvorima. Rastvori su disperzni sistemi u kojima je rastvorena supstancija, koja se naziva disperzna faza, više ili manje usitnjena i kao takva dispergovana u rastvaraču koji se naziva disperzno sredstvo.

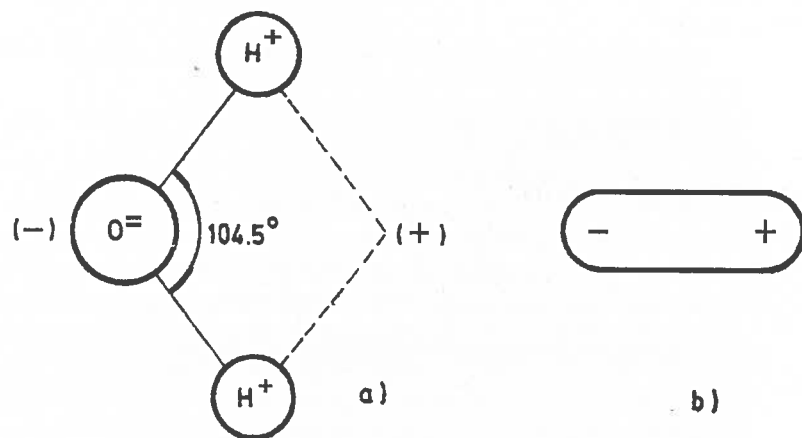
Rastvori mogu da se nalaze u sva tri agregatna stanja. Za identifikaciju sastojaka ispitivanih jedinjenja, kao i za njihova određivanja, koriste se obično vodeni rastvori.

Zbog izuzetnog značaja koji za analitičku hemiju imaju vodeni rastvori treba da se upoznaju njihove osobine i način pripremanja.

Voda kao rastvarač i proces rastvaranja

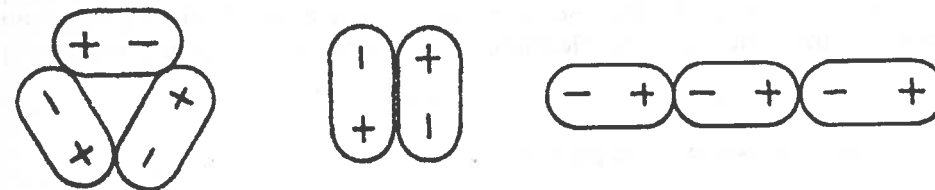
Poznato je da voda rastvara najveći broj supstancija sa veoma različitim hemijskim osobinama. Ona rastvara organska jedinjenja (šećer, alkohol i druga), kao i elektrolite (kisele, baze i soli).

Široka primena vode kao rastvarača zasniva se pretežno na strukturi molekula vode. Hemijska veza u molekulu vode je kovalentno-polarna. Vodonik i kiseonik grade ugao od $104,5^\circ$, te se težišta pozitivnog i negativnog naelektrisanja ne poklapaju (sl. 1a). Svaki molekul ima pozitivan i negativan kraj, usled čega predstavlja jako izražen dipol (sl. 1b). To je najjednostavnije prikazano na slici 1. Između dipolnih molekula vode deluju



Slika 1. a) STRUKTURA MOLEKULA VODE, b) ŠEMATSKI PRIKAZ DIPOLA VODE

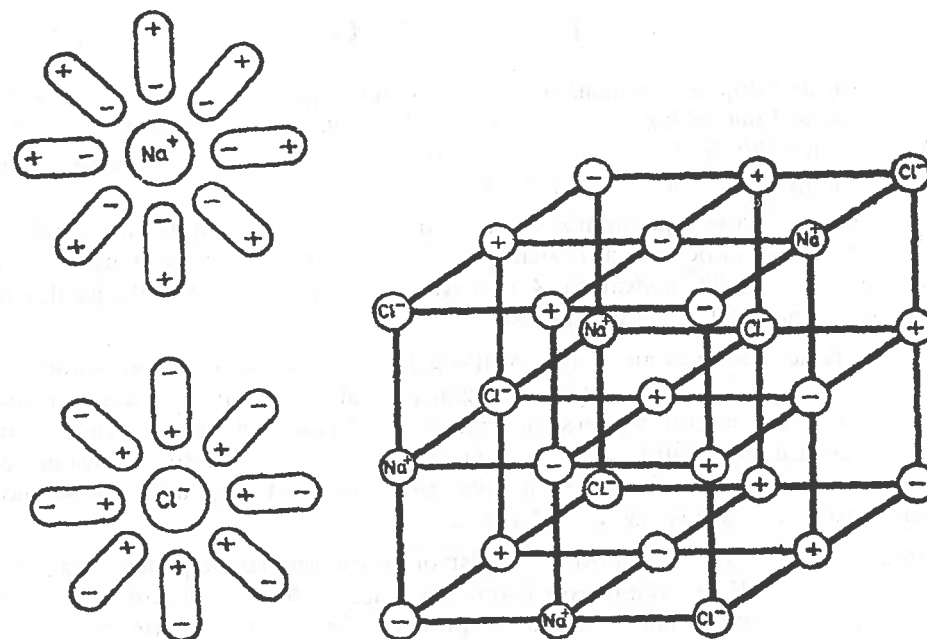
Kulonove (Coulomb) elektrostatičke privlačne sile, zbog čega dolazi do asocijacije molekula vode (H_2O)_n (sl. 2). Ovako asociirani molekuli su uzrok relativno niske tačke mržnjenja (0°C) i visoke tačke ključanja vode (100°C). Zbog toga je temperaturno područje u kome je voda u tečnom agregatnom stanju veliko ($0 - 100^\circ\text{C}$), što je od praktičnog značaja za vodu kao rastvarač.



Slika 2. ŠEMATSKI PRIKAZ ASOCIJACIJA POLARNIH MOLEKULA VODE

Rastvaranje supstancije u vodi je uzajamno delovanje molekula vode i molekula rastvorene supstancije. Ponašanje neke supstancije pri rastvaranju u vodi zavisi od prirode hemijske veze u molekulu rastvorene supstancije. To su tri glavna slučaja.

a) Rastvaranje jonskih jedinjenja sastoji se u grupisanju dipolnih molekula vode na suprotno naelektrisanim jonima u kristalnoj rešetki čvrste supstancije. Negativni kraj molekula vode vezuje se za katjon, a pozitivni kraj za anjon rastvorene supstancije. Ovim privlačenjem postaju slabije veze koje drže jone u kristalu, pa se oslobađaju joni iz kristala, prelaze u rastvor, slobodno se kreću i provode struju. Treba naglasiti da je voda kao rastvarač jonskih jedinjenja samo razdvojila već postojeće jone u kristalu (sl. 2a).



Slika 2a. ŠEMATSKI PRIKAZ RASTVARANJA NaCl U VODI

b) Pri rastvaranju kovalentno-polarnih jedinjenja (npr. HCl gasa) pod uticajem dipol-molekula vode dolazi do deformacije molekula rastvorene supstancije u tolikom stepenu da se kovalentna veza između vodonika i hlora kida i postaje jonska. Nastali rastvor provodi struju.

c) Organska jedinjenja se uglavnom ne rastvaraju u vodi jer su kovalentno-nepolarna. Ova jedinjenja se rastvaraju u vodi samo ako u svome molekulu imaju i neku od polarnih grupa: NH_2 , OH i dr. Šećer se, na primer, lako rastvara u vodi zbog hidroksilnih grupa koje sadrže molekuli šećera. Međutim, rastvoreni molekuli šećera ne provode struju.

Vrste rastvora u zavisnosti od disperzije

Pri rastvaranju, supstancije se disperguju do čestica različitih veličina. Od veličine čestice rastvorene supstancije zavise osobine nastalog rastvora. Glavna podela rastvora izvršena je prema veličini čestica.

Veličina čestica u rastvoru varira u širokim granicama – od 0,1 do 10^6 nm . Stepem disperzije zavisi od prirode rastvorene supstancije i od prirode rastvarača. Gornju granicu čine suspenzije i emulzije – sistemi u kojima su čestice najkrupnije i mogu se primetiti i golim okom.

Donju granicu čine pravi rastvori, sistemi kod kojih disperzija ide čak do molekula i jona, čestica koje se ne vide ni elektronskim mikroskopom. Između ovih nalaze se koloidni rastvori, sistemi čije su čestice manje od čestica suspenzija i emulzija. Veličina koloidnih čestica je od 1 do 100 nm i one se mogu videti pod elektronskim mikroskopom.

1.1.1. PRAVI RASTVORI

Pravi rastvori su postojani homogeni disperzni sistemi u kojima su čestice rastvorene supstancije manje od 1 nm i nalaze se u obliku molekula ili jona. Ukoliko je stepen disperzije veći, rastvori su stabilniji. Pravi rastvori su bistri jer ne rasipaju svetlost. Čestice pravih rastvora su manje od talasne dužine svetlosti.

U toku izlaganja pod pojmom *rastvora* podrazumevaju se samo pravi rastvori koji su za analitičku hemiju od naročitog značaja. Kao svi rastvori, i pravi rastvori se sastoje od rastvorene supstancije i rastvarača. Kao rastvarač se najčešće koristi voda, pa ako nije posebno naglašeno, misli se na vodeni rastvor.

Koliko će se neke supstancije rastvoriti u jednom rastvaraču zavisi od prirode obe komponente i temperature. Rastvor koji sadrži maksimalnu količinu rastvorene supstancije na određenoj temperaturi naziva se *zasićeni* rastvor. Ta maksimalna, granična količina supstancije za datu temperaturu rastvora naziva se *rastvorljivost*. Ona se izražava brojem grama u 100 grama rastvora ili brojem molova rastvorene supstancije u jednom kubnom decimetru rastvora – kada se naziva molarna rastvorljivost.

Prema količini rastvorene supstancije, rastvori mogu grubo da se podele na koncentrovane i razblažene. Razblažen rastvor je onaj koji sadrži vrlo malo rastvorene supstancije u poređenju sa količinom rastvarača. Na primer, 0,5-procentni rastvor je razblažen, a koncentrovan je onaj koji sadrži relativno mnogo rastvorene supstancije, na primer 30%.

Sastav rastvora, količina supstancije i koncentracija

Kvantitativni sastav rastvora izražava se sledećim veličinama: koncentracijom i udelom.

Količinska koncentracija ili samo koncentracija je količina rastvorene supstancije u jediničnoj zapremini rastvora:

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{\text{količina rastvorene supstancije } B}{\text{zapremina rastvora}},$$

a izražava se u jedinicama mol/dm^3 .

Masena koncentracija je masa rastvorene supstancije u jediničnoj zapremini rastvora:

$$\gamma_B = \frac{m_B}{V} = \frac{\text{masa rastvorene supstancije } B}{\text{zapremina rastvora}}.$$

Udeo mase je odnos udela mase rastvorene supstancije B i sume svih masa komponentata u rastvoru:

$$W_B = \frac{m_B}{m} = \frac{\text{masa rastvorene supstancije } B}{\text{masa rastvora}}.$$

Udeo mase može biti izražen i kao %.

1.1.2. KOLOIDNI RASTVORI

Koloidni rastvori predstavljaju određeno stanje materije. To su disperzni sistemi u kojima su čestice veličine od 1 do 100 nm. Ove čestice se ne vide golim okom niti običnim mikroskopom, već samo elektronskim mikroskopom. Naziv koloid dolazi od grčke reči *collo*, što znači tutkalo. (Tutkalo, koje je po hemijskom sastavu belančevina, rastvaranjem u vodi daje koloidni rastvor.)

Podela koloidnih rastvora

U zavisnosti od mogućnosti jačeg ili slabijeg vezivanja molekula vode na površini koloidne čestice, koloidni rastvori se dele na hidrofilne i hidrofobne.

Hidrofilni koloidi („koji vole vodu“) jesu oni koji apsorbuju veliku količinu vode. Vrlo su viskozni i stabilni, jer sloj molekula vode oko čestice otežava koagulaciju. Tu spadaju prirodni koloidi: skrob, želatin, belance, kao i $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Hidrofobni koloidi („koji mrze vodu“) slabo su viskozni. Dodatkom elektrolita lakše se talože od hidrofilnih. Tu spadaju neki metalni sulfidi (As_2S_3), srebro-halogenidi i drugi.

O g l e d. – Pomešati 0,5 g želatina sa 2,5 g vode. Ostaviti da želatin nabubri, pa sipati 7,5 cm^3 ključale vode. Pustiti zatim da se rastvor ohladi. Videće se da je tečni rastvor očvrstnuo, odnosno da je prešao u pihtijastu masu. Ponoviti ogled sa skrobom.

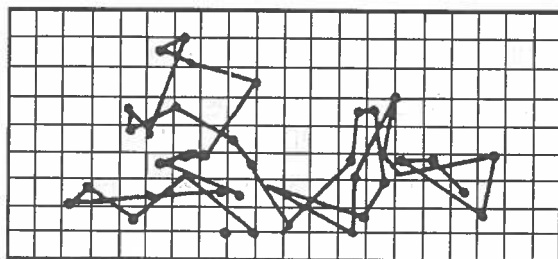
Tečni rastvor želatina u vodi naziva se *hidrosol* („rastvorni oblik“), dok se čvrsto stanje, pihtijasti oblik, naziva *hidrogel*.

Za analitičku praksu važno je naglasiti da hidrosol prolazi kroz filtrir-papir, a hidrogel ne prolazi. Pretvaranje hidrosola u hidrogel je kod hidrofilnih koloida reverzibilan (povratan) proces, a kod hidrofobnih je ireverzibilan (nepovratan).

Osobine koloidnih sistema

Osobine koloidnih sistema su uglavnom posledica veličina čestica. Veličina koloidnih čestica je između veličine čestica pravih rastvora, s jedne, i suspenzija i emulzija, s druge strane.

Čestice koloidnih sistema, slično česticama pravih rastvora i molekulima gasova, nalaze se u stanju stalnog pravolinijskog, haotičnog kretanja, što je posledica sudara sa molekulima rastvarača (sl. 3).



Slika 3. BROUNOVO KRETANJE

Ovo neprekidno haotično kretanje čestica u rastvaraču naziva se *Brounovo* (Brown) kretanje. Brounovo kretanje se može videti ultramikroskopom kao treperenje bezbrojnih svetlih tačaka.

Propuštanjem svetlosnih zraka kroz koloidni rastvor dolazi do njihovog odbijanja od krupnih koloidnih čestica, što omogućava da se putanja čestica vidi i golim okom ako se rastvor posmatra sa strane. Ova pojava se naziva *Tyndalov* (Tyndall) efekat. Pravi rastvori ne pokazuju ovaj fenomen.

Koloidni rastvori ne dijalizuju, ne prolaze kroz pergamentnu membranu, i na taj način se odvajaju od pravih rastvora.

Električne osobine

Eksperimentalno je utvrđeno da su čestice u koloidnim rastvorima naelektrisane *istoimenim elektricitetom*. Poznato je da se istoimeno naelektrisana tela odbijaju. Time se sprečava međusobno privlačenje koloidnih čestica i spajanje sitnih čestica u veće agregate, micle. Zbog toga ne dolazi do taloženja i postiže se stabilnost koloidnih rastvora.

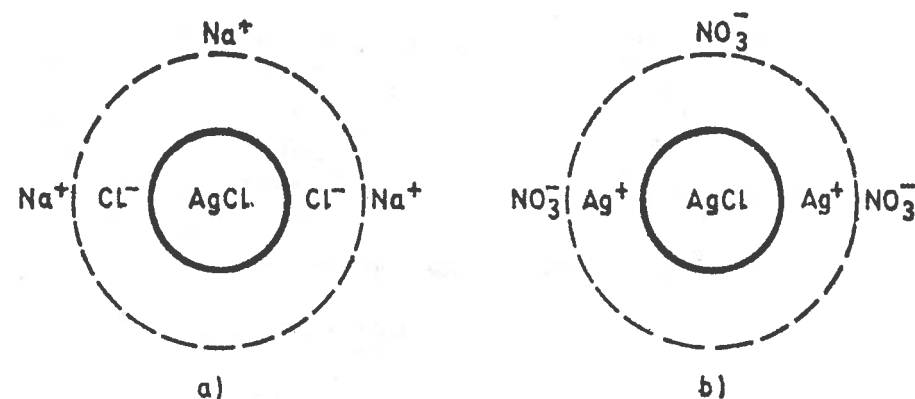
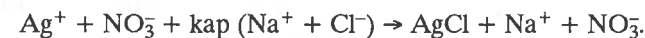
Električni naboj koloidne čestice nastaje zbog njene velike adsorptivne sposobnosti. Ona za svoju površinu čvrsto vezuje jone koji se u rastvoru nalaze u višku. Ovo se može lakše razumeti iz sledećeg primera.

P r i m e r. – Kada se rastvoru natrijum-hlorida doda kap rastvora srebro-nitrata, nastaje primarna čestica srebro-hlorida:



Nastale čestice srebro-hlorida su električki neutralne. Međutim, dejstvom sila adsorpcije, koje su na površini čestice vrlo velike, dolazi do vezivanja Cl^- jona iz rastvora (sl. 4a). Ovaj negativni sloj Cl^- jona privlači pozitivne Na^+ jone. Na taj način primarna čestica srebro-hlorida obavijena je prilično stabilnim *dvostrukim električnim slojem* i postaje negativno naelektrisana koloidna čestica. Raspored pozitivnog i negativnog naelektrisanja u dvostrukom električnom sloju zavisi od toga koji su joni u rastvoru u

višku. Negativno naelektrisane koloidne čestice srebro-hlorida nastale su iz rastvora u kome je natrijum-hlorid u višku. Ako se, pak, rastvoru u kome je srebro-nitrat u višku doda kap natrijum-hlorida, dolazi do sledeće reakcije:



Slika 4. a) TALOŽENJE SREBRO-HLORIDA U VIŠKU Cl^-
b) TALOŽENJE SREBRO-HLORIDA U VIŠKU Ag^+

U ovom slučaju će oko čestice srebro-hlorida prvo da se vežu Ag^+ joni, a po površini NO_3^- joni, pa će koloidne čestice biti naelektrisane pozitivno (sl. 4b).

Priroda naelektrisanja koloidnih čestica može se utvrditi propuštanjem električne struje kroz koloidni rastvor. Usled istoimenog naelektrisanja sve čestice se kreću u istom smeru. Ako su pozitivne, kreću se prema katodi (kataforeza), a ako su negativne, prema anodi (anforeza). Ova pojava se naziva *elektroforeza*.

Koagulacija i peptizacija

Prisustvo hidrosola, rastvornog oblika koloida, nepoželjno je u kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi, jer ove čestice prolaze kroz filtrir-papir i ne ostvaruje se njihovo razdvajanje. Dodatkom nekog elektrolita i zagrevanjem može da se razori dvostruki električni sloj i da dođe do razelektrisanja koloidnih čestica. Na ovaj način prestaje međusobno odbijanje čestica, koje se grupišu, odnosno udružuju u krupnije čestice koje padaju na dno, talože se. Ovo grupisanje čestica i izdvajanje čvrste materije iz koloidnih rastvora naziva se *koagulacija*. Koagulacija može da se postigne dužim stajanjem koloidnog rastvora (starenjem koloida) i zagrevanjem.

Suprotan proces koagulaciji je *peptizacija*, usitnjavanje čestica (franc. *p e t i t* – mali, sitan).

Ako se koloidni talog ispira destilovanom vodom, doći će do uklanjanja elektrolita koji je izazvao taloženje. Usled ovoga čestice ponovo stiču dvostruki električni sloj i oslobađaju se iz taloga. Krupne čestice peptiziraju. Stvara se koloidni rastvor koji prolazi kroz filtrir-papir. Za većinu koloidnih taloga koagulacija je reverzibilan proces.

Da bi se izbegla peptizacija, talog ne sme da se ispira čistom vodom, već joj uvek treba dodati i neki elektrolit koji hemijski ne reaguje sa talogom. Obično se dodaju amonijske soli ili lako isparljive razblažene kiseline (npr. HNO_3).

Neke važnije osobine disperznih sistema u zavisnosti od veličine čestica mogu se videti iz priloga u tabeli 1.

Tabela 1. – SLIČNOSTI I RAZLIKE DISPERZIVNIH SISTEMA U ZAVISNOSTI OD VELIČINE ČESTICA

Grubo dispergovani rastvori (suspencije i emulzije)		Koloidni rastvori	Pravi rastvori
10 ⁴ nm 10 ³ nm		10 ² nm	1nm
Čestice vidljive običnim mikroskopom		Čestice vidljive elektronskim mikroskopom	Čestice nevidljive elektronskim mikroskopom
Čestice ne prolaze kroz filtar	Čestice ne prolaze kroz ultrafilar		Čestice prolaze kroz ultrafilar
	Čestce pokazuju Brounovo kretanje		
		Čestice pokazuju Tindelov efekat	

ZADACI

1. Koliko je grama kalijum-hlorida (KCl) potrebno da se napravi 500 g 2%-nog rastvora?

$$\begin{array}{r} 100 \text{ g rastvora sadrži 2 g KCl} \\ 500 \text{ g} \quad \quad \quad \quad \quad x \\ \hline x = \frac{2 \cdot 500}{100} = 10 \text{ g.} \end{array}$$

Za pripremanje 500 g 2%-nog rastvora KCl potrebno je 10 g KCl i 490 g vode.

2. Koliko je grama magnezijum-sulfata potrebno da bi se napravio 1 dm³ 5%-nog rastvora? Gustina toga rastvora je 1,06 g/cm³.

1 dm³ rastvora ima masu $1000 \cdot 1,06 = 1060 \text{ g}$.

$$\begin{array}{r} 100 \text{ g rastvora sadrži 5 g MgSO}_4 \\ 1060 \text{ g} \quad \quad \quad \quad \quad x \\ \hline x = \frac{5 \cdot 1060}{100} = 53 \text{ g.} \end{array}$$

Da bi se napravio 1 dm³ 5%-nog rastvora MgSO₄, potrebno je 53 g MgSO₄ i 1007 g vode.

3. Koliko je grama kuhinjske soli (NaCl) potrebno za pripremanje 2 dm³ 0,9%-nog rastvora? Pošto je rastvor jako razblažen, to 1 cm³ rastvora ima masu 1 g, odnosno 2 dm³ imaju masu 2000 g.

$$\begin{array}{r} 100 \text{ g rastvora sadrži 0,9 g NaCl} \\ 2000 \text{ g} \quad \quad \quad \quad \quad x \\ \hline x = \frac{2000 \cdot 0,9}{100} = 18 \text{ g} \\ 2000 \text{ g} - 18 \text{ g} = 1982 \text{ g.} \end{array}$$

Za 2 dm³ (2000 g) 0,9%-nog rastvora potrebno je 18 g NaCl i 1982 g, odnosno 1982 dm³ vode.

4. Koliki je maseni udeo rastvora šećera ako je 25 g šećera rastvoreno u 100 g vode?

25 g šećera + 100 g vode = 125 g rastvora.

125 g rastvora sadrži 25 g šećera

$$\begin{array}{r} 100 \text{ g} \quad \quad \quad \quad \quad x \\ \hline x = \frac{25 \cdot 100}{125} = 20\%. \end{array}$$

Rastvor šećera je 20%-an.

5. Ako je udeo mase napravljenog rastvora amonijum-hidroksida (NH₄OH) 35% a gustina 0,9 g/cm³, koliko se grama čiste baze nalazi u 250 cm³ rastvora?

Iz definicije gustine sledi:

100 g rastvora ima zapreminu $\frac{100}{0,9} = 111,11 \text{ cm}^3$.

U 111,11 cm³ rastvora nalazi se 35 g NH₄OH

$$\begin{array}{r} \text{u } 250 \text{ cm}^3 \quad \quad \quad \quad \quad x \\ \hline x = \frac{250 \cdot 35}{111,11} = 78,75 \text{ g.} \end{array}$$

U 250 cm³ rastvora nalazi se 78,75 g NH₄OH.

6. Koliko je grama kalijum-hidroksida (KOH) potrebno da se napravi 5 dm³ rastvora koncentracije 0,1 mol/dm³?

1 mol KOH ima masu 56 grama.

1 dm³ rastvora sadrži 5,6 g KOH

$$\begin{array}{r} 5 \text{ dm}^3 \quad \quad \quad \quad \quad x \\ \hline x = \frac{5,6 \cdot 5}{1} = 28 \text{ g.} \end{array}$$

Za pripremanje 5 dm³ rastvora KOH koncentracije 0,1 mol/dm³ potrebno je 28 g KOH.

7. Kolika je koncentracija 2%-nog rastvora natrijum-hidroksida (NaOH)? Rastvor ima gustinu približno 1 g/cm³.

100 cm³ rastvora ima masu 100 g.

100 cm³ rastvora sadrži 2 g NaOH

$$\begin{array}{r} 1000 \text{ cm}^3 \quad \quad \quad \quad \quad x \\ \hline x = \frac{2 \cdot 1000}{100} = 20 \text{ g.} \end{array}$$

$M_{\text{NaOH}} = 40$, sledi: 1 mol NaOH ima masu 40 g

$$\begin{array}{r} x \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 20 \text{ g} \\ \hline x = \frac{20}{40} = 0,5. \end{array}$$

U 1 dm³ ovog rastvora bilo je 0,5 mola, znači da je 2%-ni rastvor koncentracije 0,5 mol/dm³.

8. Koncentracija rastvora sirćetne kiseline (CH₃COOH) jeste 0,15 mol/dm³. Izračunati titar ovog rastvora.

Titar $T = \frac{g}{V}$, gdje je g masa rastvorene supstancije u gramima, a V zapremina dobijenog rastvora u cm^3 .

$M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60$, pa jedan mol CH_3COOH ima masu 60 g, a 0,15 mola ima masu 9 g:

$$\frac{1\,000\text{ cm}^3\text{ rastvora sadrži } 9\text{ g CH}_3\text{COOH}}{1\text{ cm}^3 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad x}$$

$$x = \frac{9 \cdot 1}{1\,000} = 9 \cdot 10^{-3}\text{ g.}$$

Sledi da je titar $T = 9 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

9. Koliki je udeo mase rastvora sulfatne kiseline (H_2SO_4) koncentracije 18 mol/dm^3 čija je gustina $1,84 \text{ g/cm}^3$?

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98, \text{ sledi: } \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \text{ ima masu } 98 \text{ g}}{18 \text{ mola} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad x}$$
$$x = \frac{18 \cdot 98}{1} = 1764 \text{ g H}_2\text{SO}_4,$$

1 dm^3 rastvora ima masu $1\,000 \cdot 1,84 = 1\,840 \text{ g}$:

$$\begin{array}{rcl} 1\,840\text{ g rastvora sadrži } 1\,764\text{ g H}_2\text{SO}_4 & & \\ 100\text{ g} & \text{,,} & \text{,,} & x \\ \hline x = \frac{100 \cdot 1\,764}{1\,840} = 95,87\%. & & \end{array}$$

Udeo mase rastvora sulfatne kiseline je 95,87%-an.

10. Kolika je koncentracija rastvora barijum-hlorida (BaCl_2) ako se u 200 cm^3 rastvora nalazi 48 g BaCl_2 ?

$$\begin{array}{l} 200 \text{ cm}^3 \text{ rastvora sadrži } 48 \text{ g BaCl}_2 \\ 1\,000 \text{ cm}^3 \quad \quad \quad \quad \quad \quad x \\ \hline x = \frac{48 \cdot 1\,000}{200} = 240 \text{ g BaCl}_2. \end{array}$$

$$M_{\text{BaCl}_2} = 208,34, \text{ sledi :}$$

1 mol BaCl ₂	ima masu 208,34 g
x	„ „ „ 240 g

$$x = \frac{240 \cdot 1}{208,34} = 1,15 \text{ mola BaCl}_2.$$

Pošto bi se u 1 dm^3 ovog rastvora nalazilo 1,15 mola BaCl_2 , sledi da je rastvor koncentracije $1,15 \text{ mol/dm}^3$.

11. Koliko treba kubnih centimetara 68%-ne nitratne kiseline (HNO_3) da bi se napravilo 5 dm^3 rastvora koncentracije 1 mol/dm^3 ? Gustina 68%-ne kiseline je $1,4 \text{ g/cm}^3$.

$$M_{\text{HNO}_3} = 63, \text{ sledi:}$$

1 mol HNO_3	ima masu	63 g
5 mola	„ „ „	x

$$x = \frac{63 \cdot 5}{1} = 315 \text{ g HNO}_3.$$

Znači, za 5 dm^3 rastvora koncentracije 1 mol/dm^3 treba 315 g HNO_3 .

$$x = \frac{315 \cdot 100}{68} = 463,24 \text{ g } 68\text{-ne HNO}_3$$

$$x = \frac{463,24 \cdot 100}{140} = 330,89 \text{ cm}^3.$$

Za 5 dm³ rastvora NH_4OH koncentracije 1 mol/dm³ potrebno je 330,89 cm³ 68%-ne kiseline.

12. Koliki je udeo mase rastvora HCl koncentracije 5 mol/dm^3 čija je gustina $1,09 \text{ g/cm}^3$?

$1\,000\text{ cm}^3$ ima masu $1\,000 \cdot 1,09 = 1\,090\text{ g}$.
 $M_{\text{HCl}} = 36,5$, sledi: 1 mol ima masu 36,5 g, a 5 mola 182,5 g.
 $1\,000\text{ cm}^3$ rastvora sadrži 182,5 g HCl,
odnosno $1\,090\text{ g}$ „ „ 182,5 g HCl
 100 g „ „ x

$$x = \frac{182,5 \cdot 100}{1\,090} = 16,74\text{ g}.$$

Udeo mase rastvora HCl koncentracije 5 mol/dm^3 je 16,74%.

13. Koliko se grama fosfatne kiseline (H_3PO_4) nalazi u 600 cm^3 rastvora koncentracije $0,2\text{ mol/dm}^3$?

$$\frac{1\,000\text{ cm}^3 \text{ rastvora sadrži } 0,2 \text{ mola } \text{H}_3\text{PO}_4}{600\text{ cm}^3 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad x}$$
$$x = \frac{600 \cdot 0,2}{1\,000} = 0,12 \text{ mola } \text{H}_3\text{PO}_4.$$

$$M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 98, \text{ sledi:}$$

1 mol H_3PO_4	ima masu 98 g
0,12 mola	„ „ „ x

$$x = \frac{0,12 \cdot 98}{1} = 11,76 \text{ g.}$$

U 600 cm^3 rastvora fosfatne kiseline koncentracije $0,2\text{ mol/dm}^3$ ima $11,76\text{ g}$ kiseline.

14. Koliki je titar rastvora srebro-nitrata (AgNO_3) koncentracije $0,05 \text{ mol/dm}^3$?

$$M_{\text{AgNO}_3} = 169,87, \text{ sledi: } \begin{array}{cccc} 1 \text{ mol AgNO}_3 & \text{ima masu} & 169,87 \text{ g} & \\ 0,05 \text{ mola} & " & " & x \end{array}$$

$$x = \frac{169,87 \cdot 0,05}{1} = 8,49 \text{ g,}$$

$$\begin{array}{r} 1\,000\text{ cm}^3 \text{ rastvora sadrži } 8,49\text{ g AgNO}_3 \\ 1\text{ cm}^3 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad x \\ \hline x = \frac{8,49 \cdot 1}{1\,000} = 8,49 \cdot 10^{-3}\text{ g.} \end{array}$$

Titar je $T = 8,49 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

15. Izračunati koncentraciju rastvora koji je dobijen mešanjem 500 cm³ rastvora HCl $c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol/dm}^3$ i 500 cm³ rastvora HCl $c_{\text{HCl}} = 2 \text{ mol/dm}^3$.

500 cm ³ rastvora	sadrži	0,25 mola HCl
500 cm ³ „ „		1 mol HCl

Ukupno: 1 000 cm³ rastvora sadrži 1,25 mola HCl.

Znači dobijeni rastvor je koncentracije 1,25 mol/dm³.

16. Koliko grama šalitre i koliko grama vode treba pomešati da bi se dobilo 300 g 5%-nog rastvora?
(R.: 15 g šalitre i 285 g vode)

17. U 40 g vode rastvoreno je 4 g natrijum-hlorida. Izračunati udeo mase tog rastvora.
(R.: 9,09%)

18. Izračunati udeo mase rastvora koji nastaje mešanjem 50 g 16%-nog kalcijum-hlorida (CaCl₂) i 200 g 5%-nog CaCl₂.
(R.: 7,2%)

19. Kolika je koncentracija 1,8%-nog rastvora aluminijum-sulfata?
(R.: 0,0526 mol/dm³)

20. Koliko kubnih centimetara vode treba dodati u 200 g 20%-nog rastvora hloridne kiseline da se napravi 5%-ni rastvor?
(R.: 600 cm³)

21. Koliko treba uzeti 12%-ne sulfatne kiseline, a koliko vode da bi se napravio 1 kg 5%-ne kiseline?
(R.: 417 g kiseline i 583 g vode)

22. U 500 cm³ rastvora nalazi se 16,10 g kristalnog natrijum-sulfata (Na₂SO₄ · 10 H₂O). Izračunati koncentraciju rastvora.
(R.: 0,1 mol/dm³)

23. Kolika je koncentracija 24%-nog rastvora amonijum-hidroksida (NH₄OH) koji ima gustinu 0,91 g/cm³?
(R.: 7,54 mol/dm³)

24. Titar rastvora CuSO₄ je 0,02 g/cm³. Izračunati koncentraciju tog rastvora.
(R.: 0,1254 mol/dm³)

25. Koliko litara gasa sumpor-vodonika (H₂S) treba rastvoriti pod normalnim uslovima da se dobije 10 dm³ rastvora H₂S koncentracije 0,1 mol/dm³?
(R.: 22,4 dm³)

PITANJA I ZADACI

1. Kako se dele rastvori?
2. Koje su vrste rastvora u zavisnosti od veličine čestice?
3. Šta je rastvorljivost i od čega zavisi?

4. Koje osobine čine vodu dobrim rastvaračem za mnoge supstance?
5. Objasniti rastvaranje jonskih jedinjenja u vodi.
6. Šta su pravi rastvori?
7. U čemu je razlika između pravih i koloidnih rastvora?
8. Šta je koncentracija rastvora?
9. Šta je masena koncentracija?
10. Šta je udeo mase?
11. Šta je titar?
12. Za koji rastvor se kaže da je koncentrovan, a za koji da je razblažen?
13. Kako se dele koloidni rastvori?
14. Šta su hidrofilni, a šta hidrofobni koloidi?
15. Šta je hidrosol, a šta hidrogel?
16. Šta je Braunovo kretanje?
17. Objasni šta je Tindalov efekat.
18. Objasni kako nastaje električni sloj kod srebro-hlorida.
19. Šta je elektroforeza?
20. Šta je koagulacija?
21. Šta je peptizacija?
22. Kakve smetnje mogu da nastanu u kvantitativnoj analizi usled stvaranja koloidnih rastvora?

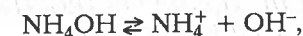
1.2. PRIMENA HEMIJSKE KINETIKE NA RASTVORE ELEKTROLITA

1.2.1. JONIZACIJA SLABIH ELEKTROLITA

Utvrđeno je da svi elektroliti (kiseline, baze i soli) imaju jednake koncentracije i ako ne provode u istoj meri električnu struju. U vodenom rastvoru hloridne kiseline (HCl) provodljivost će biti velika, a u rastvoru sirćetne kiseline (CH₃COOH) znatno manja.

Merenjem električne provodljivosti utvrđeno je da u rastvoru amonijum-hidroksida (NH₄OH) koncentracije 0,1 mol/dm³, na 25°C, od prisutnih 1 000 molekula svega je 13 jonizovano. Ili, u rastvoru cijanidne kiseline (HCN) koncentracije 0,1 mol/dm³, od 100 000 molekula samo je 8 jonizovano (prešlo u jone).

Iz ovih primera može se zaključiti da kod nekih elektrolita rastvorenih u vodi reakcija ne mora da „teče“ do kraja, ne moraju svi molekuli da se razlože na jone. Jedan deo može ostati nejonizovan. Znači, istovremeno su u rastvoru prisutni i molekuli i joni, pa jednačina izgleda ovako:



ili

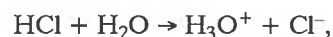


Dve suprotne strelice označavaju da reakcija „teče“ u oba smera, da nije konačna već povratna. Ispitivanjem je utvrđeno da u rastvorima ovakvih elektrolita naporedo sa jonizacijom „teče“ i suprotna reakcija – sjedinjavanje jona u molekul – molarizacija. Za ovakve elektrolite kaže se da su slabi. Primer:

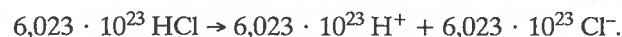


Međutim, u rastvoru hloridne kiseline (HCl), čija je koncentracija 1 mol/dm³ a broj čestica (molekula) $6,023 \cdot 10^{23}$ u 1 dm³, jačina provodljivosti odgovara dvostruko većem

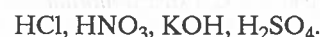
broju naelektrisanih čestica – ionova. To znači da se praktično svaki molekul HCl razlaže na dva jona, te bi jednačina izgledala ovako:



odnosno jednostavnije:



U ovom rastvoru se pretežno nalaze joni, a prvobitnih molekula nema. Hloridna kiselina (HCl) skoro je potpuno jonizovana. Reakcija je ireverzibilna, konačna. Njen smer se u jednačini označava samo jednom strelicom, sleva nadesno. Za elektrolite čiji se vodeni rastvori ponašaju kao HCl kaže se da su jaki elektroliti. U jake elektrolite spadaju:



Prema protolitičkoj teoriji jake kiseline su one koje lako otpuštaju protone, a jake baze su one koje čvrsto vezuju protone.

Jonizacija jednog elektrolita zavisi od njegove prirode i rastvarača, od temperature i od koncentracije rastvora. Sa razblaženjem rastvora jonizacija se povećava.

Mera do koje se jedan elektrolit razlaže na jone izražava se *stepenom jonizacije*. Step en jonizacije, α , jeste odnos broja jonizovanih molekula i ukupnog broja molekula:

$$\alpha = \frac{\text{broj jonizovanih molekula}}{\text{ukupan broj rastvorenih molekula}}$$

Obično se izražava u procentima. Step en jonizacije zavisi od istih činilaca kao i sama jonizacija: od prirode elektrolita, temperature i koncentracije.

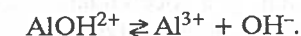
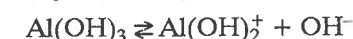
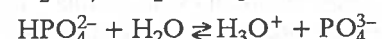
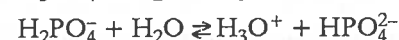
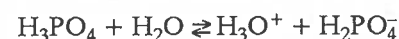
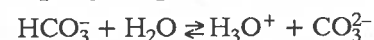
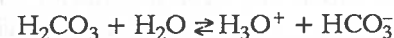
Razblaživanjem rastvora step en jonizacije raste. Stoga on ne može da bude apsolutno merilo jačine elektrolita, već samo služi za upoređenje dva rastvora elektrolita jednakih koncentracija za rastvor kalijum-hidroksida (KOH) koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ $\alpha = 91\%$, a za rastvor amonijum-hidroksida (NH_4OH) koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ $\alpha = 1,3\%$. Za jako razblažene rastvore slabih elektrolita step en jonizacije takođe može da ima veliku vrednost i da se približi jedinici.

Zavisnost step ena jonizacije od koncentracije rastvora vidi se u tabeli 2.

Tabela 2. – STEP EN JONIZACIJE NEKIH ELEKTROLITA (u %) PRI RAZLIČITIM KONCENTRACIJAMA

Elektrolit	Koncentracija (mol/dm^3)			
	1	0,1	0,01	0,001
HCl	78	92	97	100
KOH	77	91	95	98
KCl	76	86	94	98
CH_3COOH	0,4	1,3	4,1	12
NH_4OH	0,4	1,3	4	13
HCN	0,003	0,008	0,3	0,8
HNO_3	82	92		

Polivalentni elektroliti jonizuju postupno, postepeno otpuštaju, odnosno primaju jedan po jedan proton:



Jačina polivalentnih elektrolita opada postupno, tako da je uvek jonizacija prve kiseline ili baze najjača a poslednje najslabija, jer se zbog elektronegativnosti anjona HCO_3^- ili H_2PO_4^- proton teško odvaja. Kod HPO_4^{2-} to odvajanje je još teže: $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$, što se vidi i iz navedenih vrednosti u tabeli 3.

Tabela 3. – STEP EN JONIZACIJE (u %) ZA POJEDINE STUPNJE NEKIH POLIVALENTNIH KISELINA U RASTVORU KONCENTRACIJE $0,1 \text{ mol/dm}^3$ NA 25°C

Kiselina	α_1	α_2	α_3
H_3PO_4	27	0,14	0,0002
H_2SO_3	34	0,1	

Znači, $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3$.

Ako se zna step en jonizacije nekog elektrolita* i koncentracija rastvora, može se izračunati koncentracija svakog jona (proizvod koncentracije i step ena jonizacije $c \cdot \alpha$) i koncentracija nejonizovanih molekula.

P r i m e r. – Izračunati koncentraciju hidronijum-jona u rastvoru sirćetne kiseline (CH_3COOH) koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ kada je step en jonizacije 1,3%:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = 0,1 \cdot \frac{1,3}{100}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mola/dm}^3$$

U rastvoru sirćetne kiseline koncentracija hidronijum-jona jednaka je koncentraciji acetatnog jona:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mola/dm}^3$$

U datom rastvoru koncentracija molekula biće jednaka razlici koncentracije svih rastvorenih i koncentracije jonizovanih molekula:

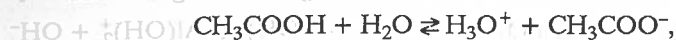
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c - \alpha \cdot c = 0,1 - 1,3 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 9,87 \cdot 10^{-2} \text{ mola/dm}^3$$

* Step en jonizacije određuje se eksperimentalno, merenjem električne provodljivosti.

1.2.2. KONSTANTA JONIZACIJE

Na svaku povratnu reakciju, pa i na jonizaciju slabih elektrolita, može se primeniti zakon o delovanju masa. Ako se uzme za primer sirćetna kiselina, čija je jednačina jonizacije:



brzina jonizacije je u početku najveća, a zatim opada zbog smanjenja koncentracije njenih nejonizovanih molekula (brzina hemijske reakcije je proporcionalna koncentraciji).

Brzina suprotne reakcije – vezivanje jona u molekule vode – u početku je jednaka nuli, a zatim se povećava srazmerno povećanju koncentracije hidronijum i acetatnih jona. U trenutku kada se izjednače brzina jonizacije i brzina molarizacije uspostavlja se hemijska ravnoteža, pri kojoj rastvor sadrži molekule sirćetne kiseline, hidronijum i acetatne jone u određenom odnosu. Ova ravnoteža se uspostavlja trenutno, jer se oba suprotna procesa vrše vrlo brzo. Kada se jednom uspostavi ravnoteža, pod istim uslovima (ista temperatura i koncentracija elektrolita) više se neće menjati koncentracija ni jedne od komponentata koje učestvuju u reakciji. Konstanta ravnoteže u ovom slučaju naziva se *konstanta jonizacije*. Za sirćetnu kiselinu ona je data izrazom:

$$K_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3,$$

odnosno za amonijum-hidroksid:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3.$$

Iz datih obrazaca se vidi da je konstanta jonizacije jednaka odnosu između proizvoda koncentracije jona i koncentracije nejonizovanih molekula. Konstanta jonizacije zavisi od prirode supstancije i od temperature. Na stalnoj temperaturi ona je konstantna.

Kad se u rastvoru nađu hidronijum i acetatni joni, kao joni slabog elektrolita, oni moraju da se vežu u nejonizovane molekule dok se ne uspostavi konstantan odnos između proizvoda koncentracije jona i koncentracije molekula koji odgovara konstanti jonizacije. Za sirćetnu kiselinu, kao i za amonijum-hidroksid, taj odnos je dat brojnomo vrednošću $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Konstanta jonizacije ne zavisi od koncentracije. Za razliku od stepena jonizacije, vrednost konstante jonizacije ne menja se sa promenom koncentracije elektrolita ili nekog od njegovih ionova. Za svaku različitu koncentraciju rastvora sirćetne kiseline, ili amonijum-hidroksida, stepen jonizacije imaće različite vrednosti, dok će konstanta jonizacije biti stalna. Zbog toga je konstanta jonizacije merilo jačine slabog elektrolita. Ukoliko je njena vrednost manja, utoliko je elektrolit slabiji. Iz vrednosti:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ i } K_{\text{HCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}$$

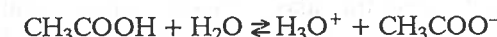
jasno se vidi da je cijanidna kiselina (HCN) mnogo slabija kiselina od sirćetne. Kiseline čija je konstanta jonizacije manja od 10^{-4} smatraju se slabim elektrolitima, a one čija je veća od 10^{-4} smatraju se elektrolitima srednje jačine.

Jaki elektroliti nemaju konstantu jonizacije pošto su skoro potpuno jonizovani. Njihova jonizacija je praktično konačna reakcija, a na njih se ne primenjuje zakon o delovanju masa.

Kod polivalentnih elektrolita svakom stupnju jonizacije odgovara karakteristična konstanta. Konstante jonizacije nekih kiseline i baza date su u prilogu.

1.2.3. SUZBIJANJE JONIZACIJE SLABIH ELEKTROLITA

Jonizacija slabih elektrolita je povratna reakcija. Iz jednačine jonizacije sirćetne kiseline:



vidi se da između jona i molekula kiseline postoji hemijska ravnoteža koja je pomerena u smeru molekula.

Ako se rastvoru sirćetne kiseline, sistemu u ravnoteži, doda jak elektrolit natrijum-acetat (CH_3COONa), so koja ima zajednički jon sa kiselinom, povećaće se veoma mnogo koncentracija acetatnih ionova, a time će se i ravnoteža poremetiti. Međutim, po Le Chatelierovom (Le Chatelier) principu, sistem teži da ponovo uspostavi poremećenu ravnotežu. To se postiže tako što se višak acetatnih ionova vezuje sa hidronijum-jonovima u nejonizovane molekule sirćetne kiseline. Na taj način se smanjila koncentracija hidronijum-jonova, a povećala koncentracija sirćetne kiseline, odnosno suzbila se jonizacija slabe kiseline i ponovo se uspostavlja ravnoteža. Smanjila se kiselost rastvora.

Koliko se smanjuje koncentracija hidronijum-jonova, odnosno kiselost rastvora, pokazuju sledeći ogledi.

Ogled 1. – Pripremiti rastvor sirćetne kiseline koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i izmeriti pH pomoću univerzalne indikator-hartije (oko 2,9). Zatim dodati tom rastvoru istu zapreminu rastvora natrijum-acetata koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$, pa ponovo izmeriti pH (oko 4,7). Može se zaključiti da se dodatkom natrijum-acetata kiselost rastvora, odnosno koncentracija hidronijum-jonova, smanjila za skoro dve pH jedinice, blizu 100 puta.

Ogled 2. – Ponoviti prethodni ogled, ali sa rastvorima kiseline i soli koncentracija 1 mol/dm^3 , pa odrediti promenu pH.

Na isti način može se suzbiti jonizacija slabe baze amonijum-hidroksida. Smanjenjem koncentracije hidroksilnog jona (OH^-) smanjuje se bazičnost rastvora.

Ogled 3. – Pripremiti rastvor NH_4OH , koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$, pa izmeriti pH pomoću univerzalne indikator-hartije (oko 11,1). Zatim dodati tom rastvoru istu zapreminu rastvora NH_4Cl koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ i ponovo izmeriti pH (oko 9,3). Može se zaključiti da se dodatkom jakog elektrolita sa zajedničkim jonom bazičnost rastvora smanjila za skoro dve pH jedinice, a koncentracija hidroksilnih ionova (OH^-) blizu 100 puta.

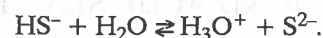
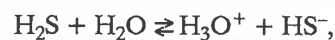
Ogled 4. – Ponoviti prethodni ogled, ali sa rastvorima hidroksida i soli koncentracija 1 mol/dm^3 , pa odrediti promenu pH.

Jonizacija slabe kiseline može da se suzbije i dodatkom jake kiseline sa kojom slaba ima zajednički hidronijum, odnosno vodonikov jon. Dodatkom jake hloridne kiseline slaboj sirćetnoj – zbog povećane koncentracije vodonikovih ionova – smanjiće se koncentracija acetatnih ionova vezivanjem u molekule sirćetne kiseline. Ovim se uspostavila

prvobitna ravnoteža između proizvoda koncentracije jonova i koncentracije nejonizovanih molekula, iz čega sledi da se vrednost konstantne jonizacije nije promenila.

Uticaj zajedničkog jona ima vrlo veliki značaj u analitičkoj hemiji. Primenjuje se uvek kada treba da se smanji koncentracija nekog jona slabe kiseline ili baze.

Primer 1. – U kvalitativnoj analizi od značaja je i suzbijanje jonizacije slabe sulfidne kiseline (H_2S) pomoću jake hloridne kiseline (HCl):



Koncentracija sulfidnog jona [S^{2-}], mada vrlo mala kao što pokazuje jednačina, ipak je dovoljna da staloži ZnS . Međutim, ako se rastvoru slabe sulfidne kiseline doda jaka kiselina HCl , do taloženja neće doći, jer se zbog viška hidronijum-jonova toliko smanjila koncentracija sulfidnih jonova [S^{2-}] da nije dovoljna za taloženje ZnS .

Primer 2. – Iz rastvora magnezijumovih soli neće se taložiti magnezijum-hidroksid $\text{Mg}(\text{OH})_2$ amonijum-hidroksidom u prisustvu amonijumovih soli. Zajednički NH_4^+ jon suzbija jonizaciju slabe baze NH_4OH i smanjuje koncentraciju hidroksilnog jona, pa ona nije dovoljna za stvaranje taloga $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

PITANJA I ZADACI

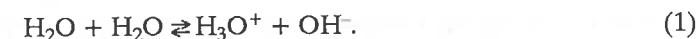
1. Napisati jednačine jonizacije za sledeće kiseline: HNO_3 , HCN , H_2S , H_3BO_3 .
2. U čemu je razlika u jonizaciji baza: NaOH , NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$?
3. Šta su povratne hemijske reakcije?
4. Kada se uspostavlja hemijska ravnoteža?
5. Od čega zavisi ravnoteža slabih elektrolita?
6. Koji činioci utiču na stepen jonizacije?
7. Kako utiče razblaženje na stepen, a kako na konstantu jonizacije?
8. Zašto rastvor sirćetne kiseline ima manju koncentraciju hidronijum-jonova od rastvora hloridne kiseline iste koncentracije?
9. Koji rastvor sadrži više hidronijum-jonova: NHO_3 ili HCN koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$?
10. Napisati obrazac za konstantu ravnoteže cink-hidroksida.
11. $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4 \cdot 10^{-7}$, a $K_{\text{H}_2\text{S}} = 6 \cdot 10^{-8}$ – koja je kiselina jača?
12. Da li će se promeniti koncentracija hidroksilnih jonova u rastvoru amonijum-hidroksida (NH_4OH) koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ako se razblaži dva puta?
13. Šta se dešava dodatkom kalijum-acetata hloridnoj kiselini?
14. Kako se smanjuje kiselost, a kako bazičnost rastvora?
15. Izračunati koncentraciju svih čestica u rastvoru amonijum-hidroksida (NH_4OH) koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ čiji je stepen jonizacije 1,3%.

1.2.4. JONIZACIJA VODE I JONSKI PROIZVOD VODE

Voda ima veliku primenu u analitičkoj hemiji. Ona ima važnu ulogu pri različitim hemijskim reakcijama.

Hemičari K o l r a u š (Kohlrausch) i H a j d v a j l e r (Heydweiller) utvrdili su 1894. godine da hemijski najčistija voda provodi električnu struju. Ta provodljivost je sasvim mala, ali merljiva i određena. To znači da u vodi mora da postoje naelektrisane čestice – joni i da je voda prema tome elektrolit.

Kao što se zna, hemijska veza u molekulu vode je kovalentno-polarna. Sudaranjem polarnih molekula dolazi do uzajamnog dejstva između dva molekula, pri čemu jedan molekul vode gubi, a drugi prima protone. Na ovaj način se obrazuju dva jona: katjon hidronijum i anjon hidroksil, po jednačini:



Iz jednačine (1) vidi se da voda daje hidronijum jon H_3O^+ i reaguje kao kiselina, ali istovremeno se ponaša i kao baza, dajući jon hidroksil OH^- (autoprotoliza). Zbog jednostavnosti se jednačina (1) može napisati i u prostijem obliku:



jer H_3O^+ nije ništa drugo nego hidratizani proton:



Jonizacija vode kao slabog elektrolita povratna je reakcija i hemijska ravnoteža pomerena je gotovo potpuno u smeru molekula.

Primenom zakona o delovanju masa na reakciju jonizacije dobija se konstanta ravnoteže, odnosno konstanta jonizacije vode:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \text{ odnosno } K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (3)$$

Merenjem električne provodljivosti vode utvrđeno je da se u jednom kubnom decimetru na sobnoj temperaturi (22°C) svega jedan desetomilioniti ($0,0000001$ ili 10^{-7}) deo mola vode razlaže na jone. U 1 dm^3 vode nalazi se 10^{-7} mola hidronijum-jonova i 10^{-7} mola hidroksilnih jonova. Iz jednačine (1) vidi se da jonizacijom čiste vode nastaje jednak broj hidronijum- i hidroksilnih jonova, pa je:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Da bi se izračunala vrednost konstante jonizacije vode, potrebno je izračunati i koncentraciju nejonizovanih molova vode. Ona je jednaka razlici ukupnog broja molova i broja jonizovanih molova vode. Ukupan broj molova u 1 dm^3 vode je $1000 : 18 = 55,56$ mola (1 dm^3 vode teži 1000 g , a mol vode 18 g). Broj jonizovanih molova (10^{-7}) zanemarljivo je mali u odnosu na ukupan broj ($55,56$). Prema tome, broj nejonizovanih molova je:

$$55,56 - 0,0000001 \approx 55,56 \text{ mola/dm}^3$$

S obzirom na izraz (3), sledi da je:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

To je vrednost konstante jonizacije vode na temperaturi 22°C . Kao svaka konstanta ravnoteže, i konstanta jonizacije vode ima stalnu vrednost i menja se samo sa promenom temperature.

Kako je koncentracija vode $55,56 \text{ mola/dm}^3$ konstantna veličina, to je i proizvod konstante jonizacije vode i molarne koncentracije vode konstantan; vidi jednačinu (3):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

ili:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56$$

tj.:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} = K_w$$

$$K_w = 10^{-14} \text{ pri } 22^\circ\text{C}.$$

Proizvod koncentracije hidronijum i hidroksilnih jona naziva se *jonski proizvod vode* (K_v) i ima konstantnu vrednost za određenu temperaturu. Sa promenom temperature menja se i jonski proizvod vode, što može da se vidi iz priložene tabele.

Tabela 4. – PROMENE JONSKOG PROIZVODA VODE U ZAVISNOSTI OD TEMPERATURE

Temp. (°C)	K_v	Temp. (°C)	K_v
0	$0,13 \cdot 10^{-14}$	25	$1,27 \cdot 10^{-14}$
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$	40	$3,80 \cdot 10^{-14}$
20	$0,86 \cdot 10^{-14}$	80	$34,0 \cdot 10^{-14}$
22	$1,00 \cdot 10^{-14}$	100	$74,0 \cdot 10^{-14}$

Kao što se vidi, na temperaturi od 100°C K_v ima skoro sto puta veću vrednost od one na 20°C.

Jonski proizvod vode ima konstantnu vrednost ne samo za čistu vodu već i za razblažene vodene rastvore kiselina, baza i soli, odnosno za bilo koji vodeni rastvor. Ako proizvod koncentracije hidronijum- i hidroksilnih jonova ($[H_3O^+] \cdot [OH^-]$) prekorači vrednost od 10^{-14} , to će odmah višak ovih jonova da se veže u molekuli vode. I obratno, ako se proizvod jonskih koncentracija smanji, odmah će molekuli vode da jonizuju dok se ne uspostavi ravnoteža i ne postane $K_v = 10^{-14}$.

Rastvori čija je koncentracija H_3O^+ jednaka koncetraciji OH^- jonova, kao u vodi, reaguju *neutralno*.

U vodenim rastvorima koncentracije hidronijum- i hidroksilnih jonova mogu da se menjaju, ali uvek tako da kada koncentracija hidronijum-jonova raste, koncentracija hidroksilnih jonova opada, jer njihov proizvod, K_v , mora da ostane konstantan (10^{-14}). Zbog toga, ako se vodi ili nekom neutralnom rastvoru doda kiselina, koncentracija H_3O^+ jonova će se povećati, a koncentracija OH^- jonova smanjiti. $[H_3O^+] > 10^{-7}$ a $[OH^-] < 10^{-7}$, pa rastvor reaguje *kiselo*.

Međutim, dodatkom baze povećava se koncentracija OH^- jonova, a smanjuje koncentracija H_3O^+ jonova. $[OH^-] > 10^{-7}$ a $[H_3O^+] < 10^{-7}$, pa rastvor reaguje *bazno*.

Iz ovoga sledi da kada je poznata jedna koncentracija, druga može da se izračuna iz prostog odnosa:

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \text{ ili } [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$$

Jonski proizvod vode, K_v , ima veliki značaj u hemijskim analizama.

1.2.5. VODONIČNI EKSPONENT pH

Kako je koncentracija hidronijum-jonova obično vrlo mala, manja od jedan, da bi se izbegla upotreba razlomka, odnosno negativnih eksponenata kada se označava kiselost rastvora, Sørensen (Sørensen) uveo je pojam *vodoničnog eksponenta* pH (pH od *potentia hydrogenii*, lat. *potentia* – moć, snaga; *hydrogenium* – vodonik).

Vodonični eksponent predstavlja negativni dekadni logaritam koncentracije hidronijum-jonova:

$$pH = -\log [H_3O^+].$$

U vodi bi, prema tome, bilo:

$$pH = -\log 10^{-7} = 7.$$

Na isti način izračunava se i negativan dekadni logaritam koncentracije hidroksilnih jonova:

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 10^{-7} = 7.$$

pK_v je negativni dekadni logaritam jonskog proizvoda vode, koji je jednak zbiru pH i pOH (logaritam proizvoda jednak je zbiru logaritama činilaca):

$$pK_v = pH + pOH = 14.$$

Odavde proizlazi da je $pH = 14 - pOH$, a:

$$pOH = 14 - pH.$$

U neutralnim rastvorima je $pH = pOH = 7$, u kiselim je $pH < 7 < pOH$ i u baznim $pH > 7 > pOH$.

Zavisnost između vodoničnog eksponenta pH, koncentracije hidronijum- (H_3O^+), hidroksilnih (OH^-) jonova i reakcije rastvora prikazana je u tabeli 5.

Tabela 5. – ZAVISNOST IZMEĐU pH, $[H_3O^+]$, $[OH^-]$ I REAKCIJE RASTVORA

$[H_3O^+]$	pH	pOH	$[OH^-]$	Reakcija rastvora
10^0	0	14	10^{-14}	kisela
10^{-1}	1	13	10^{-13}	kiselost ↑ raste
10^{-2}	2	12	10^{-12}	
10^{-3}	3	11	10^{-11}	
10^{-4}	4	10	10^{-10}	
10^{-5}	5	9	10^{-9}	neutralna
10^{-6}	6	8	10^{-8}	
10^{-7}	7	7	10^{-7}	
10^{-8}	8	6	10^{-6}	
10^{-9}	9	5	10^{-5}	bazno ↑ raste
10^{-10}	10	4	10^{-4}	
10^{-11}	11	3	10^{-3}	
10^{-12}	12	2	10^{-2}	
10^{-13}	13	1	10^{-1}	bazna
10^{-14}	14	0	10^0	

1.2.6. INDIKATORI

Za određivanje koncentracije jona vodonika ili pH rastvora postoji više načina. Najčešće se primenjuju kolorimetrijski i elektrohemijski. Elektrohemijski način je tačniji, ali za ovo određivanje potreban je aparat pH-metar.

Kolorimetrijski način određivanja pH je jednostavniji. Izvodi se upotrebom kiselo-baznih indikatora, supstancija koja pri određenim pH vrednostima menjaju boju. Pri op-

timalnim uslovima i ovim načinom može se postići tačnost od 0,1 pH jedinice. Danas je poznat čitav niz kiselo-baznih indikatora koji se međusobno razlikuju po tome što menjaju boju pri različitim vrednostima pH. Najčešće se upotrebljavaju lakmus, metiloranž, fenolftalein, timolftalein i drugi.

Za orijentaciono određivanje kiselosti i bazičnosti rastvora najčešće se koriste crvena i plava lakmus-hartija. Plava hartija u kiselom rastvoru pocrveni, a crvena u baznom poplavi.

Za približno određivanje pH vrednosti upotrebljava se jedan indikator. Ako je potrebno da se tačnije odredi pH nekog rastvora, koristi se smesa od nekoliko indikatora, koji menjaju boju pri različitim vrednostima pH. Takva smesa se naziva univerzalni indikator i ima osobinu da više puta menja boju u određenom intervalu, na primer od pH 2 do 12, pa čak i od pH 1 do 14. Pogodnim izborom indikatora u smesi pH se može utvrditi sa tačnošću od 0,5, pa i 0,2 pH jedinice.

Hartija natopljena univerzalnim indikatorom pa osušena naziva se univerzalna indikator-hartija. Uz univerzalni indikator uvek je priložena skala boja sa naznačenim pH vrednostima za svaku nijansu.

Primer jednog univerzalnog indikatora je *K o l t h o f o v* (Kolthoff) indikator. Ovaj se sastoji od 0,1%-nih alkoholnih rastvora sledećih prostih indikatora: dimetilamino azobenzol, bromtimolplavo, metilcrveno, fenolftalein, timolftalein. Interval promene njegove boje vidi se iz tabele 6.

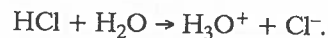
Tabela 6. – INTERVAL PROMENE BOJE UNIVERZALNOG KOLTHOFFOVOG INDIKATORA

pH	Boja	pH	Boja
2 (i manje)	crvenoružičasta	7	žutozelena
3	crvenooranž	8	zelena
4	oranž	9	plavozelena
5	žutooranž	10 (i veće)	ljubičasta
6	žuta		

Detaljnije o osobinama i primeni kiselo-baznih indikatora biće u volumetričkoj metodi neutralizacije.

ZADACI

1. Izračunati koncentraciju hidronijum-jonova u rastvoru 0,02 mol/dm³ hloridne kiseline. Jonizacija jake kiseline HCl je praktično potpuna, pa je $\alpha = 1$:



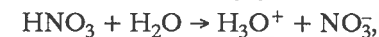
U 1 dm³ rastvora nalazi se 0,02 mola hidronijum-jonova, odnosno:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = 0,02 \cdot 1 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

2. Izračunati pH vrednost rastvora koji se dobija ako se u 1 dm³ vode doda 0,63 g nitrane kiseline.

$$M_{\text{HNO}_3} = 63, \text{ sledi: } \begin{array}{l} 1 \text{ mol ima masu } 63 \text{ g} \\ x \text{ „ „ „ } 0,63 \text{ g} \\ \hline x = 0,01 \text{ mol.} \end{array}$$

Znači, 1 dm³ sadrži 10⁻² mola HNO₃, koncentracija je 10⁻² mol/dm³:



$\alpha = 1$, pa je $[\text{H}_3\text{O}^+] = c \cdot \alpha = 10^{-2} \cdot 1 = 10^{-2}$:

$$\text{pH} = -\log 10^{-2} = 2.$$

3. Izračunati koncentraciju hidronijum-jonova u rastvoru KOH koncentracije 0,005 mol/dm³. Jaka baza KOH je praktično potpuno jonizovana:



U rastvoru KOH koncentracije 0,005 mol/dm³ biće i $[\text{OH}^-] = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$.

Pošto je $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, sledi $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-12} \text{ mol/dm}^3$$

4. Izračunati pH i pOH rastvora kod koga je koncentracija hidronijum-jona 1 · 10⁻¹⁰ mol/dm³.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-10} = 10,$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,$$

$$\text{pOH} = 14 - 10 = 4.$$

5. Koliko se menja vrednost pH vode ako je u 1 dm³ rastvoreno 0,4 g NaOH?

$$M_{\text{NaOH}} = 40, \text{ sledi: } \begin{array}{l} 1 \text{ mol NaOH ima masu } 40 \text{ g,} \\ x \text{ „ „ „ } 0,4 \text{ g} \\ \hline x = 0,01 \text{ mol/dm}^3. \end{array}$$

NaOH jonizuje skoro potpuno, prema jednačini:



Znači, 0,01 mol NaOH daje 0,01 mol OH⁻, pa je $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$:

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-2} = 2,$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12.$$

Dodatkom 0,4 g NaOH pH se menja od 7, koliko je u čistoj vodi, na 12.

6. Kolika je koncentracija hidronijum i hidroksilnih jonova u rastvoru čija je pH vrednost 8? (R.: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$; $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$)

7. Za koliko će se promeniti pH vrednost rastvora ako se koncentracija hidronijum-jonova poveća 100 puta?

(R.: pH će se smanjiti za 2)

8. Koliko treba odmeriti grama NaOH da se napravi 10 dm³ rastvora čiji je pH = 11 ($\alpha = 1$)? (R.: 0,4 g)

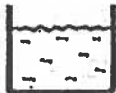
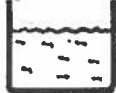
PITANJA I ZADACI

- Objasniti hemijskom jednačinom jonizaciju vode.
- Šta je jonski proizvod vode?
- Šta je pH?
- U čemu se razlikuju dva rastvora koji imaju pH = 9 i pH = 12?

5. Koji rastvori imaju $\text{pH} = 7$?
6. Kolika je koncentracija hidronijum-jonova i pH u kiselom rastvoru?
7. Kolika je koncentracija hidroksilnih jonova i pH u baznom rastvoru?
8. Da li će imati iste pOH vrednosti KOH i NH_4OH koncentracije 10^{-2} mol/dm^3 ?
9. Zašto rastvor sirćetne kiseline ima veći pH od rastvora nitratne kiseline iste koncentracije?
10. Koliko grama teži $0,1 \text{ mol}$ hidroksilnih jonova?
11. Koliko ima molova u 20 g hidronijuma?
12. Na kojim pH vrednostima menja boju lakmus indikator? Kakve je boje?
13. Šta su kiselo-bazni indikatori i koji se najčešće koriste?
14. Šta je univerzalni indikator?

1.3. PUFERI ILI REGULATORSKE SMESE

Rastvori koji se sastoje od slabih kiselina ili slabih baza i njihovih odgovarajućih soli su *puferni rastvori* ili *puferi* – *regulatori*. Oni su od velikog značaja u hemiji jer imaju osobinu da se opiru promeni pH rastvora koja može nastati dodavanjem izvesne količine jake kiseline ili jake baze. Delovanje pufera biće objašnjeno sledećim ogledom (sl. 5).

I		H_2O	$\text{pH} = 7$
II		$c = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$	$\text{pH} = 7$
III		$c = 10^{-6} \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$	$\text{pH} = 6$
IV		$c = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$ $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COONa}$	$\text{pH} = 5$
V		$c = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$ $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$	$\text{pH} = 9$

Slika 5

Uzeta je određena količina (100 cm^3) različitih rastvora, probe od I do V (sl. 5). Univerzalnom indikator-hartijom ispitana je pH vrednost svakog rastvora (pH vrednosti su pored slike). Zatim se svakoj probi dodaje $1 \text{ cm}^3 0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvora jake hloridne kiseline (HCl), pa se ponovo određuje pH indikator-hartijom.

U I i II probi pH je sada 3. Znači da se pH vrednost smanjila za 4 jedinice, odnosno koncentracija hidronijum-jona povećala $10\,000$ puta dodatkom samo male količine HCl .

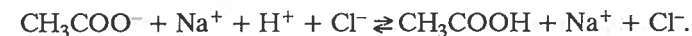
U III probi pH je sada 3, vrednost je smanjena za 3 pH jedinice, a koncentracija hidronijum-jona se povećala $1\,000$ puta. U IV i V probi indikator-hartija nije vidljivo promenila boju, što znači da se ni pH vrednost nije bitno promenila.

Ako se ovaj ogled ponovi dodavanjem 1 cm^3 rastvora jake baze natrijum-hidroksida (NaOH) koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$, koncentracija hidronijum-jona će se u I i II probi smanjiti $10\,000$ puta, u III $1\,000$ puta, dok u četvrtoj i petoj probi ni sada indikator-hartija neće promeniti boju.

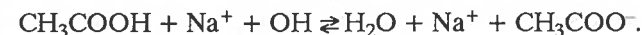
Rastvori u IV i V probi odupiru se promeni pH prilikom dodavanja malih količina i jake kiseline i jake baze. Iz oglada se može zaključiti da ako se destilisanom vodi (proba I), neutralnom rastvoru soli (proba II) i kiseline (proba III) doda jaka kiselina ili jaka baza, pH se znatno menja. Međutim, ako se ta ista količina kiseline ili baze doda rastvoru smese sirćetne kiseline i natrijum-acetata (proba IV) ili smesi amonijum-hidroksida i amonijum-hlorida (proba V), pH se ne menja приметно.

Smese $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, kao i $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ nazivaju se *puferi* ili *regulatori*. Hemizam dejstva kojim se puferi opiru promeni pH je ili neutralizacija ili suzbijanje jonizacije slabog elektrolita uticajem zajedničkog jona.

Dodatkom jake kiseline HCl četvrtoj probi, tj. acetatnom puferu, došlo je do sledeće reakcije:

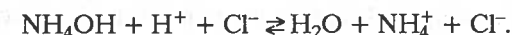
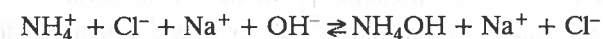


Vodonikovi joni iz dodate jake kiseline sjedinili su se sa acetatnim jonima u molekul slabe sirćetne kiseline – suzbijena je jonizacija slabe kiseline uticajem zajedničkog vodonikovog jona. Dodatkom jake baze NaOH acetatnom puferu došlo je do reakcije neutralizacije:



Hidroksilni joni dodate jake baze sjedinili su se sa vodonikovim jonima sirćetne kiseline u molekul vode. Oдавde se vidi da se u acetatnom, kao i u svim kiselim puferima, so opire povećanju koncentracije hidronijum-jona – suzbijanjem jonizacije slabog elektrolita, a kiselina se opire povećanju koncentracije hidroksilnih jonova – neutralizacijom.

Bazni pufer $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (proba V) opire se povećanju koncentracije hidroksilnog jona suzbijanjem jonizacije, a povećanju koncentracije hidronijum-jona – neutralizacijom, prema jednačinama:



Pored acetatnog i amonijačnog pufera praktični značaj imaju još karbonatni i fosfatni pufer, kao i amino-kiseline.

1.3.1. IZRAČUNAVANJE pH VREDNOSTI U PUFERNOM RASTVORU

Koncentracija hidronijum-jona kiselog pufera, odnosno pH rastvora, može da se izračuna iz konstante jonizacije slabe kiseline, a koncentracija hidroksilnog jona iz konstante jonizacije slabe baze:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Oдавde je:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

U rastvoru acetatnog pufera jonizacija slabe kiseline je jako suzbijena zajedničkim jonom iz soli. Stoga je koncentracija acetatnog jona iz kiseline zanemarljivo mala prema koncentraciji acetatnog jona soli. Koncentracija acetatnog jona (CH_3COO^-) u rastvoru približno je jednaka koncentraciji natrijum-acetata, C_s , dok je jonizacija slabe sirćetne kiseline samo malo manja od ukupne koncentracije kiseline, C_k . Zamenom ovih vrednosti u izraz (1) dobija se:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K \cdot \frac{C_k}{C_s}$$

Kod baznog pufera je:

$$[\text{OH}^-] = K \cdot \frac{C_b}{C_s}$$

U slučaju kada je koncentracija kiseline jednaka koncentraciji soli, odnosno kada je odnos njihovih koncentracija ravan jedinici, koncentracija H_3O^+ jednaka je konstanti jonizacije slabe kiseline: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K$

U slučaju slabe baze važi: $[\text{OH}^-] = K_b$.

Puferi čiji je odnos koncentracija kiseline ili baze i koncentracije njene soli jednak jedinici su najpodesniji, jer se jednako opiru promeni pH nastaloj kako dodatkom kiseline, tako i dodatkom baze. Zbog toga, pri pripremanju pufernog rastvora najbolje je da odnos slabe kiseline i njene soli bude blizu jedinice, pa treba izabrati takvu kiselinu čija je konstanta jonizacije što približnija željenoj vrednosti pH. Za bazu se uzima ona čija je konstanta jonizacije bliska željenoj vrednosti pOH.

Razblaživanjem se pH puferne smese ne menja, pošto ono ne utiče ni na vrednost konstante jonizacije, niti na odnos koncentracija kiseline, odnosno baze i soli.

Dejstvo jednog pufera nije neograničeno. Ono zavisi od apsolutnih količina kiseline ili baze i njihovih soli. Izdržljiviji će biti onaj pufer čije su apsolutne količine veće, jer ima veći kapacitet. Dodatkom velike količine jake kiseline ili jake baze puferno dejstvo prestaje. Svaka puferna smesa ima svoj kapacitet, odnosno graničnu vrednost do koje dodatak jake kiseline ili baze neće proizvesti znatne promene pH rastvora.

U kvalitativnoj analizi, za odvajanje i dokazivanje pojedinih jona potrebna je određena vrednost pH rastvora. U kvantitativnoj analizi neke reakcije su konačne samo pri određenom pH, odnosno u prisustvu pufera. Puferi imaju važnu ulogu i u svim živim organizmima i biološkim procesima.

ZADACI

1. Izračunati koncentraciju hidronijum-jona i pH u pufernoj smesi koja se sastoji od 0,3 mola sirćetne kiseline i 0,3 mola natrijum-acetata. Konstanta jonizacije sirćetne kiseline je $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K \cdot \frac{C_{\text{kiseline}}}{C_{\text{soli}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,3}{0,3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (1,8 \cdot 10^{-5})$$

$$\text{pH} = 4,74.$$

2. Izračunati pH rastvora pufera koji sadrži 0,2 mola NH_4OH i 0,4 mola NH_4NO_3 . Konstanta jonizacije NH_4OH je $1,8 \cdot 10^{-5}$.

$$[\text{OH}^-] = K \cdot \frac{C_{\text{baze}}}{C_{\text{soli}}}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,2}{0,4} = 0,9 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (0,9 \cdot 10^{-5})$$

$$\text{pOH} = 5,05 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,95.$$

3. U kom odnosu treba pomešati sirćetnu kiselinu i kalijum-acetat da bi koncentracija hidronijum-jona bila 10^{-5} . $K_{\text{kis}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K \cdot \frac{C_{\text{kiseline}}}{C_{\text{soli}}} = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

$$\frac{C_{\text{kiseline}}}{C_{\text{soli}}} = \frac{10^{-5}}{K} = \frac{10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 1:1,8.$$

Znači da odnos koncentracija kiseline i njene soli treba da bude 1 : 1,8.

4. Izračunati pH i pOH vrednost pufera smese koja se dobija mešanjem 100 cm^3 rastvora NH_4OH koncentracije 0,2 mol/dm^3 čija je konstanta jonizacije $1,8 \cdot 10^{-5}$, i 100 cm^3 rastvora NH_4Cl koncentracije 0,2 mol/dm^3 .

(R.: pH = 9,26, pOH = 4,74)

5. Izračunati koncentraciju hidronijum-jona puferne smese $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ kada su im koncentracije u odnosu 1 : 3. $K_{\text{H}_2\text{PO}_4} = 2 \cdot 10^{-7}$.

(R.: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$)

PITANJA I ZADACI

- Šta su puferi?
- Čemu služe puferi?
- Od čega zavisi pH pufernog rastvora?
- Kada će koncentracija hidronijum-jona u acetatnom puferu biti jednaka konstanti jonizacije sirćetne kiseline?
- Kada će koncentracija hidroksilnog jona u amonijačnom puferu biti $1,8 \cdot 10^{-5}$?
- Kako se pufer ponaša pri razblaženju?
- Nabrojte puferne smese koje poznajete.
- Šta je aktivna komponenta amonijačnog pufera u kontaktu sa KOH?
- Kako se acetatni pufer opire promeni pH nastaloj dodatkom NaOH? Prikazati reakciju jedinačinom.
- Koji od pufernih rastvora ima veći kapacitet:
 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,2 \text{ mol/dm}^3$; $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,2 \text{ mol/dm}^3$;
 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,3 \text{ mol/dm}^3$; $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,3 \text{ mol/dm}^3$?

1.4. HIDROLIZA

Reakcija razlaganja neke supstance vodom naziva se hidroliza. Složena jedinjenja, kao šećer ili belančevina, razlažu se vodom na prostije komponente. U analitičkoj hemiji je od posebnog značaja *hidroliza soli*. Pod hidrolizom soli se podrazumeva reakcija jona soli sa jonima vode, pri čemu nastaju kiselina i baza iz kojih je so nastala. Hidrolizi podležu sve soli, izuzev soli jakih kiselina i jakih baza.

Ogled. – Uporedi pH vode sa pH vrednostima rastvora nekih soli koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$. U epruvetu sipati jednake zapremine ispitivanih rastvora, pa dodati univerzalnu indikator-hartiju i zabeležiti pročitane vrednosti.

		Reakcija rastvora
Proba 1 – destilovana voda		neutralna
Proba 2 – NaCl	so jake baze i jake kiseline	neutralna
Proba 3 – CH_3COONa	so jake baze i slabe kiseline	bazna
Proba 4 – NH_4Cl	so slabe baze i jake kiseline	kisela
Proba 5 – $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	so slabe baze i slabe kiseline	neutralna
Proba 6 – NH_4NO_2	so slabe baze i slabe kiseline	slabo kisela
Proba 7 – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	so slabe baze i slabe kiseline	slabo bazna

Objašnjenje ogleda. Sve ispitivane soli su neutralne (u molekulu ne sadrže ni vodonikove ni hidroksilne jone). Koncentracije svih ispitivanih rastvora su jednake ($0,1 \text{ mol/dm}^3$). Međutim, pH rastvora je u svim probama različit, a ne 7 kao što bi se očekivalo. Na osnovu toga može se zaključiti da je došlo do hemijske reakcije između jona soli i jona vode.

Sve soli, osim malobrojnih izuzetaka, jesu jaki elektroliti. To znači da su u vodenom rastvoru skoro potpuno jonizovane, dok je voda veoma slab elektrolit i malo jonizuje.

Proba 1. U čistoj vodi postoji ravnoteža između molekula i jona:



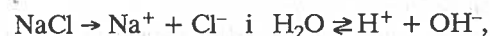
(Zbog jednostavnosti u toku daljeg izlaganja hidronijum-jon (H_3O^+) prikazivaće se kao vodonikov jon (H^+)).

U čistoj vodi pH je 7 jer je $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, a

$$\text{pH} = -\log 10^{-7} = 7.$$

Jonski proizvod vode K_v jeste konstantan: $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

Proba 2. U rastvoru natrijum-hlorida, soli koja je nastala iz jake baze i jake kiseline, nalazi se velika količina Na^+ i Cl^- ionova, a malo H^+ i OH^- ionova iz vode:

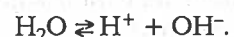


ili sumarno: $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

Iz jednačine se vidi da ne dolazi ni do kakve hemijske promene, jer natrijumov jon i hloridni jon ne reaguju sa jonima vode, pošto su i baza NaOH i kiselina HCl jaki elektroliti. Kako ne dolazi do reakcije između jona soli i jona vode, ne remeti se ravnoteža u vodi. Odnos koncentracije jona i molekula ostaje nepromenjen, pa je $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ i $\text{pH} = 7$.

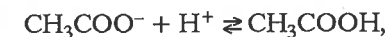
Rastvor NaCl ne hidrolizuje i vodeni rastvor reaguje *neutralno*.

Proba 3. U vodenom rastvoru natrijum-acetata (CH_3COONa) nalazi se mnogo jona Na^+ i CH_3COO^- , a malo jona vode:



Kada se u rastvoru nađu zajedno joni slabog elektrolita, uvek dolazi do njihovog vezivanja u nejonizovane molekule dok se ne uspostavi stalan odnos između proizvoda koncentracije ionova i koncentracije molekula, koji odgovara vrednosti konstante jonizacije.

Prema tome, H^+ joni iz vode sa velikim viškom acetatnih ionova gradiće molekule sirćetne kiseline:

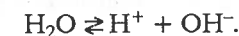


jer odnos $\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ mora da bude konstantan. Višak dodatnih acetatnih ionova ne sme da prekorači vrednost $1,8 \cdot 10^{-5}$. Sumarna jednačina izgleda ovako:



To međusobno delovanje između anjona acetata i vodonikovog jona iz vode je uzrok hidrolize soli CH_3COONa . Delimičnim sjedinjavanjem vodonikovih jona (H^+) u molekule sirćetne kiseline smanjuje se koncentracija H^+ jona u vodi, te je $[\text{H}^+] < 10^{-7}$.

Ravnoteža između molekula i ionova vode pomera se u smeru jonizacije:

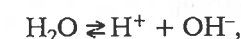


Da bi se ravnoteža ponovo uspostavila, izvestan broj molekula vode razložiće se u jone. U novonastaloj ravnoteži koncentracije vodonikovih i hidroksilnih ionova nisu više jednake, $[\text{H}^+] \neq [\text{OH}^-]$. Koncentracija hidroksilnog jona se povećava, $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$, da bi jonski proizvod vode, K_v , ostao 10^{-14} .

Ovakav rastvor slabe kiseline i jake baze zbog toga reaguje *bazno*.

Anjon slabe kiseline (CH_3COO^-) utiče, dakle, na ravnotežu vode, jer reaguje sa H^+ jonom i pH rastvora se povećava.

Proba 4. U vodenom rastvoru jakog elektrolita NH_4Cl nalaze se joni:



odnosno:

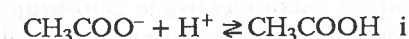


Joni slabog elektrolita NH_4^+ i OH^- vezuju se u molekule slabe baze NH_4OH sve dok odnos proizvoda koncentracije ionova i koncentracije molekula ne postane jednak vrednosti $K_{\text{NH}_4\text{OH}}$, tj. $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Pri tome se smanjuje koncentracija OH^- jona iz vode. Novi molekuli vode će jonizovati. Time se povećava koncentracija H^+ jona, $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ i rastvor reaguje *kiselo*.

U ovom slučaju katjon slabe baze (NH_4^+) remeti ravnotežu u vodi reagujući sa OH^- jonom, vrednost pH rastvora se smanjuje i rastvor reaguje *kiselo*.

Proba 5. U vodenom rastvoru amonijum-acetata ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), soli nastale iz slabe kiseline i slabe baze, doći će do sledećih reakcija:



Sumarno prikazano: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+ + \text{H}^+\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$.

U ovom slučaju ravnotežu između jona i molekula vode narušavaju istovremeno dva procesa. Jedan je vezivanje acetatnih i vodonikovih ionova u molekul slabe sirćetne kiseline, a drugi je vezivanje amonijum i hidroksilnih ionova u molekule slabe baze. Hidroliza ovakve soli je velika. Međutim, i pored toga što je hidroliza velika, rastvor reaguje *neutralno*, pH je 7. Znači da neutralna reakcija rastvora soli nije dokaz odsustva hidrolize.

Pri hidrolizi soli slabih kiselina i slabih baza i katjon i anjon utiču na ravnotežu u vodi. Koliki će pri tome da bude pH rastvora zavisi od jačine kiseline i baze od kojih je so nastala. Kako su sirćetna kiselina i amonijum-hidroksid elektroliti iste jačine, što se zaključuje iz jednakih vrednosti njihovih konstanti jonizacije ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ i $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$), to su se u istoj meri smanjile koncentracije H^+ i OH^- ionova iz vode, te je:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-], \text{ a pH} = 7.$$

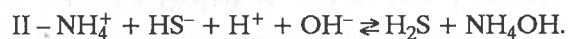
Proba 6. U vodenom rastvoru amonijum-nitrita (NH_4NO_2), soli slabe nitritne kiseline HNO_2 , čija je konstanta jonizacije $K = 4,5 \cdot 10^{-4}$, i slabije baze NH_4OH , čija je konstanta jonizacije $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$, doći će do hidrolize prema jednačini:



Kao što se vidi, u ovom slučaju reaguju i OH^- i H^+ jonomi iz vode, stvarajući i slabu kiselinu i slabu bazu, pa se smanjuje koncentracija hidroksilnih ionova, ali i vodonikovih ionova.

Međutim, pošto je baza slabija od kiseline (vidi vrednosti datih konstanti jonizacije), to će se koncentracija OH^- jona iz vode više smanjiti nego koncentracija H^+ jona, pa će rastvor da reaguje kiselo.

Proba 7. U vodenom rastvoru amonijum-sulfida – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, soli slabe baze i slabe dvobazne kiseline, doći će do hidrolize. Kao što je jonizacija polivalentnih elektrolita postupna, i hidroliza takođe teče u dva stupnja:



Treba naglasiti da će hidroliza po prvom stupnju (stvaranje HS^-) biti znatno veća nego u drugom (stvaranje H_2S), jer je konstanta jonizacije druge kiseline, HS^- , manja ($K = 1,2 \cdot 10^{-15}$) od konstante prve kiseline, H_2S ($K = 8,4 \cdot 10^{-8}$).

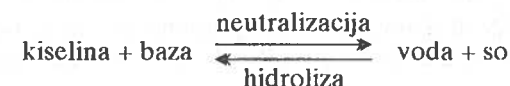
U ovom slučaju ravnotežu između ionova i molekula vode remete dva procesa: smanjuje se koncentracija vodonikovih i hidroksilnih ionova. Pošto je baza jači elektrolit ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$) nego kiselina, koncentracija OH^- jona manje će se smanjiti nego koncentracija H^+ jona. Rastvor reaguje *alkalno*.

Na osnovu ogleda mogu se izvući neki zaključci.

1. Soli nastale iz oba jaka elektrolita ne hidrolizuju u vodenom rastvoru (NaCl).
2. Soli nastale od bar jednog slabog elektrolita hidrolizuju u vodenom rastvoru. I to: ako je slab elektrolit kiselina – vodenim rastvorom reaguje alkalno, $\text{pH} > 7$ (CH_3COONa), a ako je slab elektrolit baza, vodenim rastvorom će reagovati kiselo, $\text{pH} < 7$ (NH_4Cl).

3. Najviše će da hidrolizuju soli nastale iz oba slaba elektrolita. Kako će da reaguje vodenim rastvorom soli u ovom slučaju zavisi od jačine kiseline i baze iz kojih je so postala. Ako su kiselina i baza jednake jačine ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, gde je $K_k = K_b$), rastvor reaguje *neutralno*. Međutim, ako je kiselina jača od baze ($K_k > K_b$), rastvor će reagovati kiselo (NH_4NO_2), a ako je baza jača od kiseline ($K_b > K_k$), rastvor će reagovati bazno ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$).

Pored jačine elektrolita, na hidrolizu utiču temperatura i razblaženje. Zagrevanjem i razblaživanjem rastvora hidroliza se povećava. Hidroliza nije konačan, već je povratan proces. Suprotna reakcija hidrolizi je neutralizacija, pri čemu se vodonikovi joni iz kiseline neutrališu hidroksilnim jonima iz baze, dajući molekul vode. Bez obzira na to koliko je hidroliza jaka, u većini slučajeva samo neznatan deo soli hidrolizuje. U ravnoteži:



reakcija je uvek više pomerenjena u smeru neutralizacije, tj. u smeru stvaranja slabijeg elektrolita, a voda je najslabiji elektrolit.

Stepen hidrolize

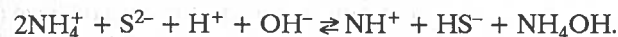
Koliki deo neke soli hidrolizuje u vodenom rastvoru pokazuje stepen hidrolize – β . Stepem hidrolize je odnos između broja hidrolizovanih i svih molekula rastvorene soli. Obično se izražava u procentima. On zavisi od prirode soli, od koncentracije date soli u rastvoru i od temperature. Stepem hidrolize raste sa povećanjem temperature i smanjenjem koncentracije soli, tj. razblaženjem, i obratno. Zavisnost stepena hidrolize od jačine slabog elektrolita, kao i od pH vodenog rastvora dati su u tabeli 7.

Tabela 7. – STEPEN HIDROLIZE I pH VODENIH RASTVORA NEKIH SOLI NA OBIČNOJ TEMPERATURI

So	Slab elektrolit koji je uzrok hidrolize	Konstanta jonizacije	Stepen hidrolize (%)	pH
CH_3COONa	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,007	8,8
NH_4Cl	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,007	5,2
KCN	HCN	$7,0 \cdot 10^{-10}$	1,2	11,1
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,6	7
	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	NS^-	$1,2 \cdot 10^{-15}$	100,0	9,25
	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
NH_4HS	H_2S	$8,4 \cdot 10^{-8}$	9,9	8,3
	NH_4OH	$1,2 \cdot 10^{-5}$		

1.4.1. SUZBIJANJE HIDROLIZE

Hidroliza je povratan proces:



Na osnovu Le Šateljeovog (Le Chatelier) principa o pomeranju hemijske ravnoteže, reakcija se može usmeravati prema želji.

U analitičkoj hemiji je hidroliza ponekad nepoželjna, pa je treba suzbiti. Suzbijanje hidrolize se postiže, najčešće, povećanjem koncentracije jednog od proizvoda hidrolize. U navedenom primeru treba povećati koncentraciju NH_4OH , čime se povećava brzina hemijske reakcije neutralizacije, a hidroliza smanjuje (zakon o delovanju mase). I suprotno, ako se smanji koncentracija jednog od proizvoda hidrolize, ona se povećava.

Na osnovu toga hidroliza može da bude i potpuna, konačna, ako se iz sistema ukloni jedan od proizvoda hidrolize u obliku gasa ili taloga – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Al_2S_3 .

PITANJA I ZADACI

1. Šta je hidroliza?
2. Da li je neutralizacija konačna ili povratna reakcija?
3. Koje soli hidrolizuju i zašto?
4. Koja od navedenih soli hidrolizuje: MgCl_2 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , FeCl_3 ?
5. Zašto rastvor KCN nema $\text{pH} = 7$?
6. Kako reaguje vodeni rastvor CH_3COONa ?
7. Zašto vodeni rastvor NH_4NO_3 koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ reaguje kiselo, a rastvor NH_4CN koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ reaguje bazno?
8. Napisati jednačinu hidrolize $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
9. Koja će od ovih soli jače da hidrolizuje i zašto: NH_4NO_3 ili $\text{CH}_3\text{COONH}_4$?
10. Kako se ponaša vodeni rastvor aluminijum-acetata?
11. Kako utiču temperatura i razblaženje na hidrolizu?
12. Šta je stepen hidrolize i od čega on zavisi?
13. Kako se može suzbiti hidroliza Na_2CO_3 ?
14. Može li hidroliza da bude konačna reakcija? Navesti primer.

1.5. PROIZVOD RASTVORLJIVOSTI

Proizvod rastvorljivosti ima veliku primenu u kvalitativnoj i kvantitativnoj hemijskoj analizi, jer najveći broj karakterističnih reakcija se zasniva na stvaranju i rastvaranju taloga, odnosno teško rastvorljivog jedinjenja. Zbog toga treba detaljnije upoznati proces obrazovanja i rastvaranja taloga.

Hemijska jedinjenja se različito rastvaraju u vodi. Zna se da se kuhinjska so vrlo lako rastvara u vodi, gips teško, kreda vrlo teško, a barijum-sulfat i srebro-jodid se praktično i ne rastvaraju. Eksperimentalno je utvrđeno da se u jednom kubnom decimetru rastvara, na primer:

- 6,25 mola NaCl ,
- 10^{-3} ili 0,001 mol CaSO_4 ,
- 10^{-4} ili 0,0001 mol CaCO_3 ,
- 10^{-5} ili 0,00001 mol BaSO_4 ,
- 10^{-8} ili 0,00000001 mol AgJ .

Iz datih primera se vidi da je rastvorljivost srebro-jodida (AgJ) najmanja, a rastvorljivost kuhinjske soli najveća među navedenim jedinjenjima.

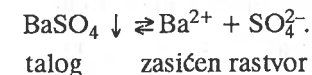
Makar koliko da se jedno jedinjenje slabo rastvara u vodi, ono je ipak nešto malo rastvorljivo. Potpuno nerastvorljiva jedinjenja ne postoje, što znači da su sva jedinjenja manje ili više rastvorljiva. U teško rastvorljiva jedinjenja spadaju ona koja se praktično ne rastvaraju u vodi i čija je rastvorljivost manja od 10^{-3} mola u 1 dm^3 rastvora.

Ako se BaSO_4 promeša sa vodom, pod uticajem dipol-molekula vode nešto Ba^{2+} i SO_4^{2-} ionova odlazi u rastvor. Međutim, usled privlačenja suprotno naelektrisanih ionova, iz taloga dolazi do obrnutog procesa – taloženja BaSO_4 .

U trenutku kada je broj ionova koji napuštaju površinu taloga jednak broju ionova koji se vraćaju u talog, nastaje dinamička ravnoteža. Pri ovoj ravnoteži rastvor iznad taloga je primio najveći mogući broj ionova Ba^{2+} i SO_4^{2-} za date uslove. Takav rastvor koji je primio maksimalnu količinu rastvorene supstancije naziva se *zasićen*. Kod svih teško rastvorljivih jedinjenja iznad taloga se nalazi zasićen rastvor.

Količina supstancije koja je potrebna da se nagradi zasićen rastvor zavisi od prirode supstancije i od temperature. Ta količina za jedno jedinjenje na datoj temperaturi je konstantna.

Ravnoteža koja se uspostavlja između taloga BaSO_4 i zasićenog rastvora može se predstaviti jednačinom:



Proizvod koncentracija jona Ba^{2+} i SO_4^{2-} u zasićenom rastvoru je konstantan, jer je količina supstancije konstantna. Pošto u jednom kubnom decimetru zasićenog rastvora ima 10^{-5} mola BaSO_4 , na osnovu jednačine:



sledi:

$$[\text{BaSO}_4] = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}],$$

odnosno:



Proizvod koncentracija ionova biće:

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-5} \cdot 10^{-5} = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{dm}^6.$$

Ovaj proizvod predstavlja rastvorljivost barijum-sulfata u zasićenom rastvoru i naziva se proizvod rastvorljivosti.

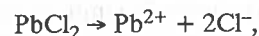
Proizvod rastvorljivosti je proizvod koncentracija ionova teško rastvorljivog elektrolita u zasićenom rastvoru. Na određenoj temperaturi proizvod rastvorljivosti je konstantan. Obeležava se sa P ili Sp (engl. *Solubility product*) ili Lp (nem. *Löslichkeitsprodukt*).

Primeri

1. Za jedan binarni elektrolit, BaSO_4 , biće:

$$K_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

2. Kod ternarnog elektrolita, PbCl_2 , koji jonizuje prema jednačini:



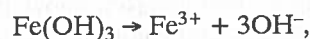
proizvod koncentracije ionova biće:

$$K_{\text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$$

odnosno:

$$K_{\text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2$$

3. Za kvaternarni elektrolit, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, biće:

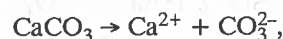


pa je:

$$K_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$$

Iz primera 2 i 3 vidi se da ako jonizacijom nastaje veći broj istih jona, u jednačini proizvoda rastvorljivosti treba njihovu koncentraciju podići na stepen koji odgovara broju jona. Proizvod rastvorljivosti teško rastvorljivog jedinjenja može se izračunati ukoliko je poznata njegova rastvorljivost.

P r i m e r. – Izračunati proizvod rastvorljivosti kalcijum-karbonata (CaCO_3) ako je njegova rastvorljivost na 20°C jednaka 4 mg u 1 dm^3 .



pa je:

$$[\text{CaCO}_3] = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

$$M_{\text{CaCO}_3} = 100, \quad \text{sledi} \quad \begin{array}{cccc} 1 \text{ mol } \text{CaCO}_3 & \text{ima masu} & 100 \text{ g} \\ x & \text{,,} & \text{,,} & \text{,,} & 0,004 \text{ g} \end{array}$$

$$x = \frac{0,004 \cdot 1}{100} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 = [\text{CaCO}_3]$$

Proizvod rastvorljivosti je $K_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$, pa je na osnovu jednačine (1):

$$K_{\text{CaCO}_3} = 4 \cdot 10^{-5} \cdot 4 \cdot 10^{-5} = 16 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$$

1.5.1. OBRAZOVANJE TALOGA

Proizvod rastvorljivosti, koji je karakteristična konstanta za svako teško rastvorljivo jedinjenje, pokazuje kada će doći do taloženja nekog elektrolita. Poznajući proizvode rastvorljivosti, može se zaključiti da li će se neki elektrolit taložiti iz datog rastvora ili neće.

– Do taloženja neće doći sve dok je proizvod koncentracija ionova nekog elektrolita u rastvoru *manji* od njegovog proizvoda rastvorljivosti;

– Kada je proizvod koncentracija ionova *jednak* proizvodu rastvorljivosti, rastvor je zasićen;

– Tek kada proizvod koncentracija ionova postane *veći* od proizvoda rastvorljivosti, počće izdvajanje taloga.

Ogled. – U jednu epruvetu sipati rastvor BaCl_2 , u drugu rastvor SrCl_2 , a u treću rastvor CaCl_2 . Rastvori su koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Svakom rastvoru dodati po jednu kap rastvora H_2SO_4 koncentracije $0,05 \text{ mol/dm}^3$.

Dodatkom sulfatne kiseline stvara se talog samo u prvoj epruveti – BaSO_4 . Zatim se rastvoru u drugoj i trećoj epruveti doda još po nekoliko kapi H_2SO_4 . Talog se stvara samo u drugoj epruveti (SrSO_4), ali ne i u trećoj. Zašto su reakcije ova tri rastvora tako različite kada su koncentracije i zapremine sve tri soli jednake? Objašnjenje se nalazi u različitim vrednostima proizvoda rastvorljivosti ovih soli:

$$K_{\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-10}, \quad K_{\text{SrSO}_4} = 2,8 \cdot 10^{-7}, \quad K_{\text{CaSO}_4} = 2,3 \cdot 10^{-4},$$

pa je:

$$K_{\text{BaSO}_4} < K_{\text{SrSO}_4} < K_{\text{CaSO}_4}$$

Već prva dodata kap sulfatne kiseline bila je dovoljna da prekorači mali proizvod rastvorljivosti barijum-sulfata. Međutim, ta koncentracija H_2SO_4 nije bila dovoljna da sa koncentracijom stroncijum (Sr^{2+}) jona u rastvoru prekorači proizvod rastvorljivosti stroncijum-sulfata (SrSO_4). Tek naknadnim dodatkom još nekoliko kapi H_2SO_4 prekoračena je vrednost proizvoda rastvorljivosti SrSO_4 i došlo je do izdvajanja taloga. Ali, ni višak H_2SO_4 nije bio dovoljan da se prekorači proizvod rastvorljivosti kalcijum-sulfata (CaSO_4); zato se talog nije uopšte stvorio. Iz vrednosti $K_{\text{CaSO}_4} = 2,3 \cdot 10^{-4}$, koja je prilično velika, može se zaključiti da je i rastvorljivost ove soli prilično velika, što je ovaj ogled i potvrdio.

Uticaj zajedničkog jona na rastvorljivost

Promena koncentracije nekog od ionova slabo rastvorljivog elektrolita u zasićenom rastvoru neće uticati na vrednost proizvoda rastvorljivosti. Ako se koncentracija jednog od ionova u zasićenom rastvoru poveća, koncentracija drugog jona mora da se smanji toliko da njihov proizvod ostane konstantan. To se postiže spajanjem ionova u talog i povećanjem količine taloga.

P r i m e r. – Koliko puta se smanjila koncentracija jona srebra kada se talog AgCl nalazi u rastvoru NaCl koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$ a ne u vodi? $K_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$.

U vodi je $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, a $K_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$.

Pošto je $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$, sledi: $[\text{Ag}^+]^2 = K_{\text{AgCl}}$,

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{AgCl}}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$$

Dodavanjem $0,01 \text{ mol/dm}^3$ rastvora NaCl koncentracija i Na^+ i Cl^- biće $0,01 = 10^{-2} \text{ mola/dm}^3$.

Da bi K_{AgCl} ostao $10^{-10} [\text{Ag}^+]$, mora da se smanji:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ mola/dm}^3$$

Smanjenje koncentracije Ag^+ je:

$$\frac{10^{-5}}{10^{-8}} = 10^3, \text{ tj. } 1000 \text{ puta.}$$

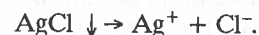
Znači da je koncentracija jona srebra u $0,01 \text{ mol/dm}^3$ rastvora NaCl manja nego u vodi 1000 puta. Dodavanjem rastvora NaCl dolazi do povećanja koncentracije zajedničkog Cl^- jona u zasićenom rastvoru. Time se remeti ravnoteža između taloga i zasićenog rastvora. Da bi se ona ponovo uspostavila, Cl^- jonomi se spajaju sa Ag^+ jonovima iz ra-

stvara i prelaze u talog AgCl, čime se povećava količina taloga a smanjuje koncentracija jona srebra: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$.

Uticaj zajedničkog jona ima važnu primenu u mnogim taložnim reakcijama, a naročito u gravimetrijskoj analizi. Da bi se što potpunije izložio jedan jon ili da pri ispiranju taloga ne dođe do rastvaranja, potrebno je da se drugi jon doda u višku (detaljno objašnjenje u gravimetrijskoj analizi).

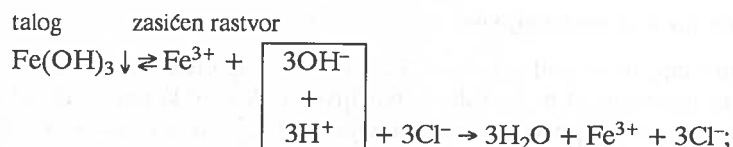
1.5.2. RASTVARANJE TALOGA

Rastvaranje taloga se često primenjuje u toku hemijske analize. Do rastvaranja taloga dolazi kada proizvod koncentracije jonova u zasićenom rastvoru postane manji od proizvoda rastvorljivosti. Smanjenjem koncentracije jednog od jonova mora da se poveća koncentracija drugoga da bi proizvod rastvorljivosti ostao konstantan, a to je moguće samo rastvaranjem taloga:

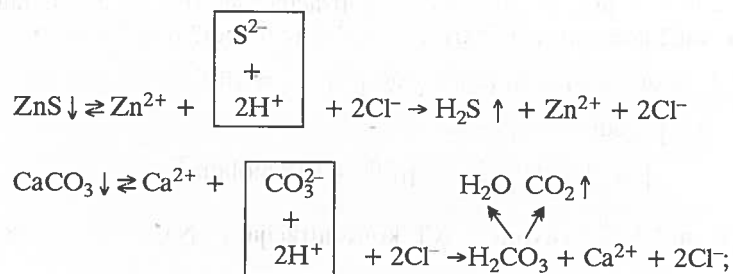


Koncentracija jednog od jonova u zasićenom rastvoru može da se smanji na više načina:

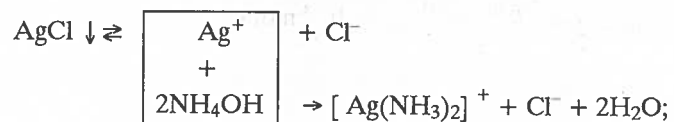
1) vezivanjem jona u molekul slabog elektrolita:



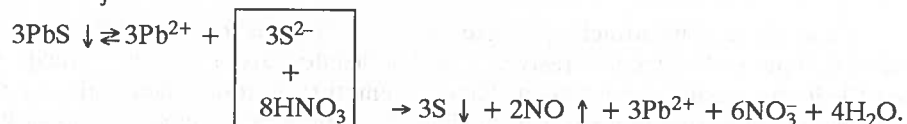
2) stvaranjem lako isparljivog ili nestabilnog jedinjenja:



3) stvaranjem kompleksnog jona:



4) oksidoredukcijom:



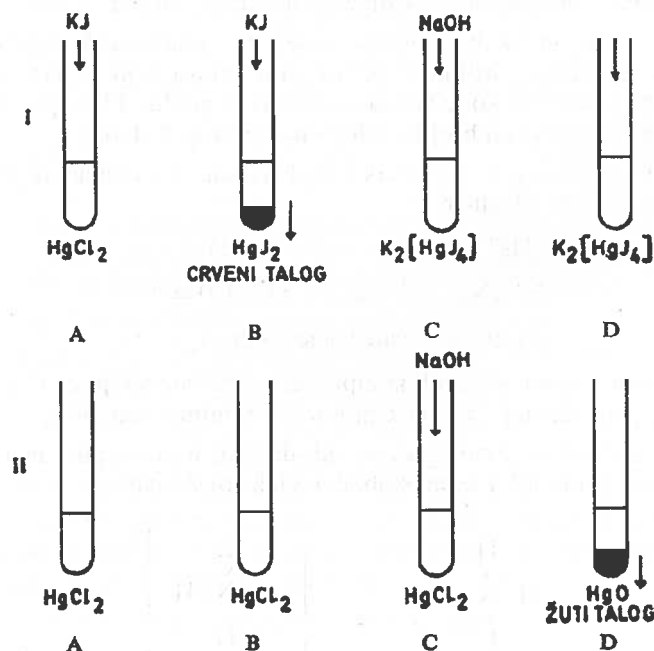
PITANJA I ZADACI

1. Šta je proizvod rastvorljivosti?
2. Za koji rastvor se kaže da je zasićen?
3. Kada će doći do taloženja nekog teško rastvorljivog elektrolita?
4. Napisati izraze za proizvode rastvorljivosti $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$
5. $K_{\text{PbCl}_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$, a $K_{\text{AgCl}} = 1,6 \cdot 10^{-10}$. Koje od ova dva jedinjenja se teže rastvara? Objasniti zašto.
6. Šta će se dogoditi kada se zasićenom rastvoru BaSO_4 doda sulfatna kiselina?
7. Do kakve reakcije će doći ako se zasićenom rastvoru magnezijum-hidroksida doda sulfatna kiselina?
8. Koje jonske reakcije mogu da prouzrokuju rastvaranje taloga?
9. Na koji način se rastvaraju teško rastvorljivi sulfidi?
10. Na koji način se može ukloniti jon srebra iz zasićenog rastvora?
11. Objasniti rastvaranje taloga barijum-karbonata.
12. U čemu je značaj proizvoda rastvorljivosti u hemijskim analizama?
13. Da li će doći do taloženja ove soli ako se u jednom kubnom decimetru rastvora nalazi $1,1 \cdot 10^{-5}$ mola AgCl ($K_{\text{AgCl}} = 1,2 \cdot 10^{-10}$)?

1.6. KOMPLEKSNA JEDINJENJA

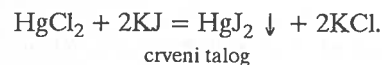
Izvesni elektroliti u vodenim rastvorima ne daju reakcije karakteristične za joneve čije bi se prisustvo u rastvoru očekivalo.

Ogled (slika 6). – U dve epruvete sipati po 1 cm^3 rastvora sublimata HgCl_2 (A). U prvu epruvetu (I) sipati nekoliko kapi kalijum-jodida (KJ). Stvara se crveni talog (B). Ovom talogu dodavati u kapima KJ dok se talog ne rastvori (C). Sada u obe (C) epruvete sipati po nekoliko kapi NaOH. Samo će se u drugoj epruveti pojaviti žuti talog (II D). Prvoj epruveti dodati još nekoliko kapi NaOH, no ni tada se talog ne javlja (I D).



Slika 6

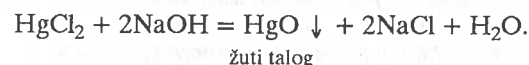
Objašnjenje ogleda. – U obe epruvete sipana je jednaka količina sublimata HgCl_2 . U prvoj epruveti dodavanjem KJ došlo je do reakcije:



U višku KJ talog se rastvorio. Došlo je do hemijske reakcije između HgJ_2 i KJ, nastalo je novo jedinjenje rastvorljivo u vodi:



Kada se u obe epruvete doda NaOH, talog se javlja samo u drugoj:



Zašto se i u prvoj epruveti nije stvorio talog? Jedinjenje $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$, nastalo u njoj delovanjem KJ na HgCl_2 , razlikuje se od jednostavnih soli HgCl_2 i KJ od kojih je nastalo. Ono je složeno i naziva se *kompleksno jedinjenje*. Dodatkom rastvora NaOH ovom jedinjenju ne stvara se žuti talog HgO – što znači da ne postoje slobodni Hg^{2+} joni, već Hg^{2+} joni vezani u kompleksni $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ jon.

Da se između HgCl_2 i KJ nagradilo novo jedinjenje dokazano je i na drugi način. Na primer, eksperimentalno je utvrđeno da se elektrolizom ovog rastvora ka katodi kreću samo K^+ joni, a ne i Hg^{2+} joni, jer se oni, vezani sa J^- jonovima, kreću ka anodi. Merenjem električne provodljivosti utvrđeno je da ona odgovara provodljivosti samo tri, a ne sedam jona.

Slično ponašanje pokazuje i niz drugih jonova, kao $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i drugi.

Složeni joni koji su se kompleksno vezali obeležavaju se uglastom zagradom. Oni mogu biti ili katjoni ili anjoni, što se vidi iz pobrojanih primera.

Svaki kompleksni jon sastoji se iz *centralnog jona* – graditelja kompleksa, obično metalnog jona, i molekula ili suprotno naelektrisanih jonova, koji se nazivaju *adendi* ili *ligandi*. Broj koji pokazuje koliko je adenada vezano za graditelj kompleksa naziva se *koordinacioni broj*. Koordinacioni broj je obično paran broj: 2, 4, 6.

Valenca kompleksnog jona je jednaka algebarskom zbiru naelektrisanja svih čestica koje grade kompleksni jon. Primer:

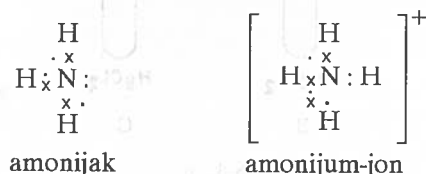
$$[\text{HgJ}_4]^{2-} \text{ valenca je } 2 + 4(-1) = -2,$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \text{ valenca je } 2 + 0 = 2,$$

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \text{ valenca je } 1 + 2(-1) = -1.$$

Hemijska veza kojom graditelj kompleksa vezuje adende je koordinativna, donor-akceptorska. Najjednostavniji kompleksni jon je amonijum-jon, NH_4^+ .

Iz elektronske formule amonijaka se vidi da azot u amonijaku ima tri kovalentne veze za koje je vezan vodonik i jedan slobodan elektronski par.

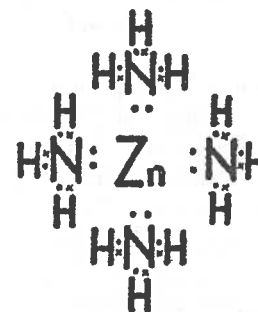


Ovaj par čvrsto vezuje proton, koji nema zasićenu elektronsku sferu, i gradi kompleks $[\text{NH}_4]^+$. Proton je *akceptor*, a NH_3 *donor* elektronskog para.

Isti je slučaj i pri stvaranju ostalih kompleksa. Metalni joni – graditelji kompleksa, u težnji da postignu konfiguraciju plemenitog gasa primaju slobodne elektronske parove od adenada.

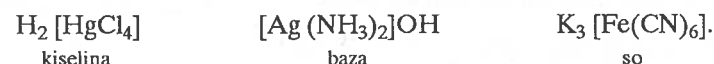
Veliku težnju za građenje kompleksa pokazuju joni prelaznih metala (Ag, Hg, Fe, Pt, Zn i drugi). Pomoću koordinativnih veza ovi katjoni stvaraju veoma stabilne kompleksne jone. I ovde graditelj kompleksa, metalni jon, teži da postigne stabilnu konfiguraciju plemenitog gasa. Kod mnogih se ta stabilnost postiže tek elektronskim parovima koje im daju adendi.

Primer. – Redni broj elementa cinka je 30. Jon cinka ima 28 elektrona. U kompleksu $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, čija je elektronska formula prikazana na slici 7, cink prima od adenada NH_3 još $4 \times 2 = 8$ elektrona. Sada cink ima $28 + 8 = 36$ elektrona, a to je stabilna konfiguracija plemenitog gasa kriptona.



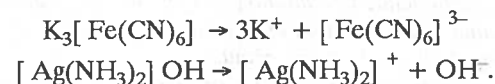
Slika 7. STRUKTURA AMONIJAČNOG KOMPLEKSA CINKA

Kompleksna jedinjenja koja se sastoje iz prostog i kompleksnog jona mogu da budu kiseline, baze i soli:

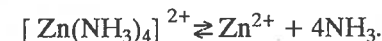


Prema Konvenciji* u nazivu kompleksnih jedinjenja naziv kompleksa katjona dolazi ispred anjona, na primer tetramin-srebrohidroksid. Ako je kompleksni jon anjon, naziv kompleksa se stavlja iza katjona, na primer kalijum-heksacijano-ferat (III). Red činjenja je: spoljna sfera, ligand, centralni jon.

Kompleksna jedinjenja, kao elektroliti, u vodenom rastvoru skoro potpuno jonizuju na prosti jon i kompleksni jon:



Kao što se vidi, i u rastvoru kompleksnih jedinjenja kompleksni joni ostaju uglavnom nepromenjeni, za razliku od dvogubih soli. Međutim, neki kompleksni joni manje ili više i sami jonizuju. To je sekundarna jonizacija:



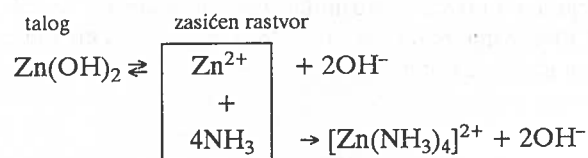
* Komisija za nomenklaturu JUPAC, 1964. godine.

U rastvoru $K_3[Fe(CN)_6]$ sekundarna jonizacija je zanemarljivo mala. Tu su prisutni praktično samo kompleksni joni, a slobodnih Fe^{3+} i CN^- jona skoro nema. Oni se ne mogu dokazati nikakvim hemijskim reakcijama. Takvi kompleksi su veoma stabilni. Ukoliko je sekundarna jonizacija veća, kompleks je manje stabilan, odnosno u rastvoru ima više slobodnih prostih ionova.

1.6.1. ULOGA KOMPLEKSA PRI RASTVARANJU TALOGA

Stvaranje kompleksnog jona često je uzrok rastvaranja taloga.

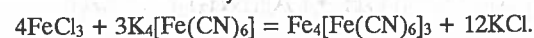
Primer



Joni cinka primaju slobodan elektronski par od molekula amonijaka i pomoću donor-akceptorske veze grade kompleksni jon. Na ovaj način smanjuje se koncentracija cinka u rastvoru, a da bi proizvod rastvorljivosti cink-hidroksida ostao konstantan, nove količine jona cinka iz taloga prolaze u rastvor, što uzrokuje rastvaranje taloga.

PITANJA I ZADACI

1. Iz čega se sastoji jedan kompleksni jon?
2. Šta je koordinacioni broj?
3. Kakva hemijska veza je zastupljena u kompleksu?
4. U čemu se razlikuju sledeći kompleksni jonovi:
 $[Ag(NH_3)_2]^+$ i $[Ag(CN)_2]^-$
5. Zašto sledeći kompleksi imaju različite valence:
 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ i $[Fe(CN)_6]^{3-}$?
6. Izračunati valence sledećih kompleksa:
 $[Cu(NH_3)_4]$, $[Ag(NH_3)_2]$, $[Zn(NH_3)_6]$, $[PbJ_4]$.
7. Šta se podrazumeva pod stabilnošću kompleksnih jedinjenja?
8. Kakva je uloga kompleksa u hemijskoj analizi?
9. Koliko jonova nastaje jonizacijom kompleksnog jedinjenja $K_4[Fe(CN)_6]$?
10. Koji metalni joni obično grade komplekse?
11. Koji se molekuli i joni mogu vezati sa metalnim jonom u kompleks? Kakva je to veza?
12. Sastaviti formule amonijačnog i cijanidnog kompleksa dvovalentnog jona bakra i naznačiti njihova naelektrisanja. Koordinacioni broj je 4.
13. Napisati u jonskom obliku sledeću jednačinu:



2. Kvalitativna hemijska analiza

2.1. ZADATAK KVALITATIVNE ANALIZE

Kvalitativna hemijska analiza proučava sastav materije. Njen zadatak je da dokaže koji sastojci čine jedno jedinjenje ili smesu (lat. *q u a l i t a s* – kakvoća).

Kvalitativna analiza ukazuje na koji način iz složene materije mogu da se dokažu i identifikuju pojedini elementi. Tek kada se upozna kvalitativni sastav ispitivane supstance, kada se dokaže koje sastojke treba odrediti, može se započeti kvantitativna analiza.

2.2. PODELA KVALITATIVNE ANALIZE

Za ispitivanje sastava materije mogu da se koriste hemijske i fizičke metode.

Hemijske metode kvalitativne analize mogu da se izvode suvim i mokrim postupkom. Analiza suvim postupkom zasniva se na promenama koje se dešavaju pri povišenoj temperaturi. Najvažnije reakcije ove vrste su bojenje plamena, ispitivanje topivosti, isparljivosti i druge. Najčešće se primenjuje bojenje plamena. Isparljive soli nekih katjona, unete u bezbojan deo plamena na platinskoj igli ili grafitu, boje plamen karakterističnom bojom. Na primer, natrijum – žuto, kalijum – crveno, barijum – zeleno. Analize suvim putem obično se primenjuju za prethodna, preliminarne ispitivanja.

Analize mokrim postupkom imaju mnogo veći značaj i izvode se u vodenim rastvorima. Uzorak se prvo rastvori pogodnim rastvaračem (vodom, vodenim rastvorima kiselina ili baza), pa se tek posle toga izvodi analiza.

Fizičke metode kvalitativne analize su pogodne za dokazivanje vrlo malih količina sastojaka u ispitivanoj supstanciji. Najviše se koriste hromatografija, spektralna analiza itd.

Prema količini uzorka koji se ispituje, kvalitativna analiza može biti makro, semimikro (polumikro), mikro i submikro.

Makroanaliza se najčešće primenjuje u laboratorijama. Količina uzorka koji se ispituje ovom metodom je od 0,2 g do 1 g, ili u zapremini od 100 do 300 cm^3 rastvora.

Semimikroanalizom ispituje se količina uzorka od 20 do 200 mg, odnosno od 0,5 do 10 cm^3 rastvora. Odvajanje i dokazivanje katjona i anjona ovom metodom ne razlikuju se, osim u tehnici rada od odgovarajućeg postupka u makroanalizi.

U mikroanalizi količina uzorka je od 0,1 do 2 mg, odnosno u zapremini od 0,02 do 0,5 cm^3 rastvora, a tehnika izvođenja se razlikuje od uobičajene u makroanalizi.

U submikroanalizi količina uzorka je još manja, od 10^{-6} do 10^{-9} g, a primenjuje se posebna tehnika i rad pod mikroskopom.

Prednost semimikro, a naročito mikroanalize je u tome što su znatno brže i potrebno je manje supstancije. Pogodne su u biohemijskim, kliničkim i fotohemijskim istraživanjima, kao i za dokazivanje eventualno prisutnih bojnih otrova. U novije vreme razrađena je submikroanaliza za izvanredno male količine supstancije.

Treba razlikovati mikroanalizu od određivanja mikrokoličina nekog sastojka. U mikroanalizi se uzima za analizu mala količina uzorka, dok se u određivanju mikrokoličina ili tragova prisutnog sastojka uzima velika količina uzorka (od 0,1 do desetak grama). Na taj način se omogućava određivanje supstancija prisutnih u sasvim malim količinama (od 0,1 do 0,0001%, pa čak i manje), kao što su mikroelementi, neke otrovne supstancije, primese u lekovima, nečistoće u životnim namirnicama.

Prema prirodi materije koja se proučava, kvalitativna analiza može biti neorganska i organska. Neorganska kvalitativna analiza proučava sastav neorganskih jedinjenja. Kako su neorganska jedinjenja pretežno elektroliti (kiselina, baze i soli) i u vodenom rastvoru jonizuju, to se i neorganska kvalitativna analiza svodi na dokazivanje jonova, katjona i anjona, čije osobine se moraju dobro poznavati.

2.3. HEMIJSKE REAKCIJE

Za upoznavanje hemijsko-analitičkih osobina jonova, kao i za njihovo dokazivanje, koriste se hemijske reakcije. *Hemijska reakcija* je proces u kome se pomoću rastvora nekog poznatog jedinjenja ispitivana supstanca prevodi u novo jedinjenje karakterističnih i poznatih osobina. Rastvor poznatog jedinjenja, koje je reagovalo sa ispitivanom supstancom, naziva se *reagens*.

U vodenim rastvorima elektrolita do reakcije dolazi između jonova, stoga se reakcije elektrolita nazivaju *jonskim reakcijama*. Za razliku od molekulskih reakcija koje su spore, jonske reakcije su vrlo brze. Jonske reakcije bi trebalo prikazivati jonskim jednačinama.

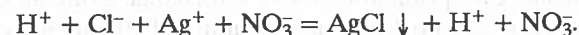
Do reakcije između katjona i anjona doći će kada postoji mogućnost da se nagradi molekul slabo jonizovanog jedinjenja, teško rastvornog ili lako isparljivog jedinjenja.

Primeri

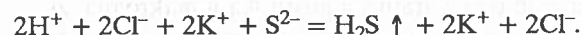
1. Reakcija pri kojoj nastaje slabo jonizovano jedinjenje:



2. Reakcija pri kojoj nastaje teško rastvorljivo jedinjenje, talog:



3. Reakcija pri kojoj nastaje lako isparljivo jedinjenje, gas:

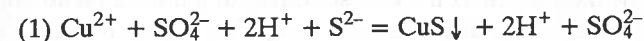


Kao što se vidi iz jednačina, sve tri reakcije su praktično konačne. Hemijsku promenu su pretrpeli joni koji su dali vodu (H_2O), talog (AgCl) i gas (H_2S), dok ostali joni ne učestvuju u reakciji i ostaju slobodni, nepromenjeni.

2.3.1. KARAKTERISTIČNE REAKCIJE

Jonske reakcije su mnogobrojne. Međutim, u kvalitativnoj analizi mogu da se koriste samo one pri kojima nastaju promene koje se mogu lako uočiti i pratiti; na primer pojava taloga (1), promena boje rastvora (2), izdvajanje mehurića gasa (3) i razvijanje mirisa (4).

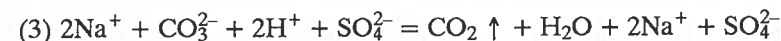
Primeri



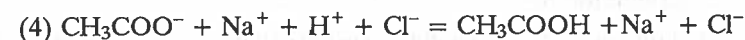
– stvara se crn talog.



– rastvor se obojio crveno.



– izdvajaju se mehurići gasa.



– oseća se miris sirćeta.

Reakcije pri kojima dolazi do vidljivih, uočljivih promena nazivaju se *karakteristične* ili *analitičke*.

Reakcija $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, gde se hemijska reakcija ne može ni po čemu primetiti, kao i slične, ne može se koristiti za dokazivanje jonova.

Ako je reakcija karakteristična za čitavu grupu jonova, naziva se *grupnom reakcijom*, a reagens *grupnim reagensom*; na primer, svi katjoni zemnoalkalnih metala talože se karbonatnim jonom.

Reakcije karakteristične za mali broj jonova, od tri do pet, nazivaju se *selektivnim reakcijama*, a reagens – *selektivnim reagensom*; na primer, obezbojavanje rastvora KMnO_4 redukcionim sredstvom. Stepenn selektivnosti reakcije je veći ukoliko je ona karakteristična za manji broj jonova.

Najzad, reakcije koje su pri određenim uslovima karakteristične samo za jedan jon nazivaju se *specifičnim reakcijama*, a reagens – *specifičan*. Primer: samo škrob se boji jodom plavo. Specifičnih reakcija nema mnogo. Grupne i selektivne reakcije služe za razdvajanje jonova, a specifične za njihovo dokazivanje. Specifičnim reakcijama se može dokazati prisustvo nekog jona u smesi, nezavisno od prisustva drugih jonova.

2.3.2. USLOVI HEMIJSKE REAKCIJE

Svaka analitička reakcija mora da se izvodi pod određenim eksperimentalnim uslovima, od kojih su najznačajniji: koncentracija, stepen kiselosti rastvora i temperatura. Uslovi potrebni za izvođenje jedne hemijske reakcije zavise od prirode jedinjenja koje nastaje

pri tome. Na primer: za taloženje olovo(II)-hlorida (PbCl_2) rastvor soli Pb(II) ne sme da bude jako razblažen ni zagrejan, jer pod tim uslovima se ne stvara talog delovanjem razblažene HCl , iako je Pb^{2+} jon prisutan u rastvoru. (Objašnjenje će se dati na vežbama.)

2.3.3. OSETLJIVOST HEMIJSKE REAKCIJE

Da bi jedna reakcija mogla da se izvede, potrebno je da se ispitivani jon nalazi u dovoljnoj količini, odnosno koncentraciji. Ukoliko je koncentracija manja, reakcija je osetljiva. Pod *osetljivošću* hemijske reakcije se podrazumeva najmanja koncentracija supstancije koja se još može sigurno dokazati datim reagensom, pod određenim uslovima.

2.4. PRINCIP PODELE KATJONA NA ANALITIČKE GRUPE

Prisustvo nekog jona, bilo izdvojenog, bilo u smesi, lako se može dokazati specifičnom reakcijom. Međutim, broj specifičnih reakcija je vrlo mali, zbog čega analiza smese ne može da se svede na reakcije specifičnim reagensima, kojima bi se ispitivani joni mogli dokazati u prisustvu svih drugih jona.

Kako dokazivanju nekog jona najčešće smeta prisustvo drugih jona, to je potrebno da se joni razdvoje. Razdvajanje se izvodi na taj način što se prvo izdvoje čitave grupe jona grupnim reagensima. Zatim se ove razdvoje na manje grupe selektivnim reakcijama i najzad se joni dokazuju pomoću reakcija za identifikaciju.

Za dokazivanje katjona važi pravilo „razdeliti, pa dokazati“. Za razdvajanje jona veliki značaj ima različita rastvorljivost njihovih soli. Postoji više metoda za izdvajanje katjona u analitičke grupe. Najviše se primenjuje i najbolje je proučena *vodonič-sulfidna* metoda. Po ovoj metodi katjoni su podeljeni na pet analitičkih grupa na osnovu rastvorljivosti njihovih soli hlorida, sulfida i karbonata. Jedan od glavnih nedostataka vodonik-sulfidne metode je otrovnost vodonik-sulfida i njegov neprijatan miris, zbog čega se sve reakcije, taloženje i cedjenje, moraju izvoditi u digestoru.

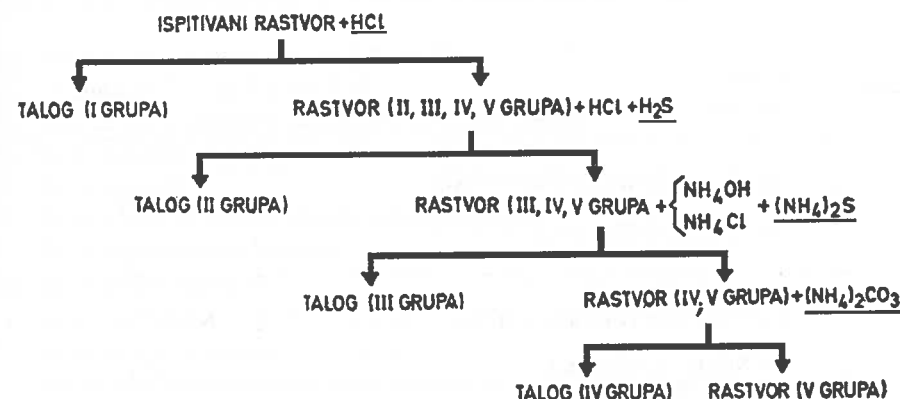
2.4.1. GRUPNI REAGENSI ZA ANALITIČKE GRUPE KATJONA

Katjoni se postupno istalože grupnim reagensima, pa se cedjenjem odvajaju jedna grupa od druge, kao što je šematski prikazano na slici 8.

I analitička grupa. – U ovu grupu spadaju katjoni čiji se hloridi teško rastvaraju u vodi. Grupni reagens je hloridna kiselina (HCl). Katjoni prve grupe mogu da se talože i reagensima za drugu, treću i četvrtu grupu, zbog čega se dokazivanje katjona mora vršiti redom, od prve ka petoj grupi.

II analitička grupa. – Svi katjoni druge grupe se talože kao sulfidi iz kiselog rastvora. Grupni reagens je sulfidna kiselina (H_2S), u prisustvu hloridne kiseline (HCl), približne koncentracije rastvora 1 mol/dm^3 .

Kada bi rastvor bio neutralan, taložili bi se i neki katjoni III analitičke grupe, a pri većoj koncentraciji H^+ jona ne bi se istaložili neki od katjona II grupe.



Slika 8. ŠEMA RAZDVAJANJA KATJONA NA PET ANALITIČKIH GRUPE

III analitička grupa. – Katjoni ove grupe se talože kao sulfidi ili hidroksidi u slabo baznom rastvoru. Grupni reagens je amonijum-sulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ u prisustvu $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Sulfidi katjona III grupe se rastvaraju u kiselinama (HCl).

IV analitička grupa. – Katjoni četvrte grupe talože se kao karbonati u slabo baznom rastvoru. Grupni reagens je amonijum-karbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, u prisustvu $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Karbonati katjona četvrte grupe rastvaraju se u sirćetnoj kiselini (CH_3COOH).

V analitička grupa. – Katjoni ove grupe ne daju talog ni sa jednim od pomenutih grupnih reagenasa. Većina soli katjona ove grupe je lako rastvorljiva u vodi. Zbog toga ne postoji grupni reagens za taloženje katjona pete grupe.

2.5. PRINCIP PODELE ANJONA NA ANALITIČKE GRUPE

Za dokazivanje anjona ne postoji jedan sistematski tok kao za katjone; pa se oni i dokazuju teže nego katjoni. Pojedine anjone nije moguće prethodno razdvojiti. Oni se uglavnom dokazuju u smesi, gde jedan često smeta dokazivanju drugoga.

Kao što se katjoni dele na grupe prema rastvorljivosti njihovih soli sa određenim anjonima, tako se u principu i anjoni mogu podeliti na osnovu različite rastvorljivosti njihovih soli sa određenim katjonima.

Kao opšti reagensi za podelu anjona koriste se srebro-nitrat (AgNO_3) i barijum-nitrat ($\text{Ba(NO}_3)_2$), koji sa određenim anjonima daju nerastvorna jedinjenja.

Ako se kao reagens koristi barijum-hlorid (BaCl_2), treba voditi računa da hloridni jon taloži katjone prve analitičke grupe.

Na osnovu rastvorljivosti soli srebra i barijuma u vodi i razblaženoj nitratnoj kiselini, anjoni su podeljeni u šest analitičkih grupa. Podela anjona na grupe prikazana je u tabeli 8.

Tabela 8. – PODELA ANJONA NA ANALITIČKE GRUPE

Grupa	Grupni reagens Rastvorljivost taloga	Anjoni
I	AgNO ₃ – talog nerastvoran u HNO ₃ Ba(NO ₃) ₂ – ne daje talog	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ .
II	AgNO ₃ – talog rastvoran u HNO ₃ Ba(NO ₃) ₂ – ne daje talog	NO ₂ ⁻ , S ²⁻ , CH ₃ COO ⁻ .
III	AgNO ₃ – beo talog rastvoren u HNO ₃ Ba(NO ₃) ₂ – talog rastvoran u HNO ₃	SO ₃ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , BO ₂ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ .
IV	AgNO ₃ – talog obojen i rastvoran u HNO ₃ Ba(NO ₃) ₂ – talog rastvoran u HNO ₃	PO ₄ ³⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ .
V	AgNO ₃ – ne daje talog Bg(NO ₃) ₂ – ne daje talog	NO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻ .
VI	AgNO ₃ – ne daje talog Ba(NO ₃) ₂ – talog nerastvoran u HNO ₃	SO ₄ ²⁻ .

2.5.1. PRETHODNA ISPITIVANJA ANJONA

Za razliku od analize katjona, koja se radi po sistematskom toku držeći se podele na analitičke grupe, u analizi anjona to nije moguće. Između pojedinih grupa anjona ne postoji oštra granica. Anjoni se u većini slučajeva dokazuju bez prethodnog odvajanja, te je potrebno da se predvidi prisustvo svih mogućih anjona. U tu svrhu neophodna su tzv. prethodna, preliminarne ispitivanja.

U prethodna ispitivanja spada opis uzorka, ispitivanje rastvorljivosti u različitim rastvaračima, ponašanje prema kiselinama (razblaženim i koncentrovanim, pre i posle zagrevanja), zatim ponašanje prema oksidacionim i redukcionim sredstvima.

Posebno treba obratiti pažnju na prisustvo onih anjona koje treba dokazati direktno iz analize, jer su rastvori soli nekih od njih nepostojani (CO₃²⁻, NO₂⁻, CH₃COO⁻). Za njih postoje i pogodne specifične metode.

PITANJA I ZADACI

1. Šta je zadatak kvalitativne hemijske analize?
2. Kako se deli kvalitativna analiza?
3. Kako se deli kvalitativna analiza prema količini uzorka?
4. Šta je hemijska reakcija?
5. Šta je reagens?
6. Kada će doći do reakcije između katjona i anjona?
7. Šta su karakteristične reakcije?
8. Šta je grupna reakcija?
9. Šta je selektivna reakcija? Dati primer.
10. Šta je specifična reakcija? Dati primer.
11. Koji su bitni eksperimentalni uslovi potrebni za izvođenje jedne hemijske reakcije?
12. Šta je osetljivost hemijske reakcije?
13. Kako se dele katjoni na analitičke grupe?
14. Kako se dele anjoni na analitičke grupe?

2.6. OSNOVNI PRINCIP HROMATOGRAFIJE

Hromatografija je fizičko-hemijska metoda koja ima veoma veliki analitički značaj. Danas se ne može ni zamisliti jedna hemijska laboratorija u kojoj se ne primenjuje bilo koji vid hromatografije.

Hromatografija kao analitička metoda služi za razdvajanje, identifikovanje i određivanje sastojaka neke smese. Metoda je veoma pogodna zato što se pomoću nje mogu razdvojiti i jedinjenja vrlo slične strukture, koja se drugim metodama ne mogu odvojiti. Osim toga, za razdvajanje je dovoljna i sasvim mala količina ispitivane materije (od 1 do 200 mg). Zbog svoje jednostavne tehnike rada hromatografija ima široku primenu kako u organskoj, tako i u neorganskoj hemiji.

Temelje hromatografije postavio je ruski botaničar M. S. Cvet 1903. godine. Proučavajući osobine hlorofila i drugih biljnih pigmenata iz lista, on je zapazio da čak i male razlike u strukturi jedinjenja često dovode do bitnih razlika u njihovoj sposobnosti da se vežu za neko adsorpciono sredstvo.

Cvet je ekstrakt petrol etra zelenog lista propustio kroz staklenu cev napunjenu adsorpcionim sredstvom (CaCO₃), pa je dodao čist rastvarač. Pri tome je došlo do razdvajanja pigmenta duž kolone na različito obojene zone, od zelene do žute. Materije koje imaju najveći afinitet prema adsorpcionom sredstvu (CaCO₃) adsorbuju se prve, u gornjem delu kolone, a one sa manjim afinitetom, u donjem delu kolone.

Možda nije suvišno navesti reči samog Cvet: „Kao svetlosni zraci u spektru, tako se na kalcijum-karbonatnom stubu pravilno razlažu različite komponente neke obojene smese, pa se tada mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti. Ovu metodu ja nazivam hromatografijom. Samo je po sebi razumljivo da se opisani fenomen adsorpcije ne odnosi samo na pigmente hlorida, već sve vrste obojenih jedinjenja slede iste zakone“.

Cvet je svoju metodu nazvao hromatografijom, jer su se razdvojene supstance razlikovale po boji. Cev napunjena adsorbensom naziva se hromatografskom kolonom, odnosno stubom, niz zona na stubu – hromatogramom, a razdvajanje komponenta smese pomoću hromatografskog stuba – adsorpcionom analizom.

Vremenom se hromatografija toliko usavršila da se danas koristi za razdvajanje ne samo obojenih supstancija već, i to mnogo češće, i za smese bezbojnih jedinjenja.

Menjanjem adsorpcionog sredstva i rastvarača mogu se pomoću hromatografije razdvojiti i vrlo složene smese (amino-kiseline, vitamini, hormoni, antibiotici i drugo).

Kod svih hromatografskih postupaka se, u fizičko-hemijskom smislu, razlikuju dve faze: pokretna (mobilna) i nepokretna (stacionarna). Pokretnu fazu predstavlja rastvarač, a nepokretna se sastoji ili samo iz čvrste supstancije (adsorbensa), ili iz čvrste (nosača) i jedne tečne supstancije koja je vezana za nosač.

U zavisnosti od prirode nepokretne faze i načina razdvajanja, razlikuju se:

- 1) adsorpciona hromatografija,
- 2) podeona ili particiona hromatografija,
- 3) hromatografija pomoću jonskih izmenjivača.

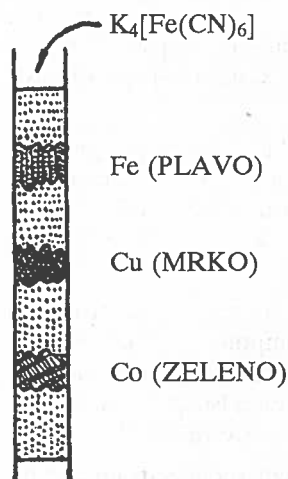
Adsorpciona hromatografija

Osnova ove metode je pojava adsorpcije, zbog čega je i nazvana adsorpciona hromatografija. Ona se najjednostavnije može definisati kao odvajanje supstancija na osnovu njihovog različitog afiniteta prema jednom adsorbensu, nepokretnoj fazi. Kao adsorbens se može upotrebiti aluminijum-oksidi, silika gel, kalcijum-karbonat, škrob i drugi.

Uzorak za analizu se rastvori u pogodnom rastvaraču i propusti kroz stub adsorbensa u staklenoj cevi. Na čestice adsorbensa uvek će se prvo adsorbovati oni molekuli koji imaju najveći afinitet, tj. najveće sile adsorpcije, potiskujući u niže slojeve one molekule koji su vezani silama manjeg afiniteta. Na taj način se dobija stub od više zona. Međutim, razdvajanje zona još nije potpuno. Naknadnim dodatkom čistog rastvarača – razvijanjem hromatograma – dolazi do potpunog razdvajanja zona.

Ukoliko ispitivana supstancija nije obojena, kolona se prelijeva odgovarajućim reagensom, koji sa adsorbovanim supstancijama daje različito obojena jedinjenja. To je izazivanje hromatograma. Čitav postupak biće jasniji ako se prikaže na primeru.

Uzorak za analizu je rastvor smese soli gvožđa, bakra i kobalta. Ovaj rastvor se propusti kroz kolonu, koja kao adsorbens sadrži Al_2O_3 . Joni gvožđa će se zadržati prvi u gornjem delu stuba. Nešto niže će se izdvojiti joni bakra, a najniže će se spustiti joni kobalta (sl. 9). Ako je koncentracija soli mala, boja zona neće biti jasna, pa se hromatogram mora učiniti vidljivim – izazvati. To se postiže propuštanjem kroz stub rastvora kalijum-ferocijanida, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, koji sa jonima smese stvara različito obojena jedinjenja. Gornja zona se oboji plavo (Fe), srednja mrko (Cu), a donja zeleno (Co).



Slika 9. HROMATOGRAM RAZDVOJENIH JONOVA $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$ i $\text{Co}(\text{II})$

Podeona – particiona hromatografija

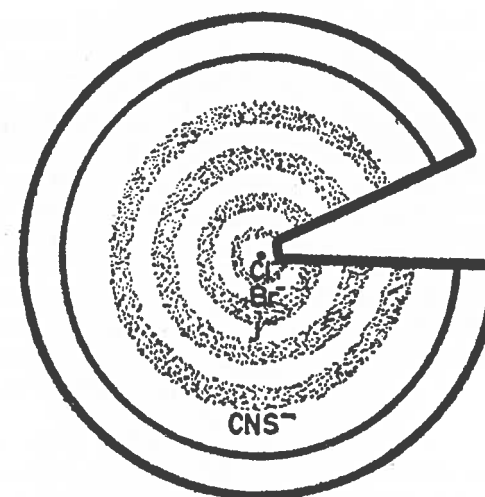
U podeonoj hromatografiji se koristi jedna čvrsta supstancija, nosač i dva rastvarača koji se ne mešaju. Jedan od rastvarača je obično voda ili neki drugi polaran rastvarač čvrsto vezan za nosač i čini nepokretnu, stacionarnu fazu. Drugi rastvarač, obično organski, čini pokretnu, mobilnu fazu. Supstancije iz smese se različito rastvaraju u ova dva rastvarača, odnosno različito se dele između dve faze. Na osnovu te različite rastvorljivosti vrši se razdvajanje supstancija. Supstancija koja se bolje rastvara u organskom rastvaraču kreće se brže od one koja se bolje rastvara u vodi. Podeona hromatografija može da se izvede na:

- stubu,
- papiru,
- tankom sloju.

Papirna hromatografija je vrlo brzo potisnula hromatografiju na stubu. Naročito je pogodna za mikrokoličine ispitivane materije. Kao nosač u papirnoj hromatografiji se koristi specijalna vrsta hartije za ceđenje. Kao pokretna faza služi neki organski rastvarač.

Razdvajanje papirnom hromatografijom izvodi se tako što se nanese kap rastvora smese koja se ispituje na jedan kraj hartije, na startnu liniju, i ostavi da se osuši. Potom se hartija unese u zatvorenu staklenu posudu, komoru, u kojoj se nalazi smesa rastvarača, a koja je zasićena vodenom parom i parom organskog rastvarača. Ivica hartije u blizini startne linije se unese u smesu rastvarača. Rastvarač polako teče duž hartije i razdvaja supstancije koje su adsorbovane na hartiji. One supstancije koje se više rastvaraju u organskom rastvaraču kreću se brže i odlaze dalje od startne linije, a slabije rastvorene ostaju bliže startu. Pošto je razvijanje završeno, ako su zone bezbojne, treba izvršiti izazivanje hromatograma prskanjem hartije odgovarajućim reagensom.

Papirna hromatografija ima primenu i u neorganskoj kvalitativnoj analizi. Na slici 10 prikazano je razdvajanje anjona hlorida, bromida, jodida i rodanida iz smese pomoću kružne papirne hromatografije. Vide se četiri odvojene zone u vidu koncentričnih krugova, od kojih je startu, koji je u centru, najbliži hlorid, a najdalji rodanid.



Slika 10. HROMATOGRAM HLORIDA, BROMIDA, JODIDA I RODANIDA

Tankoslojna hromatografija je po tehnici rada i primeni slična papirnoj. Kao adsorbens se koristi silika gel, koji se ravnomerno, u vidu kaše nanosi na staklenu ploču pomoću naročitog uređaja. Ovako pripremljena staklena ploča vertikalno se uroni u staklenu kadu na čijem se dnu nalazi odgovarajući rastvarač i zahvaljujući njemu na ploči dolazi do razdvajanja pojedinih supstancija koje se ispituju. Pogodna je za mikroanalize kao i papirna hromatografija, a prednost joj je u tome što je osjetljivija, što je mnogo brža (oko 30 minuta) i što za izazivanje mogu da se upotrebe i reagensi koji razaraju hartiju.

*
* *

Ovde je opisan samo osnovni princip adsorpcione i particione hromatografije, dok detaljnija uputstva i ostale vrste hromatografije, kao hromatografija pomoću jonskih izmenjivača i gasna hromatografija, nisu predviđeni ovim udžbenikom.



3. Kvantitativna hemijska analiza

3.1. ZADATAK I ZNAČAJ KVANTITATIVNE ANALIZE

Zadatak kvantitativne hemijske analize je određivanje količine neke supstancije, kao i koncentracije pojedinih sastojaka u smesi ili jedinjenju.

Značaj kvantitativne analize je veoma veliki, kako za nauku tako i za praktičan život. Hemija je u svome razvoju bila samo veština, sve dok Lomonosov i Lavoazje (Lavoisier) nisu počeli da se služe vagom 1774. godine. Oni su prvi kvantitativno ispitivali hemijske reakcije. Primenom kvantitativne analize počinje novo poglavlje hemije kao egzaktna nauka. Osnovni hemijski zakoni zasnivaju se na rezultatima kvantitativne analize.

S obzirom na veliki značaj kvantitativne analize, i odgovornost hemičara – analitičara je vrlo velika. Od njega se traži, s jedne strane, dobro poznavanje teorije i praktičnog rada, a s druge strane savestanost i tačnost u radu. Svaki nesiguran i nepouzdan rezultat mora se obavezno odbaciti i analiza ponoviti.

3.2. PODELA METODA KVANTITATIVNE ANALIZE

Prema tipu reakcije i prema načinu izvođenja, metode kvantitativne analize mogu biti hemijske, fizičko-hemijske i fizičke.

Hemijske metode kvantitativne analize se zasnivaju na hemijskim reakcijama. Njihova primena je najstarijeg datuma i zato se često nazivaju klasičnim metodama. U hemijske metode spadaju dva potpuno različita postupka:

- 1) gravimetrija (težinska analiza) i
- 2) volumetrija (zapreminska analiza).

Fizičko-hemijske metode se zasnivaju na merenju fizičkih osobina ispitivane supstancije, nastale kao proizvod hemijske reakcije.

Fizičke metode kvantitativne analize se zasnivaju na merenju nekih fizičkih osobina ispitivane supstancije. Ovde se hemijske reakcije uglavnom ne koriste. Neke od fizičko-hemijskih i fizičkih metoda su: kolorimetrija, spektrofotometrija, polarografija, potenciometrija, konduktometrija, hromatografija, spektroskopija, spektrografija, polarimetrija i druge.

Za primenu fizičkih i fizičko-hemijskih metoda potrebni su odgovarajući instrumenti. Zato se ove dve grupe metoda nazivaju i instrumentalnim metodama. One su novijeg datuma. Obično su vrlo osetljive i brze.

*
* *

Svaka od ovih metoda ima svoje prednosti i nedostatke. Instrumentalne su brze i tačne, ali zahtevaju često vrlo skupe aparate. Gravimetrija daje vrlo tačne rezultate, ali

zahteva mnogo vremena. Koja će se od metoda kvantitativne analize koristiti zavisi od prirode supstancije, od svrhe analize, pa i od raspoložive opreme. Podaci o prirodi supstancije dobijeni su prethodnom kvalitativnom analizom.

Prema količini uzorka koji se uzima za analizu, sve kvantitativne metode se mogu podeliti na:

- a) makro – uzorak za analizu je veći od 100 mg;
- b) semimikro – veličina uzorka je od 10 do 100 mg;
- c) mikro – uzorak je manji od 10 mg.

Između ovih metoda nema principijelnih razlika. Različite su samo tehnike izvođenja.

3.3. GRAVIMETRIJA

3.3.1. PRINCIP GRAVIMETRIJSKE METODE

Gravimetrija je metoda kvantitativne analize koja se zasniva na merenju mase supstancije koja se određuje. Naziv „gravimetrija“ potiče od latinske reči *g r a v i s* – težak.

Gravimetrija je jedna od najstarijih i najviše ispitivanih kvantitativnih metoda. Pretežno se koristi za određivanje makrokoličina uzorka. Selektivna je i spada u grupu najtačnijih metoda. Tačnost koja može njome da se postigne ide i do 99,9%.

Princip gravimetrijske analize se sastoji u izdvajanju ispitivane supstancije u što čistijem obliku, tačno poznatog, određenog hemijskog sastava koji je pogodan za merenje. Iz izmerene količine izračunava se masa uzorka.

Suština metode je u tome da se uzorak iz rastvora istaloži pogodnim specifičnim reagensom u što teže rastvorljivo jedinjenje. Nastali talog se ceđenjem odvaja od rastvora, pa se ispira radi uklanjanja viška reagensa i adsorbovanih nečistoća. Čist talog se suši, odnosno žari i meri. Iz količine taloga poznatog stehiometrijskog sastava i njegove molekulske mase izračunava se količina određivanog uzorka.

3.3.2. OPERACIJE U GRAVIMETRIJSKOJ ANALIZI

Osnovne operacije kod različitih određivanja su uvek iste. To su:

- | | |
|---------------|-----------------------|
| 1) taloženje, | 4) sušenje i žarenje, |
| 2) ceđenje, | 5) merenje, |
| 3) ispiranje, | 6) izračunavanje. |

Taloženje

Taloženje se najčešće primenjuje kao postupak za izdvajanje ispitivane supstancije u gravimetrijskoj analizi. Svaki talog nije pogodan za gravimetrijsko određivanje. Za uspešno izvođenje gravimetrijske analize treba da bude ispunjeno nekoliko uslova.

1. Talog treba da bude što teže rastvorljiv. U rastvoru je dozvoljeno da ostane najviše 0,1 mg datog jedinjenja, što je ispod osetljivosti analitičke vage. To istovremeno znači da je postignuto kvantitativno taloženje u makroanalizi. Preporučljivo je da molekulska masa taloga bude što veća.
2. Stvoreni talog treba da bude takav da može što lakše, brže i potpunije da se procedi, odnosno odvoji od rastvora. Ukoliko je talog kristalan, kristali treba da budu što krupniji da ne bi mogli prolaziti kroz pore hartije za ceđenje. Koloidni talog treba da bude u okviru hidrogela.
3. Talog treba da bude hemijski potpuno čist, dobro ispran od svih rastvornih primesa, od viška taložnog sredstva i drugih nečistoća.
4. Hemijski sastav taloga mora da bude tačno određen i da odgovara hemijskoj formuli. Talog mora da bude pogodan za merenje i postojan, da se u toku merenja ne menja. Ovo se postiže sušenjem ili žarenjem taloga, na primer prevođenjem gvožđa(III)-hidroksida žarenjem u stabilan oblik gvožđe(III)-oksida.

Tačnost gravimetrijskog izvođenja u velikoj meri zavisi od toga koliko su ispunjeni navedeni uslovi. Stvoreni talog ispunjava te uslove samo u određenim okolnostima.

– Za taloženje se bira takav reagens koji sa ispitivanim jedinjenjem daje što manji proizvod rastvorljivosti. Na primer, katjon barijuma može da se taloži u obliku barijum-karbonata ili barijum-sulfata. Proizvod rastvorljivosti i rastvorljivost u mg/dm^3 za ova jedinjenja iznosi:

$$K_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-10}, \text{ odnosno } 2,5 \text{ mg/dm}^3,$$

$$K_{\text{BaCO}_3} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 1,9 \cdot 10^{-9}, \text{ odnosno } 13 \text{ mg/dm}^3.$$

Iz datog primera se može zaključiti da će taloženje barijuma biti potpunije u obliku BaSO_4 .

– Za kvantitativno taloženje potrebno je da se uvek doda mali višak taložnog reagensa, zbog toga što zajednički jon u višku smanjuje rastvorljivost taloga. Ovo se opet može videti iz primera barijum-sulfata: K_{BaSO_4} za datu temperaturu je uvek $1,2 \cdot 10^{-10}$. Ako se poveća koncentracija SO_4^{2-} , obavezno mora u odgovarajućoj meri da se smanji koncentracija Ba^{2+} , što se postiže izdvajanjem taloga.

– Da bi greška gravimetrijske analize bila što manja, talog mora da bude što čistiji. Prilikom taloženja često dolazi do neželjene pojave onečišćenja taloga. U rastvoru i pri najpovoljnijim uslovima rada nalaze se i strani joni, primeše, koji mogu adsorpcijom da se vežu za talog. Adsorpcija primesa može da bude na površini taloga ako je talog amorfan pa čestice imaju veliku površinu. Jačina sila adsorpcije raste sa porastom površine čestica, koja je veća ukoliko su čestice sitnije. Zbog toga je jasno da čestice taloga treba da budu što krupnije.

– Kod kristalnih taloga dolazi i do *okluzije*. To je pojava kada strani joni prodiru u unutrašnjost čestice i uklapaju se u kristalnu rešetku (nastaju mešani kristali, primer olova u kristalu barijum-sulfata). Obe ove pojave, površinska adsorpcija i okluzija, nazivaju se *koprecipitacija*, uporedno taloženje, „sataloženje“. Da ne bi došlo do koprecipitacije,

taloženje se vrši iz razblaženih i zagrejanih rastvora. Pri tome se izdvajaju talozi u obliku krupnih čestica.

– Amorfni talozi lako prelaze u koloidno stanje (hidrosol) i kao takvi lako prolaze kroz filtrir-papir. Ovo se sprečava ako se pri taloženju doda mala količina jakog elektrolita, prvenstveno lako isparljivog, kao amonijum-nitrat ili nitratna kiselina. Povišenjem temperature i prisustvom jakog elektrolita pojačava se koagulacija, koloidni rastvor pretvara se u talog, gel.

Cedenje i ispiranje taloga

Talog se odvaja od rastvora cedenjem. Na koji način i pomoću kakvog filtra će se to raditi, zavisi od prirode taloga.

Radi dobijanja tačnog rezultata talog mora da bude čist. Koprecipitacija ne može da se izbegne naročito pri taloženju, ali može sasvim da se smanji ispiranjem taloga. Slegnuti talog, koji je na dnu čaše, najuspešnije i najbrže se ispira prvo u čaši, talog se odvaja odlivanjem dekantovanjem, a posle na filtru. Da bi se izbeglo rastvaranje i da ne bi došlo do peptizacije taloga, vodi za ispiranje dodaje se malo taložnog reagensa i jakog elektrolita. Kristalni talozi se ispiraju lakše nego želatinozni.

Sušenje i žarenje taloga

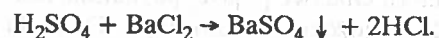
Kvantitativno istaloženo jedinjenje treba prevesti u oblik koji je stabilan i pogodan za merenje. To se postiže sušenjem ili žarenjem. Koji postupak će se primeniti zavisi od prirode taloga. Postupak, kako sušenja, tako i žarenja ponavlja se do konstantne mase. Posle sušenja ili žarenja guč ili porculanski lončić sa talogom se pomoću mašica prenosi u eksikator u kome treba da se hladi do sobne temperature. Za ovo je potrebno oko 30 minuta. Dok se talog hladi, poželjno je da eksikator bude u istoj prostoriji gde je i vaga.

Merenje

Pošto se osušeni ili izžareni talog ohladio do temperature na kojoj je i vaga, vrši se merenje. Tečnost koja se traži u makroanalizi je 0,1 mg, što se postiže običnom analitičkom vagom. Postupak merenja je detaljno opisan u *Praktikumu*.

3.3.3. IZRAČUNAVANJE REZULTATA

Izračunavanje rezultata je završni stupanj u svakoj gravimetrijskoj analizi. Rezultat svake kvantitativne analize, pa i gravimetrije, može da se izrazi bilo brojem grama ili nekom od koncentracija. Izračunavanje je veoma jednostavno. Količina ispitivane supstancije se izračunava iz stehiometrijskog odnosa koji je dat hemijskom jednačinom. Ovo će se najbolje razumeti iz sledećeg primera gravimetrijskog određivanja sulfatne kiseline:



Količina sulfatne kiseline (x grama) izračunava se iz mase izmerenog taloga (a grama) na osnovu odnosa masa molova sulfatne kiseline i barijum-sulfata, koji je dat proporcijom:



odakle je:

$$x = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{BaSO}_4} \cdot a.$$

Odnos $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{BaSO}_4}$ naziva se *gravimetrijski faktor* i obeležava se sa F . On uvek predstavlja

odnos mase mola tražene supstancije i mase mola supstancije koja se meri. U datom primeru je:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 &= 98,08 \text{ g} \\ 1 \text{ mol BaSO}_4 &= 233,42 \text{ g} \end{aligned} \quad F = \frac{98,08}{233,42} = 0,4202.$$

Odnos F pokazuje koliko se grama određivane supstancije nalazi u jednom gramu taloga. Množenjem izmerene mase taloga BaSO_4 (a) gravimetrijskim faktorom dobija se tražena količina sulfatne kiseline u probi:

$$x = f \cdot a, \quad x = 0,4202 \cdot a \text{ (grama)}.$$

Znači, u ispitivanoj probi sulfatne kiseline nalazi se $0,4202 \cdot a$ grama.

3.3.4. PRIMERI GRAVIMETRIJSKIH ODREĐIVANJA

Katjoni se obično gravimetrijski određuju taloženjem u obliku hidroksida, sulfata, hlorida, fosfata, oksalata i dr.

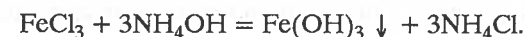
U obliku hidroksida taložiće se oni katjoni koji daju veoma slabo rastvorljive hidrokside, kao gvožđe(III) ($K_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 10^{-38}$), aluminijum(III) ($K_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 10^{-33}$) i drugi.

Ovako dobijeni hidroksidi posle ispiranja i sušenja obično se žarenjem prevode u okside i kao takvi mere.

U obliku sulfata talože se u gravimetrijskoj analizi oni katjoni koji daju teško rastvorne sulfate u obliku kristalnog taloga (barijum, olovo).

Određivanje gvožđa

Za gravimetrijsko određivanje gvožđa potrebno je da ono bude prisutno u analizi u trovalentnom obliku, jer se jedinjenja trovalentnog gvožđa slabije rastvaraju. Najmanje rastvorljivo jedinjenje je gvožđe(III)-hidroksid ($K_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 10^{-38}$), a rastvorljivost je oko 10^{-8} mg/dm^3 . Zato je potrebno pre taloženja da se nitratnom kiselinom izvrši oksidacija eventualno prisutnog Fe(II) u Fe(III). Kao taložni reagens najpogodniji je amonijum-hidroksid, sa kojim gvožđe(III)-jon gradi slabo rastvoran gvožđe(III)-hidroksid:

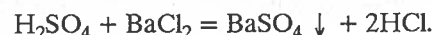


Nagrađeni talog je želatinozan, mrkocrvene boje. Zbog njegovih koloidnih osobina taloženje se izvodi u zagrejanom rastvoru, u prisustvu amonijum-nitrata (NH_4NO_3). Pod ovim uslovima koagulacija je potpuna, a talog je manje želatinozan i slabije adsorbuje

strane jonove. Ovakav talog se može bolje, potpunije isprati i lakše filtrirati. Talog gvožđe(III)-hidroksida nema konstantan sastav jer sadrži promenljive količine vode $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$. Zbog toga je neophodno da se talog žarenjem prevede u oksid Fe_2O_3 , u jedinjenje konstantnog sastava, i kao takav meri.

Određivanje sulfatne kiseline

Sulfatna kiselina i sulfati određuju se gravimetrijski taloženjem pomoću barijum-hlorida ($K_{\text{BaSO}_4} = 1,2 \cdot 10^{-10}$):



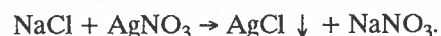
Barijum-sulfat se taloži iz rastvora hloridne kiseline, čija je koncentracija $0,05 \text{ mol/dm}^3$. Pri tome se sprečava taloženje drugih anjona barijumom (BaCO_3 , BaCrO_4 i drugi).

Iz neutralnih rastvora taloži se veoma sitan kristalni talog BaSO_4 , koji prolazi kroz filtrir-papir. Da bi se istaložili što krupniji kristali, koji će se lako cediti, rastvor H_2SO_4 treba da bude dovoljno razblažen, kiseo i zagrejan. Reagens za taloženje BaSO_4 takođe treba da se zagreje. Pod ovakvim uslovima smanjuje se i koprecipitacija. Sitno kristalan talog BaSO_4 i koprecipitacija su posebno ozbiljan problem u gravimetrijskom određivanju sulfatne kiseline i sulfata. Naročito lako se koprecipitiraju joni kalijuma, alkalni metali, gvožđe i drugi. Zbog prisustva ovih jonova u talogu masa barijum-sulfata je manja od prave vrednosti.

Kristali BaSO_4 okluđuju u vodu koju teško otpuštaju sušenjem, zbog čega barijum-sulfat treba da se žari. Barijum-sulfat je postojan do 1400°C .

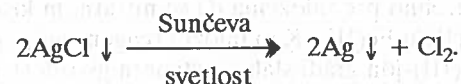
Određivanje hlorida

Hloridi se gravimetrijski određuju taloženjem iz slabo kiselog rastvora u obliku belog, sirastog taloga srebro-hlorida ($K_{\text{AgCl}} = 1,2 \cdot 10^{-10}$, a rastvorljivost $1,5 \text{ mg/dm}^3$):



U početku taloženja stvara se delimično koloidni AgCl , koji se kasnije koaguliše i postaje zgrušan, sirast. Ovaj talog se lako filtrira i ispira od nečistoće. Za ispiranje taloga koristi se veoma razblažen rastvor nitratne kiseline, jer bi ispiranje samo čistom vodom lako dovelo do peptizacije.

Talog AgCl je veoma osetljiv na svetlost. Stoga se u toku izvođenja analiza mora zaštititi od svetlosti. Dužim stajanjem na jakoj svetlosti dolazi do razlaganja srebro-hlorida prema jednačini:



Izdvajanje elementarnog srebra se primećuje po pojavi ljubičastosivog taloga.

Talog AgCl treba cediti kroz guč, prethodno osušen do konstantne mase a nikako ne preko filtrir-papira, pošto se AgCl vrlo lako redukuje do elementarnog srebra ugljenikovim jedinjenjima iz papira ili redukujućim gasovima koji nastaju sagorevanjem papira. Talog AgCl se suši na niskoj temperaturi, oko 120°C i meri kao AgCl .

Određivanje kristalne vode

Određivanje vode u čvrstim supstancijama ima veliki značaj. Voda je vrlo često sastavni deo nekog jedinjenja, bilo kao kristalna voda, bilo kao vlaga (higroskopna voda).

Kada je potrebno da se izvrši neka kompletna analiza, obavezno treba odrediti i količinu prisutne vode. Određivanje vode se najčešće zasniva na njenim fizičkim osobinama, od kojih je jedna isparljivost.

U gravimetriji se obično koristi indirektna metoda. Zagrevanjem se voda ukloni iz uzorka, ispari, pa se iz razlike mase uzorka sa vodom i mase bez vode izračunava količina prisutne vode u ispitivanom uzorku. Po ovom principu se određuje i kristalna i higroskopna voda. U raznim jedinjenjima kristalna voda je vezana različitom jačinom. Stoga je i temperatura potrebna za njeno uklanjanje različita. Neke soli na nižim temperaturama (oko 105°C) gube samo delimično vodu. Stoga zagrevanje treba izvoditi prema supstanciji u kojoj se određuje kristalna voda. Na primer, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na 105°C samo delimično gube vodu, a $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gubi oba molekula vode na 125°C i prelazi u bezvodni barijum-hlorid.

PITANJA I ZADACI

1. U čemu je suština gravimetrijske metode?
2. Koje su osnovne operacije u gravimetrijskoj metodi?
3. Da li se svaka taložna reakcija može koristiti u gravimetrijskoj analizi?
4. Kolika je tačnost gravimetrijske metode?
5. Šta je glavni nedostatak gravimetrije?
6. Kada se smatra da je taloženje kvantitativno?
7. Kako se može smanjiti rastvorljivost nekog teško rastvornog jedinjenja?
8. Koje uslove treba da ispunjava talog za uspešnu gravimetrijsku analizu?
9. Šta može da bude uzrok onečišćenja taloga?
10. Šta je koprecipitacija?
11. Šta je okluzija?
12. Pri kakvim se uslovima taloženja stvaraju krupni kristali?

3.4. VOLUMETRIJA

3.4.1. OPŠTI PRINCIPI I PODELA VOLUMETRIJE

Suština volumetrije ili zapreminske metode je određivanje nepoznatog sadržaja ispitivanog rastvora pomoću rastvora tačno poznate koncentracije. To se postiže merenjem zapremine jednog rastvora – reagensa – koja je potrebna da kvantitativno reaguje sa određenom zapreminom drugog rastvora. Reakcija je završena kada oba rastvora izreaguju u stehiometrijskom odnosu.

Po pravilu, ne dodaje se nikada previše reagensa, kao u gravimetrijskoj analizi, već tačno onoliko koliko je potrebno za kvantitativnu reakciju.

Iz ovoga sledi da je **volumetrija** metoda kvantitativne analize koja se zasniva na merenju zapremine rastvora poznate koncentracije potrebne da kvantitativno izreaguje sa određenom zapreminom rastvora nepoznate koncentracije.

Rastvori reagensa poznate, tačno određene koncentracije koji se koriste u volumetriji za kvantitativno određivanje nazivaju se **standardni rastvori**. Ovi rastvori se nazivaju još i titracioni rastvori ili *titranti*. Ispitivana supstancija se naziva **titrovana supstancija**.

Postupak dodavanja standardnog rastvora ispitivanom rastvoru, sve dok se reakcija ne završi, naziva se **titracija**. Naziv titracija potiče od reči titar (fr. *le titre* – sadržaj, naslov).

Volumetrija kao hemijska metoda zasniva se na hemijskim reakcijama. Uzrok hemijske reakcije može da bude dvojak:

1) razmena jona – do reakcije dolazi usled stvaranja slabog elektrolita vode (H_2O), usled stvaranja teško rastvornog jedinjenja ($AgCl$) ili zbog građenja kompleksa; i

2) razmena elektrona – reakcije su oksidoredukcione.

Da bi mogla da se koristi u volumetrijskoj analizi, reakcija mora da bude:

– stehiometrijska (prema jednačini) bez sporednih reakcija;
– konačna, jer se povratne reakcije ne mogu koristiti u volumetrijskoj analizi zbog uspostavljanja ravnoteže;

– brza, trenutna, kakve su mahom sve jonske reakcije, a

– završna tačka titracije treba da bude jasno uočljiva da bi mogla što tačnije da se odredi.

Klasifikacija volumetrijskih metoda

U zavisnosti od tipa hemijske reakcije koja se primenjuje pri titraciji, volumetrijske metode se dele na četiri glavne grupe.

1. **Metoda neutralizacije** – zasniva se na reakciji sjedinjavanja vodonikovih i hidroksilnih jonova, iz rastvora koji reaguju, u molekul vode:



Metode neutralizacije se dele na acidimetriju i alkalimetriju.

2. **Taložne metode** (metode precipitacije) – obuhvataju reakcije pri kojima se stvaraju jedinjenja teško rastvorljiva u vodi. Od njih se najčešće primenjuje *argentometrija*, kod koje se kao taložni reagens koristi srebro-nitrat.

3. **Metode kompleksometrije** – u kojima se koristi reakcija stvaranja stabilnih kompleksa između metalnih jonova i kompleksona.

4. **Metode oksidoredukcije** – koje se zasnivaju na reakcijama razmene elektrona između oksidacionog i redukcionog sredstva. Dele se, prema oksidacionom sredstvu, na permanganometriju (oksidaciono sredstvo je kalijum-permanganat – $KMnO_4$), jodimetriju (oksidaciono sredstvo je jod – J_2) i druge.

3.4.2. STANDARDNI RASTVORI

Za izvođenje jedne volumetrijske analize neophodan je rastvor tačno određene koncentracije, *standardni rastvor*. Standardni rastvor treba da reaguje kvantitativno sa ispitivanim jedinjenjem.

Prema načinu pripremanja, standardni rastvori se dele na *primarne*, koji se pripremaju direktno, i *sekundarne* – pripremaju se indirektno, određivanjem pomoću primarnih standardnih rastvora.

Primarni standardni rastvori

Za pripremanje primarnih standardnih rastvora koriste se supstancije koje se nazivaju *ishodne, primarne*, odnosno polazne supstancije. Od ovih supstancija se primarni standardni rastvori pripremaju tako što se izračunata količina tačno odmeri analitičkom vagom i rastvori u mernom balonu do određene zapremine.

Ishodne supstancije moraju da ispunjavaju određene uslove, od kojih su najvažniji sledeći:

– da su sasvim čiste i da potpuno odgovaraju hemijskoj formuli. Taj uslov ispunjavaju one čiji je stepen čistoće najveći, tj. „p r o a n a l y s i” (p.a.);

– da su postojane i da se ne menjaju tokom merenja, niti dužim stajanjem; ne smeju se menjati ni pod uticajem vlage, kiseonika i drugo, ne smeju biti isparljive (kao J_2). Njihovi rastvori takođe moraju da budu stabilni;

– da su dovoljno rastvorljive;

– da su postojane na temperaturi do $120^\circ C$;

– njihov rastvor sa titrovanom supstancijom treba da reaguje brzo i u stehiometrijskom odnosu;

– po mogućnosti treba da imaju što veću molekulsku masu, da bi relativna greška pri merenju bila što manja.

U praksi se najčešće upotrebljavaju sledeće ishodne supstancije: natrijum-karbonat (Na_2CO_3), natrijum-bikarbonat ($NaHCO_3$), natrijum-tetraborat ($Na_2B_4O_7$), benzojeva kiselina (C_6H_5COOH), kalijum-biftalat ($KHC_8H_4O_4$), oksalna kiselina ($H_2C_2O_4$), natrijum-oksalat ($Na_2C_2O_4$), kalijum-bihromat ($K_2Cr_2O_7$), natrijum-hlorid ($NaCl$) i druge.

Sekundarni standardni rastvori

Ovi rastvori ne pripremaju se tako jednostavno kao primarni. U njima su rastvorene takve supstancije koje ne mogu tačno da se odmere, jer već u toku merenja menjaju masu. One mogu da vezuju ugljen-dioksid, da otpuštaju ili vezuju vodu, lako se raspadaju ili isparavaju. Na primer, alkalni hidroksidi adsorbuju vodenu paru i ugljen-dioksid iz vazduha, pa uvek sadrže izvesnu količinu alkalnih karbonata. Koncentrovana hloridna kiselina, kao i čvrst, elementaran jod lako isparavaju dok njihove pare nagrizaaju metalne delove vage.

Prema tome, od ovakvih jedinjenja ne mogu da se naprave rastvori tačne koncentracije njihovim direktnim merenjem analitičkom vagom i rastvaranjem u vodi određenog broja molova u mernom balonu. Stoga se prvo pripremi rastvor približne koncentracije, a zatim se tačna koncentracija određuje titrovanjem primarnim standardnim rastvorom. Ovaj postupak se naziva **standardizacija rastvora**.

Koncentracija standardnih rastvora može da se izrazi *koncentracijom* – brojem molova rastvorene supstancije u jednom kubnom decimetru rastvora, ili *titrom* – brojem grama rastvorene supstancije u jednom kubnom centimetru rastvora.

3.4.3. ZAVRŠNA TAČKA TITRACIJE

Završna tačka titracije je momenat kada je reakcija završena. Ona se postiže kada standardni rastvor i titrovana supstanca kvantitativno izreaguju u stehiometrijskom odnosu. Određivanje završne tačke predstavlja ozbiljnu teškoću u volumetrijskoj analizi. Ovo može da se obavi vizuelno (promenom boje rastvora) ili fizičko-hemijskim merenjima. Ako je jedan od rastvora koji reaguju obojen pa se pri reakciji sa drugim rastvorom boja menja, završna tačka se primećuje po ovoj promeni boje. Na primer, kalijum-permanganat (KMnO_4) crvenoljubičaste boje pri titraciji oksalnom kiselinom prelazi u bezbojno jedinjenje. Dok u rastvoru ima oksalne kiseline, rastvor KMnO_4 će se obezbojavati. Prva kap KMnO_4 dodata u višku ostaće neredukovana i obojiće rastvor ružičasto, a to znači da je postignut kraj titracije.

Međutim, u većini slučajeva rastvori nisu obojeni, pa se za određivanje završne tačke titracije koriste pomoćne supstance koje se nazivaju *indikatori* (lat. *i n d i c o* – pokazujem).

Indikatori su jedinjenja koja se dodaju titracionom rastvoru u maloj količini. Oni ne utiču na tok hemijske reakcije, ali primenom boje pri dodatku najmanjeg viška standardnog rastvora ukazuju na pojavu završne tačke titracije, odnosno na kraj reakcije.

*
* *

Uslovi i prednosti volumetrije

Za uspešno izvođenje jedne volumetrijske analize potrebno je da se najvećom preciznošću odmere zapremine oba rastvora, standardnog i titracionog. Zbog ovog odmeravanja zapremine metoda je dobila naziv volumetrija. Sa najvećom tačnošću mora da se odredi koncentracija standardnog rastvora, jer ona služi kao osnova u analizi. Najzad, neophodno je da se što preciznije odredi završna tačka titracije, što se postiže izborom pogodnog indikatora.

Pri pravilnom izvođenju analize volumetrijskom metodom može da se postigne tačnost od 0,1 do 0,05%. Treba istaći da je gravimetrija tačnija metoda od volumetrije. Tačnost koja se postiže gravimetrijom je od 0,01 do 0,005%. Međutim, glavna prednost volumetrije je u tome što se analize izvode vrlo brzo. Jedna analiza može da se završi za vreme od nekoliko minuta do jednog časa. Gravimetrijska analiza traje neuporedivo duže: od nekoliko sati do 24 časa, zbog niza dugotrajnih operacija (ceđenje, sušenje ili žarenje, merenje). Manja tačnost volumetrije se nadoknađuje time što se povećava broj mogućih ponavljanja analize; jedna analiza može u kratkom vremenu da se ponovi više puta (najmanje tri puta).

Pri izboru metode za kvantitativnu analizu traži se ona koja daje najtačnije rezultate za najkraće vreme.

3.4.4. IZRAČUNAVANJE REZULTATA U VOLUMETRIJI

Za izračunavanje rezultata volumetrijske analize treba znati zapremine oba rastvora i koncentraciju standardnog rastvora, kao i stehiometrijski odnos između standardnog rastvora i titrovane supstance u hemijskoj reakciji. Stehiometrijski odnos može lako da se dobije iz sredene hemijske jednačine.

Izračunavanje će biti jasnije ako se prikaže na primerima.

I primer. – Izračunati broj grama sirćetne kiseline (CH_3COOH) u $25,00 \text{ cm}^3$ rastvora kada je za titraciju utrošeno $20,00 \text{ cm}^3$ rastvora NaOH koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Prvo treba izračunati broj molova standardnog rastvora NaOH koji je utrošen pri titraciji do završne tačke, tj. koliko molova NaOH se nalazi u $20,00 \text{ cm}^3$ rastvora koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Pošto je koncentracija NaOH $0,1 \text{ mol/dm}^3$, to znači:

$$\begin{array}{r} 1\,000 \text{ cm}^3 \text{ NaOH sadrži } 0,1 \text{ mol} \\ 20 \text{ cm}^3 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad x \\ \hline \text{iz čega sledi} \quad x = \frac{0,1 \cdot 20}{1\,000} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mola NaOH.} \end{array}$$

Jednačina za reakciju standardnog rastvora i titrovane supstance je:



Iz jednačine se vidi da jedan mol CH_3COOH reaguje sa jednim molom NaOH , što znači da je kod *završne tačke titracije broj utrošenih molova NaOH i CH_3COOH jednak*. U ispitivanom uzorku od $25,00 \text{ cm}^3$ CH_3COOH ima, dakle, isti broj, $2 \cdot 10^{-3}$ molova CH_3COOH .

Broj grama sirćetne kiseline dobija se množenjem broja molova CH_3COOH masom jednog mola. Molarna masa CH_3COOH je 60 g .

$$2 \cdot 10^{-3} \cdot 60 = 120 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 0,12 \text{ g CH}_3\text{COOH u } 25,00 \text{ cm}^3 \text{ rastvora.}$$

Na osnovu ovog izračunatog primera može da se izvede opšte pravilo. Ako se koncentracija standardnog rastvora obeleži sa c_{NaOH} a utrošena zapremina sa V_{NaOH} , ukupan broj utrošenih molova NaOH za neutralizaciju CH_3COOH do završne tačke moći će da se izračuna na sledeći način:

$$\begin{array}{r} 1\,000 \text{ cm}^3 \text{ NaOH sadrži } c \text{ molova} \\ V \text{ cm}^3 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad x \quad \text{,,} \\ \hline x = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1\,000} \end{array}$$

Koliko je molova titrovane supstance pri tome utrošeno zavisi od hemijske reakcije. U slučaju kada reaguje jedan mol standardnog rastvora sa jednim molom titrovanog rastvora (ispitivane supstance), molski odnos je 1:1. Broj utrošenih molova reagujućih supstancija biće jednak u završnoj, odnosno ekvivalentnoj tački.

Međutim, kada sa jednim molom standardnog rastvora reaguje više molova titrovanog rastvora, ili obrnuto, te molski odnos nije 1:1, u završnoj tački titracije broj utrošenih molova reagujućih rastvora neće biti jednak. Koliki će broj molova da reaguje zavisi od stehiometrijskog odnosa molova, koji pokazuje hemijska jednačina, odnosno koeficijenti u hemijskoj jednačini.

U navedenom primeru broj molova sirćetne kiseline biće jednak broju molova NaOH :

$$\frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1\,000} \text{ u } 25,00 \text{ cm}^3 \text{ rastvora.}$$

Ako jedan mol sirćetne kiseline ima masu 60 g, u 25,00 cm³ rastvora biće $\frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1\,000} \cdot 60$ grama CH₃COOH.

Broj grama ispitivane supstancije može da se izračuna i preko koncentracije. Za reakcije u kojima standardni rastvor i titrovana supstanca reaguju u molском odnosu 1 : 1, biće u završnoj tački utrošen jednak broj molova reagujućih supstancija:

$$\text{odnosno: } \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1\,000} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{1\,000},$$

$$c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}}.$$

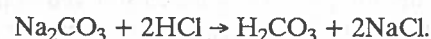
Ako su poznate zapremine oba rastvora i koncentracija standardnog rastvora, nepoznata koncentracija će se lako izračunati na osnovu izraza:

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Kada je broj molova reagujućih supstancija različit, tj. kada standardni i titrovani rastvor ne reaguju u molском odnosu 1 : 1, postupa se kao u sledećem primeru.

II primer. – Izračunati koncentraciju rastvora hloridne kiseline ako se za titraciju 50,00 cm³ tog rastvora troši 20,00 cm³ rastvora natrijum-karbonata (Na₂CO₃), koncentracije 0,1 mol/dm³, uz indikator metiloranž.

Titracija se odvija prema jednačini:



Broj utrošenih molova rastvora Na₂CO₃ koncentracije 0,1 mol/dm³ biće:

$$\frac{1\,000\text{ cm}^3 \text{ sadrži } 0,1\text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{20\text{ cm}^3 \text{ „ } x \text{ „}}$$

$$x = \frac{20 \cdot 0,1}{1\,000} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ molova Na}_2\text{CO}_3.$$

Iz jednačine se vidi da se za jedan mol Na₂CO₃ troši dva mola HCl. Prema tome, broj utrošenih molova HCl biće dva puta veći od broja molova Na₂CO₃, tj. jedan mol Na₂CO₃ reaguje sa dva mola HCl. To znači da u ovoj reakciji učestvuje 2 · 2 · 10⁻³, odnosno 4 · 10⁻³ mola HCl. Koncentracija rastvora HCl izračunava se na sledeći način:

$$\frac{50\text{ cm}^3 \text{ rastvora sadrži } 4 \cdot 10^{-3} \text{ mola HC}}{1\,000\text{ cm}^3 \text{ „ „ } x \text{ „}}$$

$$x = \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot 1\,000}{50} = 0,08 \text{ mol/dm}^3.$$

Koncentracija rastvora HCl je 0,08 mol/dm³.

Ili, do završne tačke titracije reagovalo je $\frac{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1\,000}$ molova natrijum-karbo-

nata sa $\frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}}{1\,000}$ molova hloridne kiseline. Pošto Na₂CO₃ i HCl reaguju u molском odnosu 1 : 2, to je:

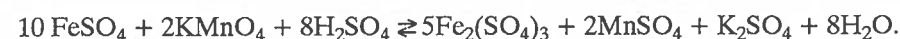
$$\frac{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{1\,000} \cdot \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}}{1\,000} = 1 : 2,$$

pa je:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{2 \cdot V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}}} = \frac{2 \cdot 20 \cdot 0,1}{50} = 0,08 \text{ mol/dm}^3.$$

III primer. – Izračunati broj grama gvožđa u 100,00 cm³ rastvora FeSO₄ od kojeg je uzeto 10,00 cm³ i za titraciju utrošeno 15,00 cm³ rastvora kalijum-permanganata (KMnO₄) koncentracije 0,1 mol/dm³.

Reakcija između ispitivanog rastvora FeSO₄ i standardnog rastvora KMnO₄ „teče“ prema jednačini:



Broj utrošenih molova standardnog rastvora KMnO₄ je:

$$\frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{KMnO}_4}}{1\,000}.$$

Iz jednačine se vidi da dva molekula KMnO₄ reaguju sa 10 molekula FeSO₄, što znači da je odnos molova 1 : 5. Na osnovu toga broj molova FeSO₄ je pet puta veći od broja utrošenih molova KMnO₄, odnosno broj molova:

$$\text{FeSO}_4 = 5 \cdot \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{KMnO}_4}}{1\,000}.$$

U datom zadatku broj molova FeSO₄ u 10 cm³ rastvora biće:

$$5 \cdot \frac{15 \cdot 0,1}{1\,000} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ molova FeSO}_4.$$

Količina gvožđa se dobija množenjem utrošenog broja molova masom jednog mol-atoma gvožđa (M_{Fe} = 55,85):

$$7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 55,85 = 418,88 \cdot 10^{-3} \text{ g Fe u } 10,00 \text{ cm}^3 \text{ rastvora}.$$

U celokupnoj količini rastvora od 100,00 cm³ biće deset puta više gvožđa, tj. 418,88 · 10⁻³ · 10 = 4,1888 g.

Na osnovu iznetih primera može se zaključiti da u završnoj tački titracije broj utrošenih molova standardnog rastvora i broj utrošenih molova titrovane supstancije stoje u odnosu koeficijenata datih hemijskom jednačinom (za reakciju 2HCl + Na₂CO₃ taj odnos je 2 : 1, a za 10 FeSO₄ + 2KMnO₄ je 5 : 1).

PITANJA I ZADATAK

1. U čemu je suština volumetrijske metode?
2. U koju grupu kvantitativnih metoda spada volumetrija?
3. Koje uslove mora da ispunjava hemijska reakcija da bi mogla da se koristi za volumetrijsko određivanje?

4. Na osnovu čega i kako se dele volumetrijske metode?
5. Koja su četiri tipa reakcija koje se koriste u titraciji?
6. Kako sve može da se izrazi koncentracija u volumetrijskoj analizi?
7. Šta se podrazumeva pod pojmom titracija?
8. Šta su standardni rastvori i kako se oni još nazivaju?
9. Kako i na osnovu čega se dele standardni rastvori?
10. Šta su primarni standardni rastvori?
11. Kako se nazivaju supstancije od kojih može da se napravi primarni standardni rastvor?
12. Nabrojati osobine koje mora da ima jedna ishodna supstanca.
13. Šta su sekundarni standardni rastvori?
14. Zbog čega NaOH i HCl ne mogu da budu primarne supstancije?
15. Kako se pripremaju sekundarni standardni rastvori?
16. Šta je završna tačka titracije?
17. Kada se smatra da je titracija završena?
18. Kako se određuje završna tačka titracije?
19. Koji podaci su potrebni za izračunavanje rezultata volumetrijske analize?
20. Kako se određuje broj molova utrošenih za titraciju standardnog rastvora?
21. Kako se izračunava broj utrošenih molova ispitivanog rastvora?
22. U kom odnosu se nalaze molovi standardnog i ispitivanog rastvora u završnoj tački titracije?

3.4.5. METODA NEUTRALIZACIJE

Volumetrijska metoda neutralizacije obuhvata sve one procese koji se svode na reakciju između hidronijum- i hidroksilnog jona, pri čemu se stvara molekul slabo jonizovanog jedinjenja, najslabijeg elektrolita, vode:



odnosno jednostavnije:



U reakciji između hloridne kiseline i natrijum-hidroksida, kako se vidi iz jednačine:



reagovali su samo H^+ joni iz kiseline i OH^- joni iz baze, pri čemu se primarno stvorio molekul vode, a anjon kiseline i katjon baze *nisu reagovali*, ni međusobno ni sa vodom, jer su joni jake kiseline i jake baze. U ovom slučaju neutralizacija je konačna reakcija; ovakav rastvor reaguje neutralno, a pH je 7. U svim drugim slučajevima neutralizacija je povratni proces, a rastvor nastale soli će reagovati kiselo ili bazno. Reakcija suprotna neutralizaciji naziva se hidroliza.

Ako se neutrališe jaka kiselina slabom bazom, rastvor će da reaguje kiselo, a ako reaguju slaba kiselina i jaka baza, rastvor će biti bazan.

Metodom neutralizacije određuju se kiseline i baze, kao i soli koje hidrolizuju, tj. hidrolizom daju kiselinu ili bazu, odnosno H^+ i OH^- jone. Pošto kiseline, baze i soli imaju široku primenu u praksi, to se i metoda neutralizacije najčešće koristi od svih volumetrijskih metoda. Titracije kod metode neutralizacije su brze i jednostavne. Za titraciju kiselina kao standardni rastvor koristi se jaka baza (NaOH), a za titraciju baza koristi se jaka kiselina (HCl). Na osnovu toga koji se standardni rastvor koristi izvršena je podela metoda neutralizacije na acidimetriju i alkalimetriju.

Acidimetrija je postupak u kojem se standardnim rastvorom kiseline određuje sadržaj baze (NaOH, KOH) ili soli (Na_2CO_3) koje hidrolizom daju višak OH^- jona.

Alkalimetrija je postupak pri kojem se standardnim rastvorom baze određuje sadržaj kiseline (HCl, H_2SO_4 , CH_3COOH) ili soli (NH_4Cl) koje se ponašaju kao kiseline, odnosno koje hidrolizom daju višak H^+ jona.

3.4.5.1. STANDARDNI RASTVORI U METODI NEUTRALIZACIJE

Kao standardni rastvori u ovoj metodi najčešće se koriste rastvori jakih baza i jakih kiselina (NaOH, KOH, HCl i H_2SO_4). Ovo su sekundarni standardni rastvori. Pripremaju se samo približno željenoj koncentraciji. Njihova tačna koncentracija određuje se standardizacijom pomoću primarnih standardnih rastvora.

Kao ishodne supstancije za određivanje tačne koncentracije približno napravljenog rastvora HCl u acidimetriji služe KHCO_3 , Na_2CO_3 i $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Ishodne supstancije u alkalimetriji su kalijum-biftalat, oksalna i ćilibarna kiselina. Pomoću njih se određuje tačna koncentracija približno napravljenog rastvora NaOH.

3.4.5.2. ODREĐIVANJE ZAVRŠNE TAČKE TITRACIJE I IZBOR INDIKATORA

Određivanje završne tačke je jedan od najvažnijih momenata u titraciji. U metodi neutralizacije i standardni i titrovani rastvori, kao i nastali proizvodi reakcije su bezbojni. Zbog toga se završna tačka titracije određuje dodatkom indikatora. To su supstancije pomoću kojih se završna tačka utvrđuje vizuelno. Indikatori koji se koriste u metodi neutralizacije nazivaju se **kiselo-bazni** indikatori, jer promenom boje označavaju kiselost, odnosno bazičnost rastvora. Njihova boja zavisi od pH rastvora. Obično imaju jednu boju kada su u molekularnom, a drugu u jonskom obliku. Uglavnom su složena organska jedinjenja, velike molekulske mase. Po hemijskom sastavu kiselo-bazni indikatori su slabe organske kiseline ili baze.

Danas je poznat niz kiselo-baznih indikatora koji se međusobno razlikuju po tome što im se područje promene boje nalazi u različitim intervalima pH, od 0 do 13 (sl. 11).

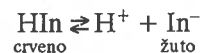
Indikatori koji menjaju boju u kiseloj sredini nazivaju se kiseli. Od njih se najčešće koriste metil-oranž i metil-crveno. Oni koji menjaju boju u baznoj sredini nazivaju se bazni indikatori (fenolftalein, timolftalein i dr.).

Iz slike 11 vidi se da su fenolftalein i timolftalein indikatori sa jednom bojom. Oni su bezbojni u kiseloj sredini, dok su u baznoj obojeni, prvi crveno, a drugi plavo. Ostali indikatori su sa dve boje, kako je prikazano na slici.

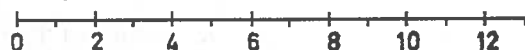
Promena boje indikatora u zavisnosti od pH vrednosti može da se objasni na dva načina. Po jednom, razlika u boji potiče otuda što ova jedinjenja imaju jednu molekulsku strukturu u kiselom, a drugu u baznom rastvoru. Oni se javljaju u dva ili više tautomernih oblika, što dolazi usled promene položaja vodonika u molekulu, a ovo zavisi od koncentracije H^+ , odnosno OH^- jona u rastvoru.

Po drugom objašnjenju (O s t w a l d), boja indikatora kao slabog elektrolita zavisi od njegove jonizacije. Na primer, metil-oranž je slaba organska kiselina, čiji su molekuli

obojeni crveno, a anjoni žuto. Ako se skraćeno označi formula metil-oranža kao HIn, u vodenom rastvoru postojaće sledeća ravnoteža:



pH INTERVAL PROMENE BOJE



KRISTAL-VIOLET	-- ŽUTO	PLAVO
KREZOL-CRVENO	-- CRVENO	ŽUTO
TIMOL-PLAVO	-- CRVENO	ŽUTO
BROMFENOL-PLAVO	-- ŽUTO	PLAVO
METIL-ORANŽ	-- CRVENO	ŽUTO
METIL-CRVENO	-- CRVENO	ŽUTO
BROMTIMOL-PLAVO	-- ŽUTO	PLAVO
KREZOL-PURPURNO	-- ŽUTO	PURPURNO
FENOLFTALEIN	-- BEZBOJNO	CRVENO LJUBICASTO
TIMOLFTALEIN	-- BEZBOJNO	PLAVO
ALIZARIN-ŽUTO	-- ŽUTO	CRVENO

Slika 11. pH INTERVALI PROMENE BOJE KISELO-BAZNIH INDIKATORA

Vodeni rastvor metil-oranža je oranž boje. Dodatkom neke kiseline rastvor će biti crven, jer uticajem zajedničkog jona (H^+) anjoni In^- se vezuju u molekul HIn – suzbija se jonizacija. Međutim, dodatkom baze (OH^- jona) dolazi do vezivanja H^+ jona – neutralizacije kiseline bazom – pa je zbog viška In^- anjona rastvor žut. Ako je u rastvoru metiloranža jednaka koncentracija molekula i jona, rastvor će biti oranž boje.

Za praktičnu primenu indikatora u neutralizaciji važno je da se zna u kom intervalu pH dolazi do promene boje indikatora. Ovo se izračunava iz konstante jonizacije indikatora. Za metil-oranž je:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 3 \cdot 10^{-4}$$

Odavde je:

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

Iz obrasca se vidi da svaka promena koncentracije H^+ jona direktno utiče na odnos molekulskog oblika, koji je crven, i jonskog oblika, koji je žut.

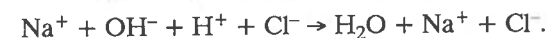
Ako je polovina svih molekula indikatora jonizovala, pa je $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$, a njihov odnos jednak jedinici, indikator će imati narandžastu boju. Pri tome i $[\text{H}^+] = K = 3 \cdot 10^{-4}$. Taj momenat je prelazna tačka indikatora. To je *srednji ton*.

Međutim, rastvor metiloranža biće oranž boja i kada je koncentracija H^+ jona približno deset puta veća ili približno deset puta manja od konstantne jonizacije ($\text{pH} = \text{p}K \pm 1$). To područje pH se naziva *interval promene boje indikatora*. Za metiloranž interval promene boje je 3,1 – 4,4 i tu je on narandžast. Ako je pH manje od 3,1, rastvor je crven, a za pH veće od 4,4 rastvor je žut. Za fenolftalein pH interval promene boje je od 8,2, do 10.

Pri upotrebi bilo kog indikatora titraciju treba vršiti sve dok rastvor ne dobije boju koja odgovara boji pH intervala indikatora. Za metiloranž je to oranž boja.

3.4.5.3. TITRACIJA JAKE KISELINE JAKOM BAZOM

Titracija jake kiseline, na primer hloridne (HCl), standardnim rastvorom baze, NaOH , koncentracija hidronijum (H_3O^+), odnosno H^+ jona opada, a pH raste i obratno. U trenutku kada je dodato toliko OH^- jona baze da izreaguju svi H^+ joni kiseline – reakcija je završena, postignuta je ekvivalentna tačka titracije:



Kako se vidi iz jednačine, rastvor će reagovati neutralno jer nema viška ni H^+ ni OH^- ionova, a pH je 7.

Za što tačnije određivanje završne tačke titracije potrebno je da se prate promene pH rastvora kiseline u toku dodavanja rastvora baze. Promene pH mogu da se mere eksperimentalno ili se mogu teorijski izračunati u svakom momentu titracije.

Kontinualne promene pH u toku neutralizacije, u zavisnosti od dodate količine baze, pokazuje titraciona kriva, u ovom slučaju kriva neutralizacije.

Kriva neutralizacije je grafički prikaz kontinualnih promena pH pri titraciji ispitivanog rastvora kiseline standardnim rastvorom baze. Na apscisu koordinatnog sistema nanosi se dodata zapremina standardnog rastvora NaOH , a na ordinatu pH vrednost rastvora HCl .

Promene pH pri titraciji 100 cm^3 rastvora HCl koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvorom NaOH koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ mogu se izračunati na sledeći način.

– Pre početka titracije koncentracija vodonikovih ionova u rastvoru HCl koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ je:

$$[\text{H}^+] = c \cdot \alpha,$$

gde je $\alpha = 1$ (razblažen rastvor jake kiseline)

$$[\text{H}^+] = 0,1 \cdot 1 = 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{pH} = 1$$

– Po dodavanju 50 cm^3 rastvora NaOH koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ neutralisaće se 50 cm^3 rastvora HCl , a ostaće 50 cm^3 neizreagovane HCl u ukupnoj zapremini od $100+50=150 \text{ cm}^3$. Zbog toga će se smanjiti i koncentracija vodonikovih ionova kiseline.

Smanjenje koncentracije H^+ ionova može da se izračuna iz koncentracije HCl, koja je data jednačinom:

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

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{50 \cdot 0,1}{150} = \frac{0,5}{15} = 0,0333.$$

Sada je $[H^+] = c \cdot \alpha = 0,0333 \cdot 1 = 3,33 \cdot 10^{-2}$. $pH = 1,48$

– Dodavanjem $99,9 \text{ cm}^3$ rastvora NaOH koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ neizreagovano ostaje samo $0,1 \text{ cm}^3$ rastvora HCl u $199,9 \text{ cm}^3$ rastvora. Na isti način kao i u prethodnom slučaju izračunava se u ovom rastvoru koncentracija H^+ ionova:

$$[H^+] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{199,9} = \frac{0,01}{199,9} = 5 \cdot 10^{-5}. \quad pH = 4,3$$

– Dodatkom 100 cm^3 rastvora NaOH koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ neutralisaće se svih 100 cm^3 rastvora HCl koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ – postignuta je ekvivalentna tačka titracije (ETT). U rastvoru se nalazi samo so NaCl. Rastvor reaguje neutralno jer ova so ne hidrolizuje:

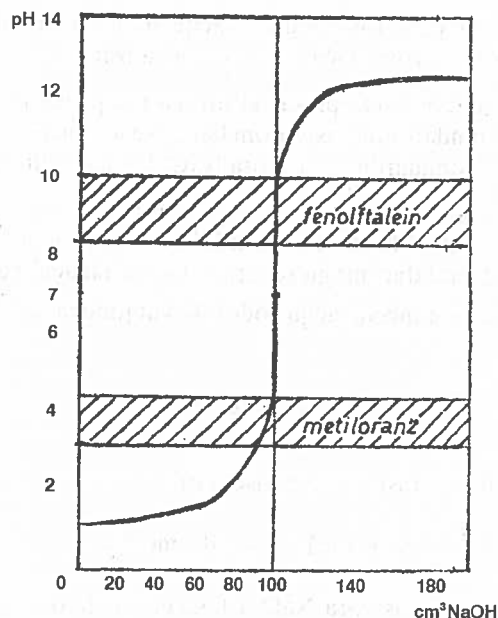
$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}. \quad pH = 7$$

– Ako se rastvoru posle ekvivalentne tačke doda još $0,1 \text{ cm}^3$ NaOH, u višku će biti OH^- ionovi, a zapremina rastvora je $200 + 0,1 = 200,1 \text{ cm}^3$:

$$[OH^-] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{200,1} = 4,998 \cdot 10^{-5},$$

$$pOH = 4,3 \text{ a } pH = 14 - pOH. \quad pH = 9,7$$

Daljim dodavanjem baze promene su sve blaže. Kontinualne promene pH vrednosti su grafički prikazane na slici 12.



Slika 12. KRIVA NEUTRALIZACIJE 100 cm^3 RASTVORA HCl KONCENTRACIJE $0,1 \text{ mol/dm}^3$ SA RASTVOROM NaOH ISTE KONCENTRACIJE

Iz slike se vidi da je početak krive titracije skoro horizontalan, jer se pH menja sasvim sporo. Kada je neutralisana polovina hloridne kiseline, vrednost pH se promenila samo od 1 do 1,48. Naprotiv, u blizini ETT promene pH su sve naglije, tako da dodatkom svega $0,1 \text{ cm}^3$ natrijum-hidroksida (od $99,9$ do 100 cm^3 NaOH) vrednost pH se povećava od 4,3 do 7, tj. samo oko dve kapi natrijum-hidroksida prouzrokovala su skokovitu promenu od 2,7 pH jedinice kod ETT.

Najmanji višak NaOH, opet oko dve kapi, odmah posle ETT takođe izaziva veliki skok pH vrednosti od 7 do 9,7. Ove nagle promene pH u neposrednoj blizini završne tačke, od 4,3 do 9,7 prikazuje vertikalni deo krive. Na sredini tog uspravnog dela koji predstavlja

skok pH vrednosti nalazi se ekvivalentna tačka $\left(\frac{4,3 + 9,7}{2} = 7\right)$. U slučaju titracije jake kiseline jakom bazom ETT se poklapa sa neutralnom tačkom, $pH = 7$.

Pred kraj titracije promene pH su ponovo blage, tako da je kraj krive skoro horizontalan.

U tabeli 9 dato je nekoliko izračunatih promena vrednosti pH u zavisnosti od količine dodatog standardnog rastvora NaOH.

Tabela 9. – PROMENA pH VREDNOSTI RASTVORA HCl U ZAVISNOSTI OD DODATNE ZAPREMINE RASTVORA NaOH

Dodato cm^3 NaOH	1 HCl pH	Koncentracija (mol/dm^3)	
		0,1 HCl pH	0,01 HCl pH
0	0	1,0	2,0
50	0,5	1,5	2,5
90	1,3	2,3	3,3
99	2,3	3,3	4,3
99,9	3,3	4,3	5,3
100	7,0	7,0	7,0
100,1	10,7	9,7	8,7
101	11,7	10,7	9,7
110	12,7	11,7	10,7

U tabeli je paralelno prikazan i uticaj promene koncentracije titrovanog rastvora na veličinu skoka pH vrednosti. Promene su najveće ako je $c = 1 \text{ mol/dm}^3$; skok strmog dela krive je od 3,3 do 10,7; skok je manji za $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ od 4,3 do 9,7, a najmanji je za $c = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ samo od 5,3 do 8,7.

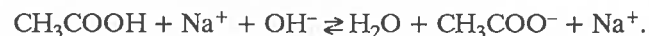
Momenat kada se postigne završna tačka i $pH = 7$ pokazaće indikatori. Izbor indikatora zavisi od pH vrednosti rastvora u završnoj tački titracije. U slučaju titracije hloridne kiseline i natrijum-hidroksida, jake kiseline jakom bazom, gde je $pH = 7$, može se upotrebiti svaki indikator čiji interval promene boje leži na vertikalnom delu krive, od pH vrednosti od 4,3 do 9,7. Ovo je moguće zato što je za promenu pH od 4,3 do 9,7 za HCl koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ potrebno samo nekoliko kapi rastvora natrijum-hidroksida, kao što pokazuje titraciona kriva.

Od indikatora se najčešće koriste metil-oranž ($pH 3,1 - 4,4$) i fenolftalein ($pH 8,2 - 10$).

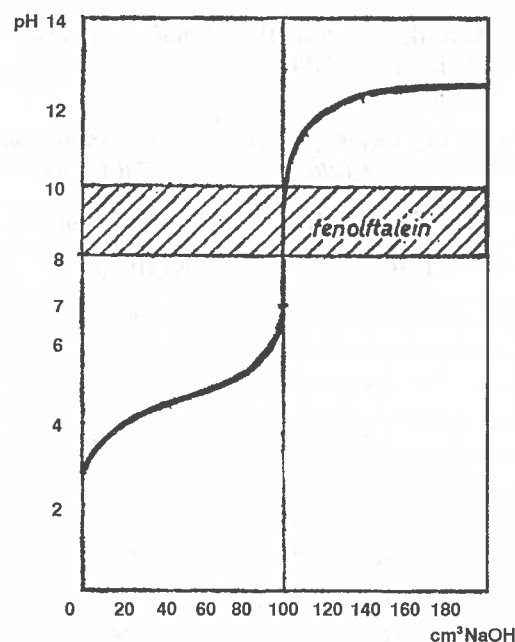
3.4.5.4. TITRACIJA SLABE KISELINE JAKOM BAZOM

Titracija slabe kiseline jakim bazom se veoma mnogo razlikuje od titracije jake kiseline jakim bazom.

Na slici 13 prikazana je kriva neutralizacije sirćetne kiseline koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ rastvorom jake baze natrijum-hidroksida:



U početku je pH rastvora slabe kiseline nešto veći nego pH HCl koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ ($\text{pH} = 2,9$). Tokom titracije promena pH vrednosti rastvora je postepena, horizontalni deo krive je duži, jer pri neutralizaciji sirćetne kiseline nagrađena so sa još slobodnom kiselinom predstavlja pufer – smeša slabe kiseline i njene soli opire se promeni pH. Skok pH vrednosti kod ekvivalentne tačke je manji, svega od 7,7 do 9,7, što se vidi sa slike.



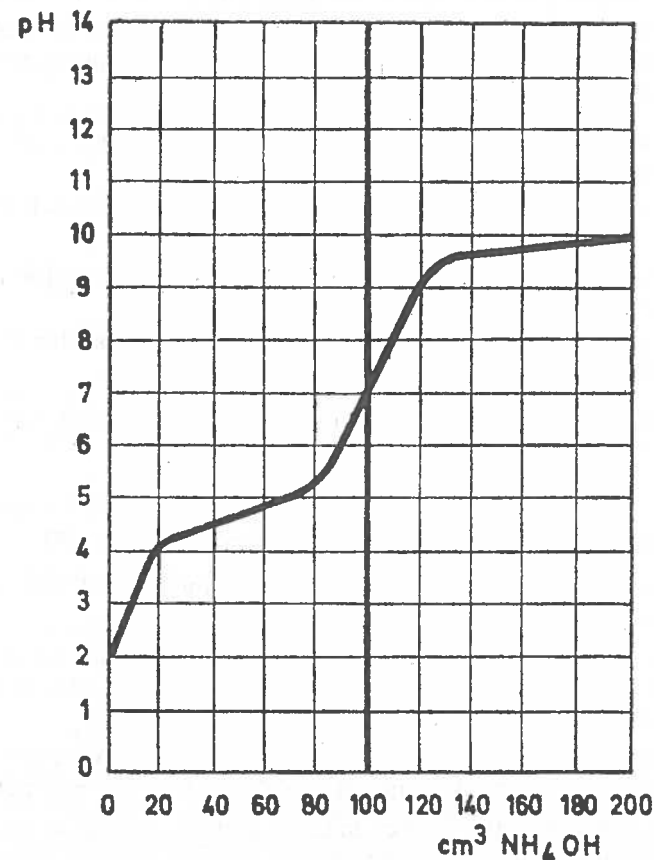
Slika 13. KRIVA NEUTRALIZACIJE 100 cm^3 RASTVORA CH_3COOH KONCENTRACIJE $0,1 \text{ mol/dm}^3$ RASTVOROM NaOH ISTI KONCENTRACIJE

Neutralizacija slabe kiseline je povratan proces, kao što pokazuje jednačina. Nastala so delimično hidrolizuje, te rastvor reaguje u ET titracije alkalno ($\text{pH} = 8,7$). Zbog toga može da se koristi samo onaj indikator koji menja boju u alkalnom rastvoru, na primer fenolftalein (interval promene boje je od 8,2 do 10).

Titracija slabe baze jakim kiselinom odvija se analogno prethodnom primeru. Međutim, pri završnoj tački nastala so hidrolizuje i rastvor reaguje kiselo. Od indikatora mogu da se koriste samo oni koji menjaju boju u kiselom rastvoru (metiloranž).

Titracija slabe kiseline slabom bazom i obratno praktično se ne vrši, jer je promena pH vrednosti u blizini ET titracije suviše mala, skok pH vrednosti skoro ne postoji. Kao

što se vidi na slici 14, strmi deo krive skoro ne postoji. Prelaz boje indikatora nije oštar, jer se ne javlja momenat u kojem bi se boja indikatora naglo menjala od jedne kapi baze ili kiseline u višku.



Slika 14. KRIVA NEUTRALIZACIJE 100 cm^3 RASTVORA CH_3COOH KONCENTRACIJE $0,1 \text{ mol/dm}^3$ RASTVOROM NaOH ISTI KONCENTRACIJE

3.4.5.5. TITRACIJA POLIBAZNIH KISELINA

Svaka polibazna kiselina jonizuje u više stadijuma, dvobazna na dva, trobazna na tri, na primer H_3PO_4 . Trebalo bi, prema tome, da i titracija može da se vrši u dva ili tri stupnja. Međutim, fosfatna kiselina, iako trobazna, volumetrijski može da se odredi samo kao jednobazna, po jednačini:



ili kao dvobazna:



U prvom slučaju se koristi indikator metil-oranž, jer rastvor reaguje kiselo usled jonizacije H_2PO_4^- jona, a u drugom fenolftalein, jer rastvor kod završne tačke titracije zbog hidrolize Na_2HPO_4 reaguje bazno. Fosfatna kiselina (H_3PO_4) ne može da se titruje kao trobazna jer ne postoji odgovarajući indikator čiji bi interval promene boje bio u tako jako baznoj sredini (pH je oko 12).

3.4.6. TALOŽNA METODA – PRECIPITACIJA

Metoda taloženja se zasniva na reakcijama pri kojima se stvara teško rastvorljivo jedinjenje, talog. Naziv precipitacije dolazi od latinske reči *p r a e c i p i t a t i o*, što znači taloženje.

Kako postoji veliki broj teško rastvorljivih jedinjenja, moglo bi se očekivati da je i mogućnost izvođenja analiza metodom precipitacije velika. Međutim, primena taložnih reakcija u volumetrijske svrhe je dosta ograničena.

Da bi jedna analiza mogla da se izvede metodom precipitacije, potrebno je da budu ispunjeni određeni uslovi, od kojih su najvažniji sledeći:

- taloženje treba da bude kvantitativno, a nagrađeno jedinjenje da je što teže rastvorljivo;
- standardni i titrovani rastvor moraju da reaguju u stehiometrijskom odnosu;
- reakcija treba da se odvija dovoljno brzo;
- potreban je odgovarajući indikator, na primer, taloženje barijum-sulfata (BaSO_4) ispunjava sve pobrojane uslove, ali ne postoji indikator.

Dakle, taložne metode imaju manji značaj i primenu od ostalih volumetrijskih metoda.

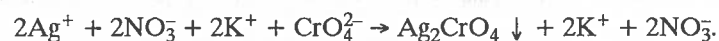
3.4.6.1. STANDARDNI RASTVORI I ODREĐIVANJE ZAVRŠNE TAČKE TITRACIJE

Primarna, ishodna supstancija u taložnoj metodi je natrijum-hlorid, od koga se priprema primarni standardni rastvor.

Ako se kao sekundarni standardni rastvor u precipitaciji koristi srebro-nitrat (AgNO_3), metoda se naziva *argentometrija*. Ova metoda se najviše primenjuje za određivanje halogenida, i to pretežno hlorida.

Za utvrđivanje završne tačke titracije u argentometriji postoji više različitih indikatora, ali se najčešće upotrebljava kalijum-hromat (K_2CrO_4) – Morova metoda (Mohr).

Određivanje kraja titracije pomoću kalijum-hromata temelji se na većoj rastvorljivosti srebro-hromata (27 mg/dm^3) nego srebro-hlorida ($1,5 \text{ mg/dm}^3$). Jon srebra se taloži hromatnim jonom po jednačini:



Tek kada se istaloži sav beli, sirasti srebro-hlorid, sa prvom kapi srebro-nitrata u višku počinje da reaguje kalijum-hromat i stvara se mrkocrveni talog srebro-hromata (Ag_2CrO_4).

Pri titraciji po Moru veoma je važno da pH vrednost rastvora bude između 7 i 10; idealna vrednost je 8. U kiselom rastvoru ne stvara se u završnoj tački talog indikatora srebro-hromata, a u baznom već na početku titracije nastaje mrki talog srebro-oksida.

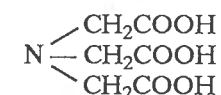
3.4.7. KOMPLEKSOMETRIJA

Kompleksometrija je volumetrijska metoda u kojoj se određivanje metala zasniva na građenju stabilnih, slabo jonizovanih kompleksa pomoću organskih jedinjenja, kompleksona.

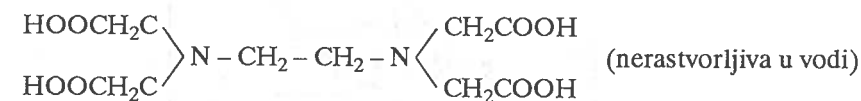
Reakcije stvaranja kompleksa u kompleksometriji su brze, trenutne; odvijaju se stehiometrijski i kvantitativno.

Kompleksoni su poliamino-karbonske kiseline. Mogu se smatrati derivatima imunodisirćetne kiseline $\text{H} - \text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases}$, gde su za jedan atom azota amino-grupe vezana najmanje dva acetatna ostatka.

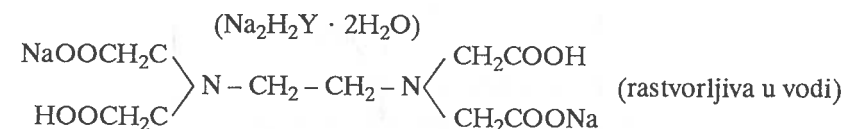
Od čitavog niza kompleksona praktičnog značaja imaju: komplekson I – nitrilotrisirćetna kiselina (H_3Y)



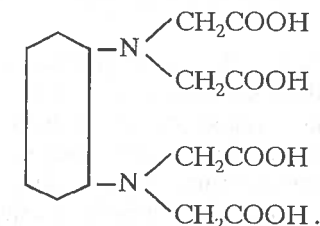
komplekson II – (EDTA) – etilendiamino-tetrasirćetna kiselina (H_4Y)



komplekson III – dinatrijumova so etilendiamino-tetrasirćetne kiseline

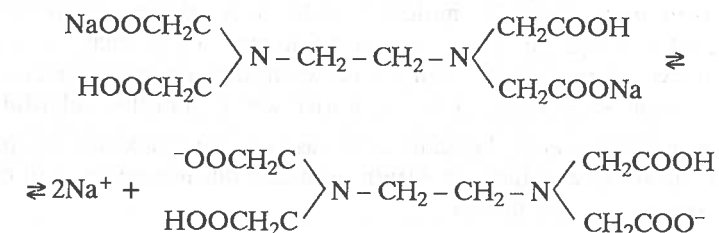


komplekson IV – cikloheksan diamino-tetrasirćetna kiselina (CDTA)



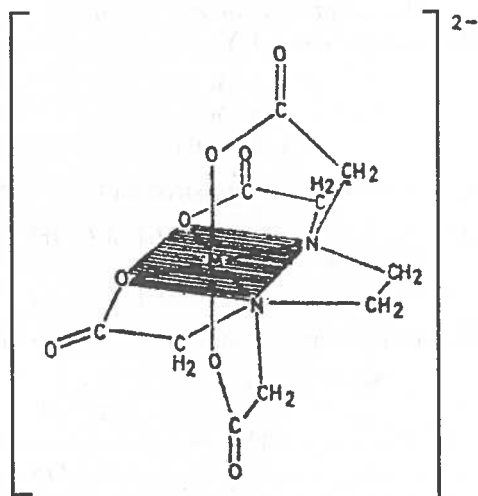
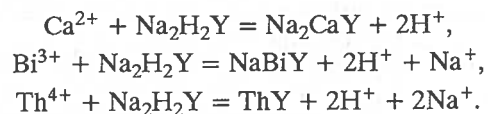
Metalni jon se vezuje sa kompleksonom koordinativno (donor-akceptorskom vezom) preko atoma azota i kiseonika i jonski sa karboksilnim grupama. Pri tome se stvara unutrašnji kompleks ciklične strukture, prikazan na slici 15 na strani 82. Ovi kompleksi se nazivaju kompleksonati ili helati (grčki *h e l o s* – klešta raka).

Od kompleksona se najčešće koristi komplekson III, koji u vodenom rastvoru jonizuje prema jednačini:



ili skraćeno: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$.

Anjon H_2Y^{2-} se jedini sa različitim metalnim katjonima u kompleksone. Reakcije stvaranja kompleksa sa dvo-, tro- i četvorovalentnim katjonima metala „teku“ prema sledećoj šemi:



Slika 15. STRUKTURA METALA – EDTA HELATA

Važno je naglasiti da se metal i kompleksone uvek jedine u molskom odnosu 1 : 1, tj. jedan atom metala sa jednim molekulom kompleksone, bez obzira na valentno stanje metala, kao što se vidi iz datih jednačina. Uvek se pri reakcijama u kompleksometriji oslobađaju po dva vodonikova jona (vidi jednačine), tako da kiselost raste, a pH vrednost rastvora opada. pH vrednost rastvora ima veliki uticaj na stvaranje i postojanost metalnih kompleksone. Stabilnost kompleksa se uglavnom povećava sa porastom pH vrednosti. Zbog toga je potrebno da se vodonikovi joni koji se oslobađaju kompleksiranjem uklone iz rastvora, što se postiže dodavanjem amonijačnog pufera.

3.4.7.1. STANDARDNI RASTVORI U KOMPLEKSOMETRIJI

Kao standardni rastvor za kompleksometrijsko određivanje velikog broja metalnih katjona upotrebljava se rastvor kompleksone III, dinatrijumove soli EDTA. To je bela, kristalna supstancija koja kristališe sa dva molekula vode. Na vazduhu je postojana i lako se rastvara u vodi. Ako se ispravno čuva, rastvor ne menja koncentraciju ni u toku dužeg stajanja. Stoga rastvor kompleksone III može da se napravi direktnim tačnim odmeravanjem potrebne količine supstancije i takav se koristi kao primarni standardni rastvor.

Ukoliko je potrebno da se koncentracija rastvora kompleksone III proveri, kao ishodna supstancija se upotrebljava spektralno čist metalni magnezijum ili cink, koji se prethodno rastvori u hloridnoj kiselini.

Standardni rastvori u kompleksometriji obično se pripremaju u koncentraciji 0,01 mol/dm³ i manjoj, jer je osetljivost metode vrlo velika.

3.4.7.2. METALNI INDIKATORI

Za određivanje završne tačke titracije u kompleksometriji se upotrebljavaju različita organska jedinjenja. Zajednički naziv im je metalni indikatori, pošto promena njihove boje zavisi od promene koncentracije metalnog jona. Metalni indikatori grade sa metalnim jonima unutarne komplekse, helate, na isti način kao i kompleksone.

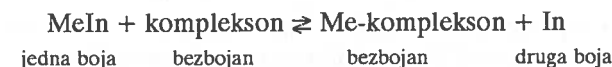
Da bi neka supstancija mogla da se koristi kao metalni indikator, mora da ispunjava sledeće uslove:

- kompleks koji gradi indikator sa metalnim jonima mora da bude manje stabilan od kompleksa koji gradi metal sa EDTA;
- slobodan indikator mora da ima drugačiju boju nego kompleks indikatora sa metalnim jonom. Razlika između ovih boja mora da bude velika i jasno uočljiva (npr. crveno – plavo, žuto – plavo);
- reakcija indikatora sa metalnim jonom treba da bude dovoljno osetljiva i brza.

Suština delovanja indikatora (In) je u tome da pri određenoj pH vrednosti rastvora daju sa metalima specifično obojene komplekse (MeIn), prema šemi:



Dodavanjem kompleksone dolazi do sledeće reakcije:



Iz ove reakcije se vidi da je u završnoj tački titracije sav metal iz kompleksa MeIn prešao u kompleks Me-komplekson, pri čemu se izdvojio slobodan indikator, što se zapaža promenom boje.

Od niza indikatora treba pomenuti: eriohrom crno T, mureksid, pirokatehin violet, sulfosalicilnu kiselinu i dr.

3.4.7.3. DIREKTNA I INDIREKTNA TITRACIJA

Kompleksometrijska titracija može da se izvodi na nekoliko načina, od kojih su najvažniji direktna i indirektna titracija (retitracija).

Direktna titracija se izvodi kada postoji pogodan metalni indikator. Pre početka titracije rastvor ima boju helata metalnog jona sa indikatorom. U toku titracije prvo se veže kompleksone sa svim slobodnim metalnim jonima u rastvoru. Na kraju titracije, kada nema više slobodnih metalnih jona, razlaže se kompleks Me-indikator, pa metalni joni reaguju sa kompleksom i grade stabilniji kompleks Me-komplekson. Indikator se oslobađa i boja rastvora se menja u boju slobodnog indikatora.

Indirektna titracija se primenjuje:

- kada ne postoji odgovarajući indikator;
- ako se pri potrebnom pH za titraciju taloži hidroksid metala koji se određuje;
- ako je reakcija stvaranja kompleksone suviše spora.

Titracija se izvodi tako što se rastvoru metalnog jona doda standardni rastvor kompleksone III u tačno određenom višku. Višak kompleksone se određuje standardnim rastvorom magnezijum-hlorida ili cink-hlorida.

3.4.8. METODA OKSIDOREDUKCIJE – OKSIDIMETRIJA

Teorijske osnove

Volumetrijska metoda oksidoredukcije se zasniva na izmeni elektrona između standardnog rastvora i rastvora titrovane supstancije.

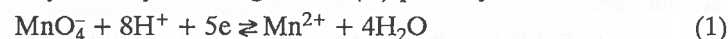
Hemijske reakcije u kojima dolazi do izmene elektrona poznate su kao oksidoredukcione ili redoks-reakcije. Kako veći broj volumetrijskih metoda bazira na reakcijama ovoga tipa, to ih treba detaljnije proučiti.

Između reakcije oksidoredukcije i reakcija jonske izmene postoji suštinska razlika. Jonske reakcije su brze, trenutne, dok su reakcije oksidoredukcije spore i zahtevaju manje ili više vremena.

Oksidacija je proces otpuštanja elektrona, a redukcija proces primanja elektrona. U svakoj reakciji oksidoredukcije odnos broja molova supstancije koja se oksidiše i one koja se redukuje mora da bude takav da broj otpuštenih elektrona odgovara broju primljenih elektrona. U rastvorima ne mogu da postoje slobodni elektroni. Proces oksidacije je zbog toga obavezno praćen procesom redukcije.

Supstancija koja prima elektrone i pri tome se redukuje i postaje negativnija – naziva se *oksidaciono sredstvo*, dok je supstancija koja gubi elektrone i postaje pozitivnija – *redukciono sredstvo*.

Težnja raznih supstancija da primaju i otpuštaju elektrone je različita. Oksidaciono sredstvo ima veliki afinitet prema elektronima. Oduzimajući elektrone od drugih supstancija ono ih oksidiše. Reagujući kao oksidaciona sredstva, ovakve supstancije same se redukuju. Na primer, permanganatni jon (MnO_4^-) kao oksidaciono sredstvo u kiselj sredini prima pet elektrona i redukuje se do jona mangana Mn(II) prema jednačini:



ili $\text{Oks} + \text{ne} \rightleftharpoons \text{Red}$.

(Oks predstavlja oksidovani, a Red redukovani oblik.)

Redukciono sredstvo lako odaje elektrone i time redukuje drugu supstanciju, a samo se u tom procesu oksidiše. Na primer:



ili $\text{Red} - \text{ne} \rightleftharpoons \text{Oks}$.

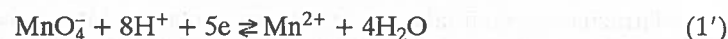
Obe ove reakcije su povratne.

Mada su oksidacija i redukcija međusobno povezani procesi, svaka od njih se može posmatrati i izolovano kao u jednačinama (1) i (2). Te pojedinačne reakcije nazivaju se još parcijalne ili polureakcije. Oksidovani i redukovani oblik u parcijalnim reakcijama formiraju oksidoredukovane ili *redoks-parove* i obeležavaju se:

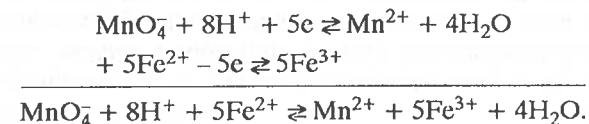
$$\frac{\text{Oks}}{\text{Red}}, \text{ odnosno } \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}, \frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{2+}}.$$

Rastvor koji sadrži jedan oksidoredukcioni par naziva se oksidoredukcioni sistem.

Sabiranjem obe parcijalne jednačine dobija se sumarna jednačina:



Imajući u vidu da u rastvoru nema slobodnih elektrona, pošto MnO_4^- prima 5 elektrona a Fe^{2+} otpušta samo jedan, potrebno je 5 puta više Fe^{2+} jona da bi broj primljenih elektrona bio jednak broju otpuštenih. Zbog toga se jednačina (2) množi sa 5:



Ovakav elektronsko-jonski način prikazivanja redoks-reakcija ispravniji je od uobičajenog pomoću oksidacionog broja:



Za složenije reakcije, kada joni oksidacionog ili redukcionog sredstva sadrže kiseonikove atome, kao: MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ i slični, još je i ispravnije prikazivanje reakcije pomoću parcijalnih jednačina, odnosno objašnjenje elektronsko-jonskim putem.

3.4.8.1. OKSIDOREDUKCIONI POTENCIJAL

Sposobnost odavanja i primanja elektrona kod raznih oksidacionih i redukcionih sredstava je različita. Ovo može da se vidi iz primera:

MnO_4^-	oksiduje	jone	S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, J^- , Fe^{2+} , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,
Cl_2	„	„	S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, J^- , Fe^{2+} ,
Fe^{3+}	„	„	S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, J^- ,
J_2	„	„	S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Sposobnost odavanja i primanja elektrona kvantitativno se izražava pomoću oksidoredukcionog ili redoks-potencijala (E_0). Drugim rečima, *redoks-potencijal* je merilo težnje da neka supstancija primi ili otpusti elektrone. Redoks-potencijal se meri voltima (V).

Ako se zna da je redoks-potencijal para $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} = +1,56 \text{ V}$, a para $\frac{\text{J}_2}{2\text{J}^-} = +0,54 \text{ V}$, može se zaključiti da je kalijum-permanganat jače oksidaciono sredstvo nego jod, jer jaka oksidaciona sredstva imaju veliki oksidoredukcioni potencijal. Nasuprot tome, jaka redukcionna sredstva imaju mali oksidoredukcioni potencijal, kao:

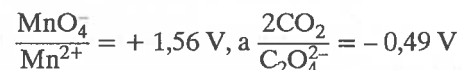
$$\frac{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}}{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = +0,08 \text{ V}, \quad \text{a} \quad \frac{2\text{CO}_2}{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = -0,49 \text{ V}.$$

Redoks-potencijal je karakteristična veličina za svaku oksidoredukcionu reakciju, kao što je pH vrednost karakteristična za reakcije neutralizacije. Kada se poznaje redoks-potencijal nekog sistema, mogu se izračunati promene koje nastaju u toku titracije, može se odrediti smer reakcije i predvideti da li je reakcija konačna ili povratna. Jedino se ne vidi brzina reakcije.

Praćenjem kontinuiranih promena redoks-potencijala u oksidometrijskim titracijama može da se konstruiše titraciona kriva ove metode. Vrednosti nekih normalnih redoks-potencijala (E_0) date su u prilogu na kraju knjige.

Broj redoks-reakcija je veliki, ali u volumetrijskoj praksi se koristi relativno mali broj, samo one koje ispunjavaju već poznate uslove za kvantitativnu analizu.

Redoks-reakcije su mahom povratne. Pri ravnoteži u sistemu su u manjoj ili većoj meri prisutne, pored nastalih produkata, i polazne supstancije. Međutim, ako se reakcija odigrava između jakog oksidacionog i jakog redukcionog sredstva, ona je praktično konačna i može se koristiti za kvantitativnu analizu. Ovo se može zaključiti iz vrednosti potencijala. Iz primera:



jasno proizlazi da će reakcija između permanganatnog i oksalatnog jona ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) biti konačna, pošto je razlika između njihovih potencijala velika.

Na oksidoredukcijske reakcije znatan uticaj imaju uslovi pod kojima se one izvode. Od njih su najvažniji pH vrednost rastvora, koncentracija, temperatura i katalizatori. Neko oksidaciono sredstvo može da daje različite proizvode reakcije u zavisnosti od uslova reakcije.

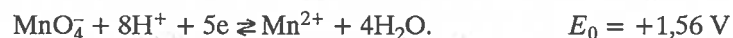
Podela oksidimetrije je izvedena prema oksidacionom sredstvu koje se koristi kao standardni rastvor. Metode koje se najviše koriste su:

permanganometrija – standardni rastvor je		KMnO_4 ,
jodimetrija	„ „	J_2 ,
jodometrija	„ „	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
bromatometrija	„ „	KBrO_3 ,
cerimetrija	„ „	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

3.4.8.2. PERMANGANOMETRIJA

Permanganometrija je volumetrijska metoda oksidoredukcije pri kojoj se kao standardni rastvor koristi kalijum-permanganat (KMnO_4). Kao vrlo jako oksidaciono sredstvo KMnO_4 se koristi za određivanje sadržaja redukcionih supstancija. U zavisnosti od uslova reakcije, uglavnom pH rastvora, KMnO_4 se redukuje do različitih valentnih stanja (+2, +3, +4, +6). U kiselj sredini MnO_4^- se redukuje do $\text{Mn}(\text{II})$ jona, a u neutralnoj i alkalnoj do $\text{Mn}(\text{IV})$ i $\text{Mn}(\text{VI})$.

U permanganometriji se titracije najčešće izvode u jako kiselj sredini, $\text{pH} < 4$, prema jednačini:



U kiselj sredini je i brzina reakcije veća, a lakše se uočava kraj titracije (jer se ne stvara talog MnO_2 , kao u neutralnoj ili alkalnoj sredini).

Standardni rastvori

Kalijum-permanganat ne ispunjava uslove koji su potrebni za pripremanje primarnog standardnog rastvora. Sveže napravljen rastvor KMnO_4 nije stabilan. Kao jako oksidaciono sredstvo, KMnO_4 se lako redukuje raznim organskim i drugim primesama, koje se mogu nalaziti u destilovanoj vodi, a razlaže se i pod uticajem Sunčeve svetlosti. Stoga se priprema kao sekundarni standardni rastvor i standardizuje.

Ishodne supstancije koje služe za pripremanje primarnog standardnog rastvora su natrijum-oksalat, oksalna kiselina i druge.

Standardnim rastvorom KMnO_4 može da se odredi sadržaj redukcionih supstancija, kao $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O_2 , NO_2^- .

3.4.8.3. JODIMETRIJA I JODOMETRIJA

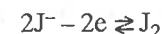
Jodimetrija i jodometrija su volumetrijske metode oksidoredukcije koje se zasnivaju na reakciji:



Na osnovu ove *povratne* reakcije moguće je da se volumetrijskom analizom odredi veliki broj supstancija.

Standardnim rastvorom elementarnog joda (J_2) mogu da se titruju redukcijske supstancije. To je direktna, *jodimetrijska* reakcija. Ona ima ograničenu primenu, pošto je elementarni jod relativno slabo oksidaciono sredstvo, što se vidi iz vrednosti njegovog redoks potencijala. Rastvorom joda mogu da se oksidišu redukcijska sredstva, kao $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_3AsO_3 , $\text{Sn}(\text{II})$.

Reakcija u suprotnom smeru:



vrši se oksidacionim sredstvom, pri čemu dva jodidna jona otpuštaju dva elektrona i prelaze u elementarni jod. Ovo je indirektna, *jodometrijska* titracija. Ona se primenjuje za određivanje oksidacionih supstancija ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}(\text{III})$, KMnO_4 , $\text{Cu}(\text{II})$ i drugih). Suština jodometrijske titracije je u tome da se rastvoru oksidacione supstancije koja se određuje doda višak kalijum-jodida (KJ) u kiselj sredini. Pri tome se oslobađa ekvivalentna količina elementarnog joda (J_2) koji se titruje standardnim rastvorom natrijum-tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Standardni rastvori

Ishodne supstancije su $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, As_2O_3 i druge. Od njih se na direktan način pripremaju primarni standardni rastvori, za jodimetriju As_2O_3 , a za jodometriju $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

U jodimetrijskoj titraciji koristi se rastvor joda. Potpuno čist, resublimovani jod može da se koristi i kao ishodna supstancija. Međutim, ovakav način pripremanja ima izvesnih nedostataka, zbog čega je bolje da se pripremi kao sekundarni rastvor. Elementarni jod je čvrsta, na vazduhu isparljiva supstancija. U vodi je veoma slabo rastvoran, ali se dobro rastvara u koncentrovanom rastvoru kalijum-jodida: $\text{J}_2 + \text{KJ} \rightleftharpoons \text{KJ}_3$. Ovakav rastvor je mrke boje i manje isparljiv. Rastvor približne koncentracije mora da se standardizuje.

Kao sekundarni standardni rastvor u jodometrijskoj titraciji se upotrebljava natrijum-tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Ova kristalna supstancija nema stalan sastav. Sveže pripremljen rastvor je nepostojan, jer je podložan delovanju ugljen-dioksida, kiseonika i svetlosti. Zbog toga rastvor mora da se standardizuje.

Za određivanje *završne tačke titracije* u jodimetriji i jodometriji upotrebljava se rastvor skroba. Skrob sa jodom u prisustvu jodidnog jona daje intenzivno plavo obojeno adsorpciono jedinjenje, specifično za jod. Reakcija je osetljiva na sobnoj temperaturi. Sa porastom temperature osetljivost opada, zbog čega rastvor nikada ne sme da se zagreva. Rastvor skroba treba da bude ispravno pripremljen i svež.

Teorijski bi završna tačka mogla da se odredi i samim rastvorom joda, slično kao u permanganometriji, jer je rastvor joda obojen mrko, a rastvor jodida je bezbojan. Međutim, jako razblaženi rastvori joda su sasvim bleđožuti, te prelaz boje nije jasan.

3.4.9. INSTRUMENTALNE METODE U KVANTITATIVNOJ ANALIZI

Pod instrumentalnim metodama se podrazumevaju fizičke i fizičko-hemijske metode analize za čije izvođenje se koriste specijalni aparati – instrumenti. Suština ovih metoda je u merenju fizičkih osobina neke supstancije radi određivanja njenog sastava, jer između merene veličine i koncentracije postoji stroga zavisnost.

Fizičke osobine materije koje se češće koriste u analizama su: boja, indeks prelamanja svetlosti, elektrodni potencijal, električna provodljivost, radioaktivnost i druge.

Instrumentalne metode se danas sve više koriste u kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi. Pogodne su za određivanje malih količina supstancija. Nekim metodama može da se postigne osetljivost veća od 10^{-6} grama. Instrumentalne metode su brze, a neke su i dovoljno specifične, pa nije potrebno odvajanje supstancija iz smese.

Na osnovu osobine koja se meri, instrumentalne metode se mogu podeliti na optičke, elektrohemijske i radiometrijske. U svakoj grupi biće navedeno nekoliko najpristupačnijih.

Optičke metode

Kolorimetrija se sastoji u merenju intenziteta boje ispitivanog rastvora upoređivanjem sa bojom standardnog rastvora. Aparat kojim se meri intenzitet boje naziva se kolorimetar.

Spektrofotometrija se zasniva na merenju apsorpcije svetlosti tačno određene talasne dužine. Količina apsorbovane svetlosti je direktno proporcionalna koncentraciji rastvora. Merenja se izvode raznim tipovima aparata spektrofotometra.

Polarimetrija se zasniva na merenju ugla skretanja ravni polarizovane svetlosti. Ovo skretanje proizvode optički aktivne supstancije. Iz veličine ugla skretanja izračunava se koncentracija rastvora. Merenje se izvodi aparatom polarimetrom.

Elektrohemijske metode

Potenciometrija se zasniva na merenju promena potencijala elektrode, koji je posledica hemijskih reakcija.

Konduktometrija je merenje električne provodljivosti rastvora ispitivane materije.

Polarografija se sastoji u merenju jačine difuzione struje koja nastaje elektrolizom ispitivane materije na kapajućoj živinoj ili na rotirajućoj platinskoj elektrodi. Aparat se naziva polarograf.

Radiometrijske metode

Ove metode se sastoje u merenju radijacije radioaktivnih elemenata. Za ovu svrhu se upotrebljava **G a j g e r – M i l e r o v** (Geiger-Müller) brojač.

DRUGI DEO

P R A K T I K U M

4. Analitička laboratorija

Analitička laboratorija je prostorija namenjena za izvođenje hemijskih analiza i postupaka. Ona mora da bude prostrana i svetla i da ima dobru ventilaciju. U sklopu ove prostorije, ali ne u njenoj neposrednoj blizini, treba da se nalazi manja prostorija sa ventilacijom u kojoj je smešten digestor – kapela za izvođenje analiza pri kojima se oslobađaju gasovi koji su neprijatnog mirisa, otrovni su ili su zapaljivi. Materije koje su izuzetno opasne, kao što su eksplozivi, čuvaju se u minimalnim količinama u skladu sa zakonskim propisima. Laboratorija mora da ima vodovodnu i kanizacionu mrežu, električnu mrežu za osvetljenje i priključivanje raznih aparata, kao i gas za osvetljenje i analize.

Rezervni reaktivni se čuvaju u ormarima po abecedi. Laboratorijsko posuđe i pribor za rad se takođe čuvaju u ormarima. Aparatura obično stoji na stolovima ili policama uz zid i što bliže električnom i gasnom izvoru. Aparati treba da budu tako postavljeni da se rad u laboratoriji racionalizuje u pogledu pokreta i vremena. Na uređaje i aparate mora u svakom momentu budno da se motri.

Za rad u laboratoriji potreban je radni sto sa policama za reagens-boce na kojima je, ako je to potrebno, naznačena koncentracija.

4.1. RAD U ANALITIČKOJ LABORATORIJI

Pri radu u analitičkoj laboratoriji važno je da se održava red i čistoća radnog stola, laboratorijskog posuđa i pribora za rad. Radni sto treba da bude uvek čist, uredan i suv, jer prostruti reaktivni mogu da dospeju u analizu koja je u toku, što može da ometa tačnost rezultata.

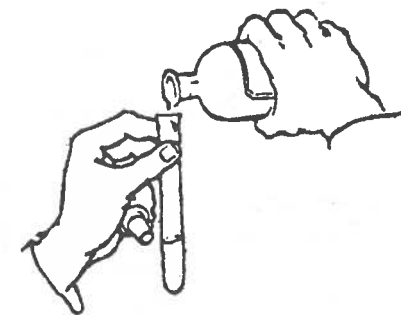
Laboratorijsko posuđe se pere pomoću četke, običnom vodom i sapunskim praškom, a ispira se destilisanom vodom koja je oslobođena primesa koje bi mogle da utiču na tačnost rezultata rada. Ako je posuđe masno, pere se azotnom ili hrom-sumpornom kiselinom. Istom kiselinom dok ona još ima prirodnu tamnonarandžastu boju mogu da se peru sudovi. Kada se zaprlja, kiselina postaje tamnozeleno.* Po završenom radu sudove treba oprati, osušiti i skloniti.

Da bi se izbegle greške koje učenici prave pri radu, reagens-boce se uzimaju tako da se natpis na nalepnici stalno kontroliše. Posle upotrebe boca se obriše i vrati na svoje mesto. Boce se redaju po abecedi. Zapušač se po mogućstvu ne ispušta iz ruke, uvek se vraća

* Hrom-sumporna kiselina se pravi tako što se 50 g kalijum-bihromata rastvori u malo vode a zatim doda 1 dm³ tehničke sumporne kiseline.

na bocu kojoj pripada, a pri uzimanju i vraćanju boce pridržava se kažiprstom da ne ispadne iz grlića. Epruvete koje se upotrebljavaju pri radu stavljaju se u stalak po redu izvođenja reakcija.

U toku rada se u dnevnik upisuje sve što se uradilo, kao i formule hemijskih reakcija koje se izvode. Rezultate rada nikada ne izmišljati!



Slika 16. SIPANJE REAGENSA U EPRUVETU

4.2. LABORATORIJSKO POSUĐE (TABLICA 1)

– **Epruvete** (sl. 1), posude od providnog stakla, koriste se za izvođenje hemijskih reakcija. Mogu da budu raznih prečnika i dužina. Bolje je upotrebiti manje epruvete, jer se postiže ušteda materijala a efekat analize je isti. Drže se u odgovarajućim stalcima. Ako sadržaj u epruveti ključa, treba je okrenuti od sebe ili od onog sa kim se radi, jer proključali materijal može naglo da istekne i da ozledi lica koja vrše eksperiment.

– **Levkovi** (sl. 2), koji su od stakla, služe za presipanje tečnosti iz suda u sud i za filtriranje rastvora. Levkovi za odvajanje i kapanje imaju zapušače i slavine koje treba namazati tankim slojem vazelina da bi se olakšalo rukovanje.

– **Čaše ili pehari** (sl. 3) mogu da budu raznih veličina, a obično su od vatrostalnog stakla. U njima se prave rastvori. Ako rastvori treba da se zagrevaju, čaša se stavlja na azbestnu mrežu.

– **Erlenmajeri** (sl. 4) koriste se u volumetriji. U njima se vrše titracije koje daju bojene reakcije, pa se podrazumeva da su od providnog bezbojnog stakla.

– **Sud za odmeravanje – vegeglas** (sl. 5) jeste stakleni sud sa poklopcem koji se upotrebljava za merenje isparljivih i higroskopskih čvrstih supstancija.

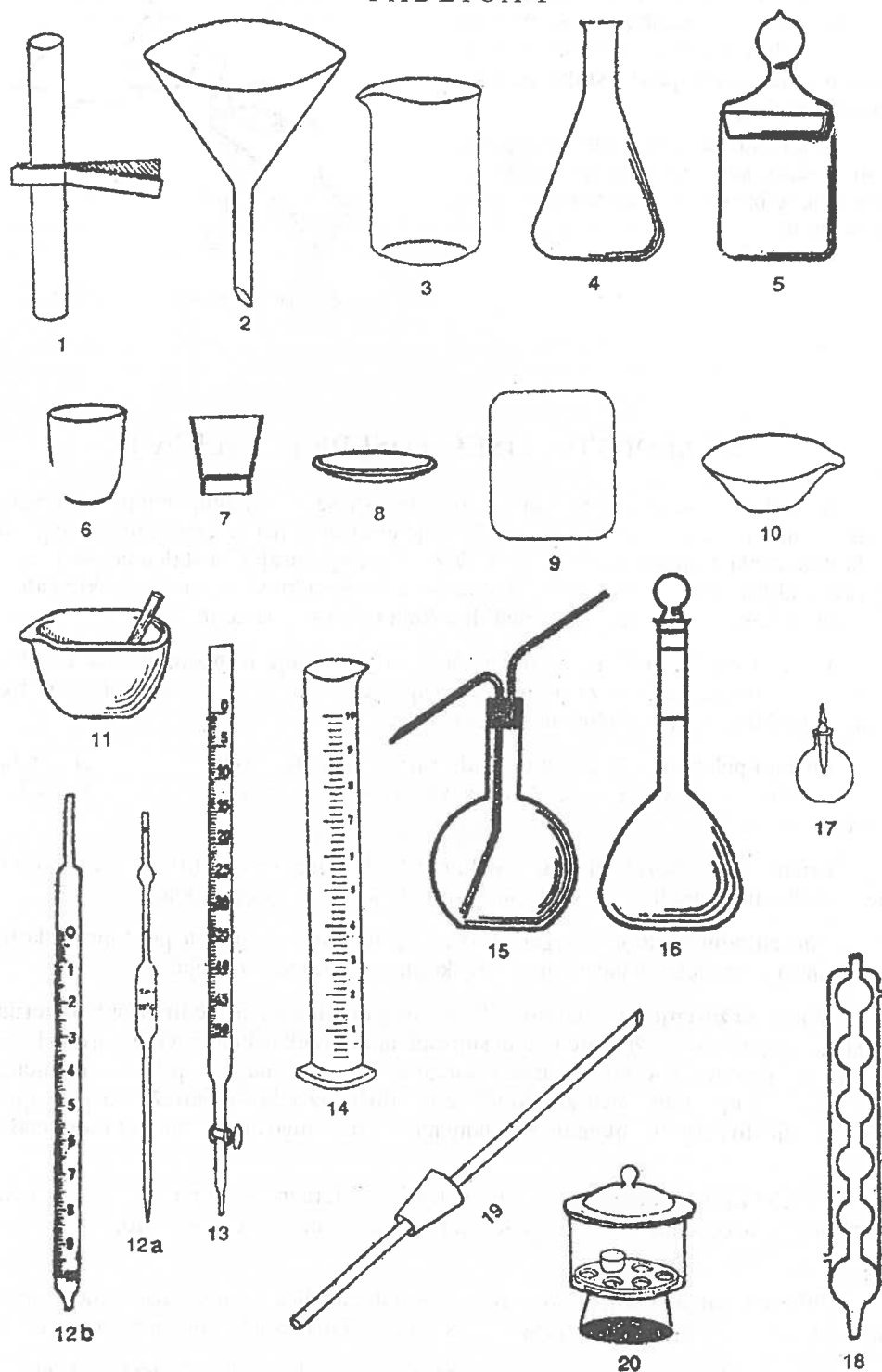
– **Lončić za žarenje** – tigl (sl. 6) jeste sud od porculana, platine ili drugih materijala, koji služi za spaljivanje i žarenje raznih supstancija. Porculanski lončići se najviše koriste jer su jeftini i mogu da se zagrevaju na visokim temperaturama, a da pri tome ne menjaju svoju masu. Pri upotrebi lončić za žarenje se ne stavlja na azbestnu mrežu već preko trougla za žarenje direktno na plamen. Sa plamena se skida odgovarajućim metalnim mašicama.

– **Lončići za filtriranje** (G o o c h o v tigl) (sl. 7), razne vrste posudica sa poroznim dnom, služe za cedjenje taloga koji se meri posle sušenja. Cedjenje taloga preko ovih lončića izvodi se u vakuumu.

– **Sahatna stakla** (sl. 8), plitke staklene posude raznih veličina, služe za merenje supstancija na analitičkoj vagi. Njima se pokrivaju čaše i drugo laboratorijsko posuđe.

– **Plastične karte** (sl. 9) koriste se za merenje čvrstih supstancija na tara-vagi.

TABLICA 1



– **Porculanske šolje** (sl. 10) služe za isparavanje rastvora, uglavnom ako se isparavanje izvodi do suva. Zagrevanje u šoljama se izvodi na nižim temperaturama preko azbestne mreže ili na vodenom kupatilu. Nagle promene temperature treba izbegavati da ne bi došlo do prskanja šolja. Osim porculanskih, postoje i staklene šolje za isparavanje.

– **Porculanski avani ili tarionici sa tučkom** (sl. 11) namenjeni su za usitnjavanje čvrstih supstancija ili za mešanje dve ili više čvrstih supstancija.

– **Pipete** (sl. 12) služe za odmeravanje i prenošenje tačno određene zapremine tečnosti iz jednog suda u drugi. Postoje uglavnom dva osnovna tipa: *obična* (trbušasta) *pipeta* (12a), koja se još naziva i *volumetrijska* ili *prenosna*, i *gradujsana* ili *odmerna* *pipeta* (12b).

Obična pipeta služi za odmeravanje i prenošenje samo jedne određene zapremine tečnosti. To su najčešće duge, uzane cevi proširene u sredini, sa oznakom u gornjem delu do koje se puni pipeta tečnošću. Najčešće se prave od 1, 2, 5, 10, 25, 50 i 100 cm³.

Graduisane pipete su po obliku slične biretama. Njihova zapremina je podeljena na kubne centimetre i desete delove kubnih centimetara. Graduisanom pipetom može da se meri svaka zapremina koja odgovara kalibraciji date pipete. Na primer, graduisanom pipetom od 10 cm³ može da se odmeri svaka zapremina do 10 cm³. Graduisana pipeta ima veći prečnik, pa je i menisk širi, zbog čega je mogućnost greške pri merenju veća nego kod volumetrijskih pipeta. To je razlog što se za odmeravanje standardnih rastvora koriste volumetrijske pipete, koje su preciznije.

– **Birete** (sl. 13) jesu staklene, graduisane cevi na čijem se donjem suženom kraju nalazi slavina ili gumeni nastavak sa štipaljkom, kroz koji ističe tečnost. Služe za merenje ispuštene tečnosti, pa su zato graduisane od gore prema slavini. Gornja crta je obeležena nulom. Unutrašnji promer birete mora da bude jednak celom njenom dužinom, jer od toga zavisi tačnost izmerene zapremine. Za makroodređivanje najčešće se koriste birete od 25 i 50 cm³. Birete se postavljaju na stativ pomoću odgovarajućih držača. Položaj birete mora uvek da bude vertikaln. Pre upotrebe treba proveriti da li je slavina dobro podmazana. Ako se rastvor sipa u biretu pomoću levka, posle sipanja levak se odmah skida da se ne bi sa njega naknadno u biretu slile kapi, koje bi promenile nivo tečnosti. Posle upotrebe bireta se opere i pokrije malom epruvetom ili se zaštiti hartijom.

– **Cilindri ili menzure** (sl. 14) jesu graduisane cilindrične posude raznih veličina (od 10 cm³ do 2 000 cm³). Služe za merenje zapremine tečnosti kada nije potrebna velika preciznost. Koriste se za merenje vode pri pravljenju rastvora. Mogu da imaju i zapušač.

– **Boce za destilovanu vodu – boce štrcaljke – špric-boce** (sl. 15) upotrebljavaju se za držanje destilisane vode i za ispiranje taloga i posuda. Mogu biti staklene i plastične.

– **Odmerni baloni** (sl. 16) služe za pripremanje i razblaživanje rastvora. Rastvore u odmernom sudu ne treba duže držati niti zagrevati.

– **Boce kapalice** (sl. 17) jesu posude u kojima se čuvaju rastvori indikatora ili drugi reagensi koji se upotrebljavaju u malim količinama.

– **Vodene hladilice, ili kondenzatori** (sl. 18), namenjene su za hlađenje ili kondenzovanje isparljivih tečnosti.

– **Vazdušne hladilice**, (sl. 19) jesu jednostavnije konstrukcije. Sastoje se od dugačke staklene cevi koja se pomoću probušenog zapušača povezuje sa tikvicom. Tečnost se hladi vazduhom koji okružuje cev.

– **Eksikatori** (sl. 20) jesu staklene posude u kojima se čuva materijal koji ne sme da se navlaži. U donjem delu eksikatora nalazi se neko dehidrataciono sredstvo (CaCl_2 ili H_2SO_4), a u gornjem delu je porculanska ploča sa otvorima u koje se stavljaju sudovi sa supstancijom koju treba zaštititi od vlage i prašine. Poklopac hermetički zatvara eksikator. Vreli predmeti ne smeju da se stave u eksikator jer zagrejani vazduh može da izdigne poklopac. Na didirnu brušenu površinu eksikatora i poklopca stavlja se tanak sloj vazelina.

4.3. LABORATORIJSKI PRIBOR (tablica 2)

– **Plamenik po Bunzenu** (sl. 1) koristi se za zagrevanje i isparavanje rastvora, žarenje taloga i posmatranje boje izvesnih katjona pomoću platinske igle.

Na donjem delu plamenika postoje dva otvora, jedan za dovod gasa a drugi za dovod vazduha. Donji redukcioni plamen je žute boje (od usijanih čestica ugljenika) i ima nižu temperaturu od oksidacionog plamena koji je iznad njega. Oksidacioni plamen je bezbojan i njegova temperatura zavisi od dovoda vazduha, što se reguliše širokim metalnim prstenom koji obuhvata donji deo plamenika. Pri radu sa plamenikom upozorava se na posebnu opreznost!

– **Gvozdeni tronožac** (sl. 2) služi za prihvatanje azbestne mreže, trougla za žarenje, manjih vodenih kupatila i posuda.

– **Azbestna mreža** (sl. 3) jeste pribor na koji se stavlja staklene posude u kojem se vrši ogled zagrevanjem.

– **Trougao za žarenje** (sl. 4) postavlja se preko tronošca, a namenjen je za prihvatanje malih posuda u kojima se vrši isparavanje, sušenje ili žarenje.

– **Gvozdeni stativ** (sl. 5) sastoji se od duže metalne šipke koja je postavljena na metalnoj ploči ili na masivnom tronošcu. Na stativ se pričvršćuju držači za birete i levkovi.

– **Stalak za epruvete** (sl. 6) jeste postolje sa otvorima u kojima se čuvaju epruvete ili se ređaju u kvalitativnoj analizi po redu urađenih reakcija.

– **Filtrir-papir** (sl. 7) treba da bude od vlaknastog materijala. Upotrebljava se za odvajanje tečnosti od čvrstih nerastvorljivih supstancija i za skupljanje taloga. Filtrir-papir može da ima pore raznih prečnika. Pripremaju se obični i naborani filtri koji se polažu u levak, a pre upotrebe se nakvase destilisanom vodom da nalegnu na staklo. Ivica filtra treba da bude nekoliko milimetara ispod ivice levka.

– **Štipaljke** (sl. 8) upotrebljavaju se za pritiskivanje gumenih cevi zbog zaustavljanja ili regulisanja proticanja tečnosti ili gasova. Postoje dve vrste štipaljki: po Moru (8a), za regulisanje proticanja tečnosti, i po Hofmanu (8b), za dovod gasova.

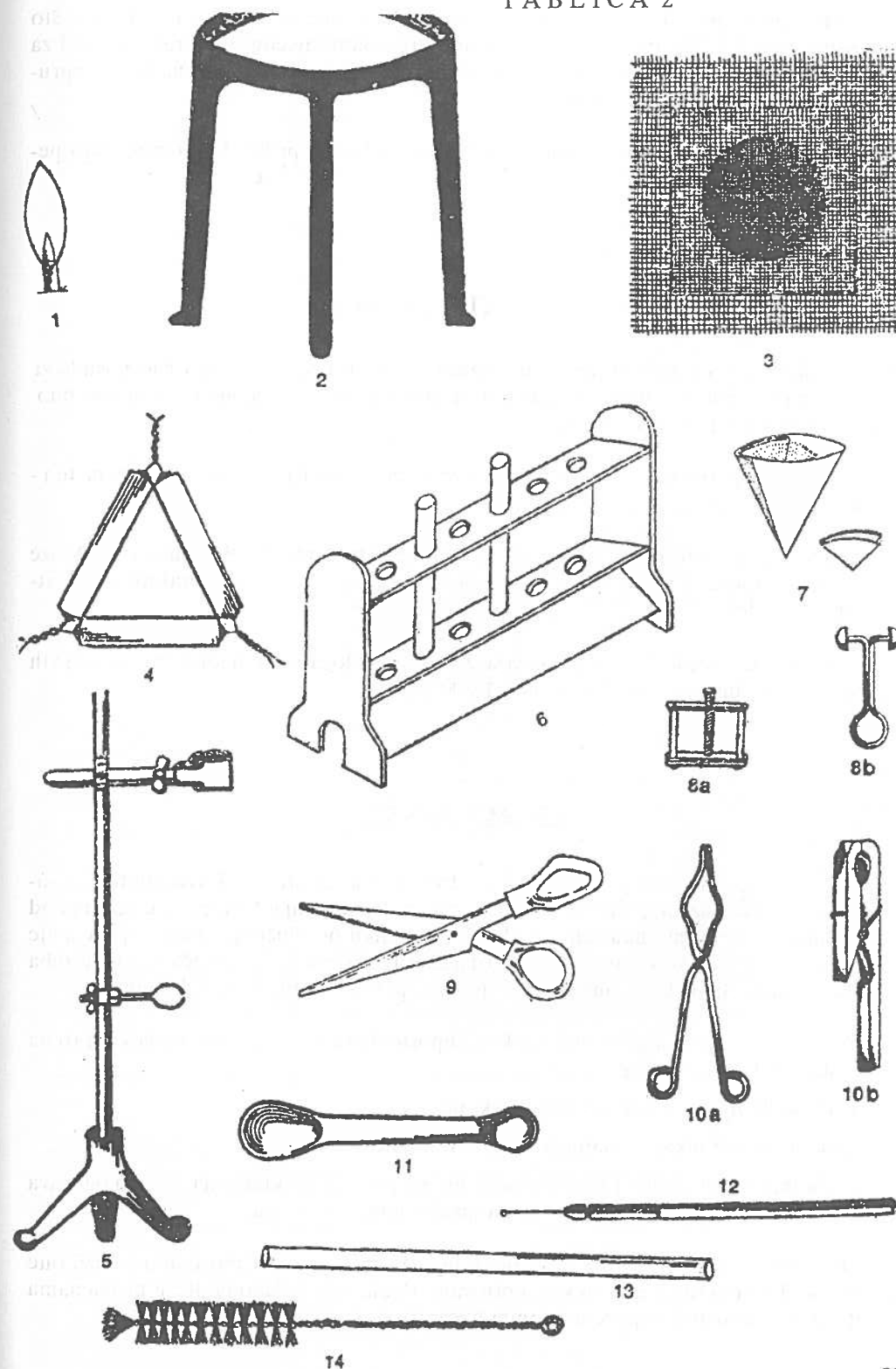
– **Makaze** (sl. 9) služe za sečenje filtrir-papira.

– **Hvataljke metalne** (sl. 10a) i drvene (10b) koriste se za prihvatanje vrelog laboratorijskog posuda u kome je vršeno zagrevanje, isparavanje, sušenje ili žarenje.

– **Kašika** (sl. 11) jeste pribor kojim se prenose suve supstancije da bi se izmerile na tara- ili analitičkoj vagi.

– **Eza sa platinskom iglom** (sl. 12) upotrebljava se pri posmatranju boje katjona na Bunzenovom plameniku.

TABLICA 2



– **Stakleni štapić** (sl. 13) jeste šipka kojom se obavljaju mehaničke radnje, kao što su mešanje rastvora ili trljanje zidova epruvete pri nekom ogledu. Upotrebljava se i za prenošenje minimalnih količina rastvora na lakmus (zbog provere pH) ili na otvore epruvete da bi se potvrdila izvesna analiza.

– **Četka** (sl. 14) za pranje posuda je takođe neophodan pribor koji omogućava pedantan rad u laboratoriji.

4.4. APARATI (tablica 3)

– **Kipov aparat** (sl. 1) služi za razvijanje raznih gasova (H_2S , CO_2 itd.) i kao posuda za čuvanje rezervi razvijenog gasa. Ovaj aparat se čuva u kapeli koja je ugrađena u posebnoj prostoriji izolovanoj od laboratorije.

– **Vodeno kupatilo** (sl. 2) upotrebljava se za ravnomerno isparavanje rastvora na temperaturi vodene pare.

– **Električna sušnica** (sl. 3) jeste aparat u kome se suši odgovarajući materijal. Može da dostigne temperaturu i do $300^{\circ}C$, a podešena je za regulisanje temperature automatskim isključivanjem.

– **Električna peć** (sl. 4) upotrebljava se za žarenje taloga ili za sagorevanje organskih materija na visokim temperaturama (i do $1\ 200^{\circ}C$).

4.5. REAGENSI

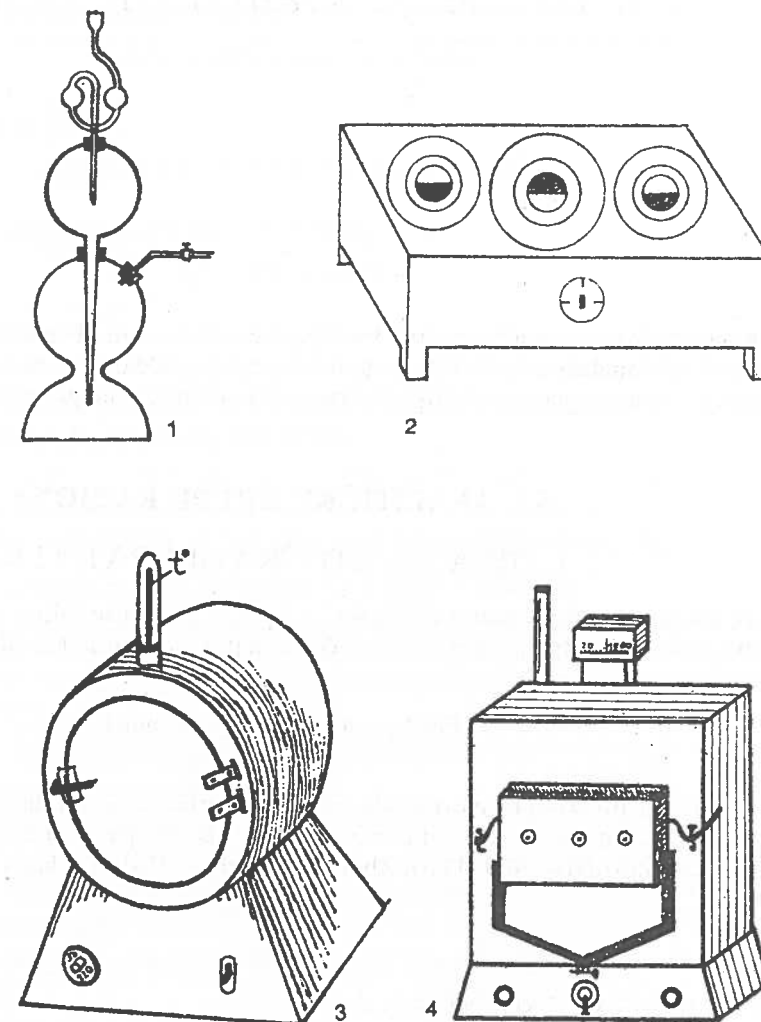
Reagensi – reaktivni su hemijska jedinjenja određenog kvalitativnog i kvantitativnog sastava, a služe za dokazivanje nekog drugog hemijskog jedinjenja. Čuvaju se u bocama od „jena” stakla jer ono ima neutralnu reakciju, za razliku od običnog stakla koje reaguje bazno. Upotrebljavaju se samo ako imaju oznaku p.a. (pro analysi). Čistoća reaktiva treba da bude što idealnija kako strane primeše ne bi nepovoljno uticale na tok reakcije.

Za rastvaranje ili razblaživanje reaktiva upotrebljava se destilisana voda koja treba da ima sledeće karakteristike:

- 1) da se do nje lako dolazi i da nije skupa,
- 2) da ne sadrži nikakve materije koje bi remetile analizu,
- 3) da ima veliki interval između tačke mržnjenja i tačke ključanja, što omogućava da se analize i hemijske reakcije izvode na raznim temperaturama.

Destilisana voda ne sme da zaostane u posudama za rad, jer može da razblaži one reagense koji deluju samo ako su koncentrovani. Reaktivni koji lako podležu promenama pod uticajem svetlosti čuvaju se u tamnim bocama.

TABLICA 3



5. Izvođenje kvalitativne analize

U Poglavlju 2 objašnjen je zadatak kvalitativne analize, kao i hemijskih reakcija pomoću kojih se ova analiza izvodi. Takođe je dat i princip podele katjona i anjona u analitičke grupe. U ovom poglavlju će stoga biti razrađene pojedinačne grupe katjona i anjona.

5.1. ANALITIČKE GRUPE KATJONA

5.1.1. PRVA ANALITIČKA GRUPA KATJONA

Ovoj grupi pripadaju katjoni Pb^{2+} , Ag^+ i Hg^{2+} . Ovi joni se talože grupnim reagensom razblaženom hloridnom kiselinom, pri čemu daju nerastvorne hloride:



Pošto je proizvod rastvorljivosti olovo(II)-hlorida (PbCl_2) relativno veliki, to se neće istaložiti kvantitativno, već delimično prelazi u rastvor, pa se sa katjonima druge grupe talože kao olovo(II)-sulfid (PbS). Zbog toga se olovo(II)-jon nalazi i u drugoj analitičkoj grupi.

5.1.1.1. SREBRO (ARGENTUM): Ag

Srebro je beo, sjajan metal, koji pripada prvoj podgrupi Periodnog sistema. To je plemenit metal, manje je elektropozitivan od vodonika, pa se ne rastvara u razblaženim kiselinama. Srebro se rastvara u nitratnoj kiselini uz oksidoredukciju, prema jednačini:

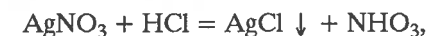


Srebro(I)-jon je pozitivno jednovalentan i bezbojan. Sa mnogim anjonima gradi taloge, što se koristi u kvalitativnoj analizi. U vodi se rastvaraju sledeće soli srebra: nitrati, fluoridi, hlorati i perhlorati.

Reakcije srebra(I)-jona

Za reakcije se koristi rastvor srebra-nitrata AgNO_3 .

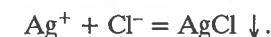
1. **Razblažena hloridna kiselina**, HCl , – grupni reagens, kao i svi rastvorljivi hloridi daje beo sirast talog srebro-hlorida (AgCl):



ili, tačnije, u jonskom obliku:

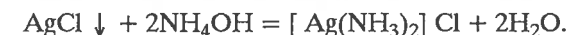


odnosno skraćeno prikazano samo ono što reaguje:



Primedba. – U daljem tekstu davaće se jednačine reakcija samo u molekularnom obliku radi jednostavnosti. Međutim, učenicima se preporučuje pisanje jonskih jednačina.

Talog srebro-hlorida ne rastvara se u nitratnoj kiselini, već se rastvara u amonijum-hidroksidu uz stvaranje kompleksnog jedinjenja:



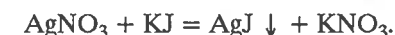
2. **Alkalni hidroksidi**, NaOH i KOH , daju mrki talog srebro-oksida (Ag_2O):



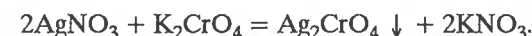
Pri ovoj reakciji bi trebalo da se taloži srebro-hidroksid (AgOH). Međutim, kao svi hidroksidi plemenitih metala i srebro-hidroksid je nepostojan. Pri sobnoj temperaturi razlaže se na srebro-oksidi i vodu:



3. **Kalijum-jodid**, KJ , daje bleđozut talog srebro-jodida (AgJ):



4. **Kalijum-hromat**, K_2CrO_4 , daje crvenosmeđ talog srebro-hromata (Ag_2CrO_4):



5.1.1.2. OLOVO (PLUMBUM): Pb

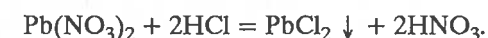
Olovo se nalazi u četvrtoj grupi Periodnog sistema i u svojim jedinjenjima može da bude pozitivno dvovalentno (plumbo, plumbiti) i pozitivno četvorovalentno (plumbi, plumbati). Svi joni olova su bezbojni. Olovo i njegove soli su vrlo jaki otrovi.

Sve soli olova su teško rastvorne u vodi, osim nitrata i acetata.

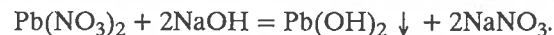
Reakcije olovo(II)-jona

Za reakcije se koristi rastvor olovo(II)-nitrata $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

1. **Razblažena hloridna kiselina**, HCl , – grupni reagens, daje beo talog olovo-(II)-hlorida (PbCl_2). Talog se rastvara u toploj vodi i hlađenjem se ponovo taloži u vidu igličastih kristala:



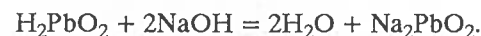
2. **Alkalni hidroksidi**, NaOH, KOH, daju beo talog olovo(II)-hidroksida, (Pb(OH)₂):



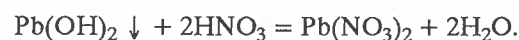
U višku jake baze talog olovo(II)-hidroksid se rastvara jer je Pb(OH)₂ amfoternog karaktera:



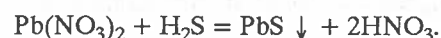
Prema jakim bazama, u višku OH⁻ jona ponaša se kao kiselina i reaguje prema jednačini:



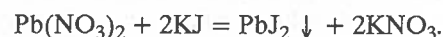
Talog se rastvara i u kiselinama pošto se u prisustvu kiselina ponaša kao baza:



3. **Sulfidna kiselina**, H₂S, daje talog crne boje olovo(II)-sulfida (PbS):



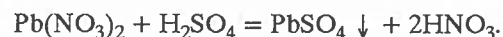
4. **Kalijum-jodid**, KJ, daje talog žute boje olovo(II)-jodida (PbJ₂):



5. **Kalijum-hromat**, K₂CrO₄, i **kalijum-bihromat**, K₂Cr₂O₇, daju žuti talog olovo(II)-hromata (PbCrO₄):



6. **Razblažena sulfatna kiselina**, H₂SO₄ i **rastvorni sulfati** daju beo kristalan talog olovo(II)-sulfata (PbSO₄):



5.1.1.3. ODVAJANJE KATJONA PRVE GRUPE IZ SMEŠE SOLI

Iz rastvora smeše soli, koje mogu da sadrže katjone svih grupa, prvo se izdvajaju katjoni prve analitičke grupe u obliku nerastvornih hlorida.

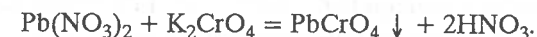
Jednom delu ispitivanog rastvora dodaje se razblažena hloridna kiselina u kapima sve dok se stvara talog. Pri tome se rastvor meša da bi se sprečilo stvaranje presićenog rastvora olovo(II)-hlorida (PbCl₂).

Ispitivani rastvor ne treba da bude jako razblažen zbog hidrolize nekih soli.

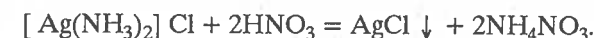
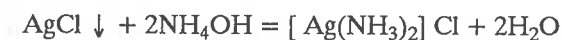
Taloženje mora da se vrši iz hladnog rastvora, jer se u toploj vodi ne taloži olovo(II)-hlorid.

Beo talog koji može da potiče od hlorida sva tri katjona prve grupe odfiltrira se i ispere razblaženom hloridnom kiselinom, pri čemu se potpuno odstrane katjoni ostalih grupa (od II do V).

Odvajanje i identifikacija olova. – Dobijenom talogu se doda voda i kuva jedan minut da se olovo(II)-hlorid rastvori, a preostali talog koji može da sadrži hloride srebra i jednovalentne žive ispira se vrelom vodom da se odstrani sav olovo(II)-hlorid, tj. dok filtrat ne daje više žutu boju sa kalijum-hromatom. Od celokupnog filtra se izdvoji oko 1 cm³ rastvora i zagreva da se olovo(II)-hlorid ne bi istaložio. Zatim se doda kalijum-hromat, koji sa jonom olova daje žut olovo(II)-hromat. Ovo je dokazana reakcija na katjon olova:



Odvajanje i identifikacija srebra. – Talog koji je zaostao na filtrir-papiru može da bude od srebro-hlorida i živa(I)-hlorida. Ako je prisutan jon srebra pri prelivanju razblaženim amonijakom, srebro-hlorid će se rastvoriti i proći kroz filter kao kompleksna so. Dodatkom nitratne kiseline ponovo će da se taloži srebro-hlorid koji se izdvaja kao beo sirast talog:



PITANJA

1. Koji katjoni spadaju u prvu grupu?
2. Kako se odvajaju katjoni prve grupe iz smeše soli?
3. Zašto taloženje prve grupe katjona mora da se izvodi iz hladnih rastvora?
4. Šta se zapaža u epruveti kada se na talog olovo(II)-hidroksida deluje jakom bazom ili kiselinom?
5. Šta su amfoterni hidroksidi?
6. Kako se razdvaja olovo(II)-jon od srebra(I)-jona?
7. Koji su karakteristični reagensi za jone olova i srebra?

5.1.2. DRUGA ANALITIČKA GRUPA KATJONA

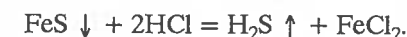
U ovu grupu katjona spadaju sledeći katjoni: Hg²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, As³⁺, As⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺.

Ovi joni se talože grupnim reagensom sulfidnom kiselinom, kao teško rastvorni sulfidi. Međutim, sulfidi katjona treće analitičke grupe slabo su rastvorni u vodi, te bi se i neki od ovih katjona istaložili sulfidnom kiselinom. Zbog toga se katjoni druge analitičke grupe talože iz kiselog rastvora u prisustvu hloridne kiseline. Jaka hloridna kiselina suzbija jonizaciju slabe suflidne kiseline. Time se smanjuje koncentracija sulfidnih jonova, pa nije dovoljna da se istalože sulfidi katjona treće grupe, jer ne može da se prekorači njihov proizvod rastvorljivosti.

Na taj način se odvajaju katjoni druge grupe od treće.

Kiseo rastvor je još potreban da bi se izvršila koagulacija sulfida koji imaju koloidne osobine (As₂S₃, As₂S₅, CuS).

Gas vodonik-sulfid se dobija u K i p o v o m aparatu iz gvožđe(II)-sulfida (FeS) i hloridne kiseline na osnovu toga što jaka kiselina (HCl) istiskuje iz sulfida slabu sulfidnu kiselinu (H₂S) prema jednačini:



Vodonik-sulfid je bezbojan i vrlo otrovan gas neprijatnog mirisa na pokvarena jaja. Trovanja ovim gasom nisu česta jer njegov intenzivan i karakterističan miris upozorava na opasnost.

Katjoni druge analitičke grupe dele se na dve podgrupe: *sulfo-baze* i *sulfo-kiseline*, a na osnovu rastvorljivosti njihovih sulfida u alkalijama i alkalnim sulfidima.

U podgrupu sulfo-baza spadaju Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} i Cd^{2+} , koji se ne rastvaraju u bazama i alkalnim sulfidima, jer su baznog karaktera.

U podgrupu sulfo-kiseline spadaju As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , koji se rastvaraju u bazama i alkalnim sulfidima jer su kiselog karaktera.

5.1.2.1. ŽIVA (HYDRARGYRUM): Hg

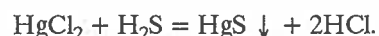
Živa se nalazi u drugoj podgrupi Periodnog sistema. Jedini je tečan metal. U svojim jedinjenjima živa može da bude pozitivno jednovalentna Hg_2^{2+} (merkuro) i pozitivno dvovalentna Hg^{2+} (merkuri). Oba jona žive su bezbojna.

Sva rastvorna jedinjenja, kao i živine pare, jaki su otrovi. Kalomel, Hg_2Cl_2 , nije otrovan jer se ne rastvara ni u vodi ni u hloridnoj kiselini, dok je njegov sublimat, HgCl_2 , otrovan jer se rastvara u vodi.

Reakcije živa(II)-jona

Za reakcije se koristi rastvor živa(II)-hlorida, HgCl_2 .

1. **Grupni reagens**, H_2S , u jako kiseloj sredini daje crni talog živa(II)-sulfida (HgS). Od svih metalnih sulfida ovaj se najlakše taloži, jer ima izuzetno mali proizvod rastvorljivosti ($P_{\text{HgS}} = 1,6 \cdot 10^{-54}$). Rastvara se samo u carskoj vodi:



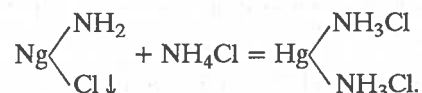
2. **Alkalni hidroksidi**, NaOH i KOH , daju živa(II)-oksid (HgO), kao i svi plemeniti metali. Pri manjoj koncentraciji baze stvara se mrkocrveni talog $\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, koji u višku reagensa prelazi u žuti oksid:



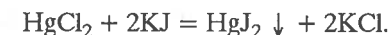
3. **Amonijum-hidroksid**, NH_4OH , daje beo talog – netopiv precipitat (HgNH_2Cl):



Beli netopivi precipitat sublimiše. Rastvara se u višku amonijum-hlorida (NH_4Cl) i daje topivi precipitat:



4. **Kalijum-jodid**, KJ , daje crveni talog živa(II)-jodida (HgJ_2).



Talog živa(II)-jodida (HgJ_2) rastvara se u višku kalijum-jodida i daje bezbojnu kompleksnu so. Ova so u baznoj sredini predstavlja **N e s l e r o v** reagens, koji služi za dokazivanje amonijum-jona:



5.1.2.2. BIZMUT (BISMUTHUM): Bi

Bizmut se nalazi u petoj grupi Periodnog sistema. U jedinjenjima je pozitivno trovalentan (bizmuto), dok su soli pozitivno petovalentnog bizmuta nepoznate u čistom stanju. U vodi se rastvaraju soli bizmuta: hlorid i nitrat.

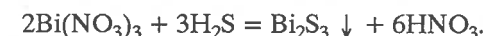
Soli bizmuta u razblaženim rastvorima jako hidrolizuju, pri čemu se dobijaju talozi baznih soli različitog sastava. U toploj vodi je hidroliza skoro konačna. Dodavanjem kiselina koje pri ovoj reakciji nastaju, hemijska reakcija po zakonu o dejstvu masa skreće ulevo. Svi dobijeni talozi su bele boje:



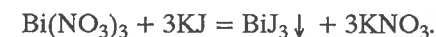
Reakcije bizmut(III)-jona

Za reakcije se koristi rastvor bizmut(III)-nitrata, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

1. **Grupni reagens**, H_2S , daje talog smeđe boje bizmut(III)-sulfid (Bi_2S_3):



2. **Kalijum-jodid**, KJ , daje talog crne boje, BiJ_3 . To je jedini jodid crne boje:



Bizmut(III)-jodid (BiJ_3) se rastvara u višku kalijum-jodida i daje kompleksnu so žute boje, koja je stabilna samo u višku reagensa:



5.1.2.3. BAKAR (CUPRUM): Cu

Bakar pripada prvoj podgrupi Periodnog sistema. U jedinjenjima je pozitivno jednovalentan Cu_2^{+} (kupro) i pozitivno dvovalentan Cu^{2+} (kupri). Bakar(I)-jon je nepostojan i prelazi lako u $\text{Cu}(\text{II})$ -jon. Bakar je manje elektropozitivan od vodonika, pa se rastvara samo u onim kiselinama koje ga oksidišu (HNO_3 i vrela H_2SO_4):

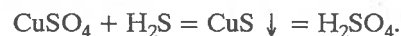


Rastvorne su sledeće soli bakra: nitrat, hlorid i sulfat.

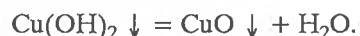
Reakcije bakar(II)-jona

Bakar(II)-jon je plave boje. Za reakcije se koristi rastvor bakar(II)-sulfata (CuSO_4).

1. **Grupni reagens**, H_2S , daje crni talog bakar(II)-sulfida (CuS):



2. **Alkalni hidroksidi**, KOH i NaOH , na običnoj temperaturi daju talog bakar(II)-hidroksida, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, bledoplave boje. Pri zagrevanju ovaj talog prelazi u crni bakar(II)-oksid (CuO):



U prisustvu organskih kiselina (npr. vinske) ne taloži se bakar(II)-hidroksid sa alkalnim hidroksidima, već nastaju kompleksne soli tamnoplave boje, $\text{KNa}[(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{Cu}]$, komponenta **F e h l i n g o v o g** rastvora.

3. **Amonijum-hidroksid**, NH_4OH , u višku gradi kompleksno jedinjenje azurnoplave boje (**S c h w e i z e r o v** reagens):



5.1.2.4. ARSEN (ARSENUM): As

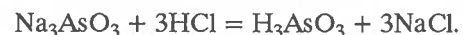
Arsen pripada petoj grupi Periodnog sistema. U jedinjenjima arsen može da bude pozitivno trovalentan As^{3+} i AsO_3^{3-} (arseniti), pozitivno petovalentan As^{5+} , AsO_4^{3-} (arsenati) i negativno trovalentan (u arsenu AsH_3). Joni arsena su bezbojni.

Arsen(III)-oksid (As_2O_3) je amfoteran oksid, ali su njegove bazne osobine slabije izražene.

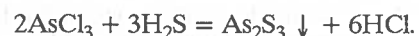
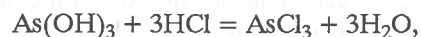
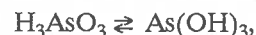
Reakcije arsen(III)-jona

Za reakcije se koristi rastvor natrijum-arsenita, Na_3AsO_3 .

1. **Grupni reagens**, H_2S , daje žut talog arsen(III)-sulfida (As_2S_3) u prisustvu hloridne kiseline:



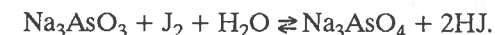
Izdvojena kiselina je u ravnoteži sa bazom:



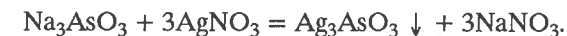
Pošto je arsen(III)-sulfid, As_2S_3 , izrazito koloidnih osobina, to se taloženje mora izvoditi u jako kiselim i zagrejanim rastvorima. Rastvor ne sme da ključa, jer je arsen(III)-hlorid (AsCl_3) lako isparljiv.

Arsen(III)-sulfid, As_2S_3 , rastvara se u alkalnim hidroksidima, amonijum-sulfidu, polisulfidu i karbonatu.

2. **Rastvor elementarnog joda**, J_2 , u neutralnoj sredini se obezbojava u prisustvu arsenita, jer se elementarni jod mrke boje redukuje do bezbojnog jodidnog jona:

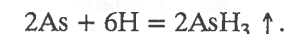
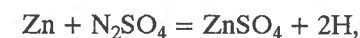


3. **Srebro-nitrat**, AgNO_3 , iz neutralnih rastvora daje žuti talog srebro-arsenita (Ag_3AsO_3):



4. **Maršova proba** se koristi za dokazivanje i određivanje minimalnih količina arsena.

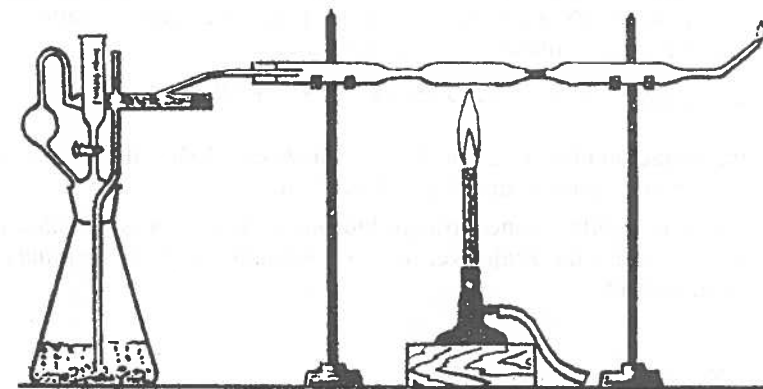
Ako se deluje nascentnim vodonikom direktno na elementarni arsen ili na onaj dobijen redukcijom iz njegovih jedinjenja dobiće se (arsen-vodonik), $-\text{AsH}_3$:



Ako se arsen propušta kroz cevi u Maršovom aparatu (sl. 16a) na temperaturi od 500°C , dolazi do pirolize – termičke disocijacije, pri čemu će on da se razloži na svoje sastavne delove. Vodonik će da izađe iz aparata, a arsen će da se istaloži u vidu crnog arsenovog ogledala:

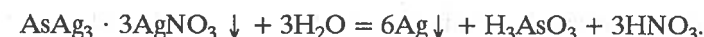
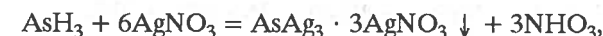


Ako se Maršove cevi izmere pre i posle taloženja arsena, može da se odredi i njegova količina.



Slika 16a. MARŠOV APARAT

5. **Gutcajtova (Gutzeit) proba** je reakcija između arsina (AsH_3) i srebro-nitrata (AgNO_3) uz stvaranje nepostojene kompleksne soli žute boje. U prisustvu vode kompleksna so se razlaže, a elementarno srebro se izdvaja kao crn talog:



Ova proba se izvodi na sledeći način: u epruvetu se stavi malo cinka, razblažene sulfatne kiseline i nekoliko kapi probe. Epruveta se zatvori vatom pošto se na otvor prethodno stavi filtrir-papir sa kristalima srebro-nitrata. Blagim zagrevanjem rastvora razvija se nascentni vodonik koji redukuje arsen do arsina. Arsen-vodonik reaguje sa srebro-nitratom, kako je već prikazano u reakciji.

G u t c a j t o v a proba nije karakteristična za arsen, jer liči na fosfin, PH_3 , i stibin, SbH_3 .

PITANJA I ZADATAK

1. Zašto se druga grupa katjona taloži iz kiselih rastvora?
2. Kako se dobija gas sumpor-vodonik?
3. Kakve su boje sulfidi katjona druge grupe?
4. Kakva je razlika između kalomela i sublimata?
5. Kakve su boje jodidi: srebra(I), olova(II), bizmuta(III) i žive(II)?
6. Kako se može suzbiti hidroliza bizmut(III)-hlorida?
7. Šta daje bakar(II)-jon sa KOH , a šta sa NH_4OH ?
8. Objasni šta je Gutcajtova proba.

5.1.3. TREĆA ANALITIČKA GRUPA KATJONA

U treću grupu spadaju sledeći katjoni: Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} i Ni^{2+} .

Grupni reagens za ovu grupu je amonijum-sulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, u prisustvu pufera $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Amonijum-sulfid treba da bude sveže pripremljen jer se stajanjem sulfidni jonovi delimično oksidišu u sumpor i grade amonijum-disulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$.

Za taloženje katjona treće grupe potrebna je velika koncentracija sulfidnih jonova. Međutim, amonijum-sulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, hidrolizuje jer je ta so nastala od slabe baze i slabe kiseline, pa se koncentracija sulfidnih jonova smanjuje:

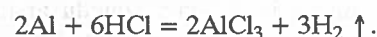


Hidrolizom nagrađeni bisulfidni jon (HS^-) ne može da taloži sulfide katjona ove grupe. Hidroliza se suzbija dodatkom amonijum-hidroksida.

Amonijum-hlorid reguliše koncentraciju hidroksidnih jonova (suzbijanje jonizacije slabih elektrolita) i sprečava taloženje eventualno prisutnog jona magnezijuma (V grupa) kao magnezijum-hidroksid.

5.1.3.1. ALUMINIJUM (ALUMINIUM): Al

Aluminijum pripada trećoj grupi Periodnog sistema. U jedinjenjima je pozitivno trovalentan. Jon aluminijuma je bezbojan. Aluminijum je elektropozitivniji od vodonika, pa se rastvara u razblaženoj hloridnoj kiselini:



Aluminijum ima izrazito amfoteran karakter, pa se rastvara i u alkalnim hidroksidima:

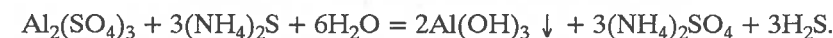


U vodi se dobro rastvaraju aluminijum-nitrat, aluminijum-hlorid i aluminijum-sulfat.

Reakcije aluminijum(III)-jona

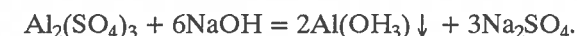
Za reakciju se koristi rastvor aluminijum-sulfata, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

1. **Amonijum-sulfid**, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, daje beo želatinozan talog aluminijum-hidroksida, $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Hidrolizom amonijum-sulfida nastaje amonijum-hidroksid, koji taloži aluminijum jon u obliku aluminijum-hidroksida.

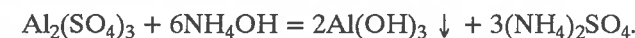
2. **Alkalni hidroksidi**, KOH i NaOH , daju beo želatinozan talog aluminijum-hidroksida:



Aluminijum-hidroksid se rastvara u višku jake baze i u kiselinama (amfoternost):



3. **Amonijum-hidroksid**, NH_4OH , daje takođe beli želatinozni talog aluminijum-hidroksida, koji se ne rastvara u višku reagensa:



Taloženje se izvodi na povišenoj temperaturi u prisustvu amonijum-hlorida, da bi se hidrosol amonijum-hidroksida preveo u hidrogel.

5.1.3.2. CINK (ZINCUM): Zn

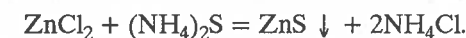
Cink pripada drugoj podgrupi Periodnog sistema. U svojim jedinjenjima je pozitivno dvovalentan. Elektropozitivniji je od vodonika, pa se kao i aluminijum rastvara u razblaženim kiselinama i bazama, uz izdvajanje vodonika. Jon cinka je bezbojan. Od soli cinka u vodi se rastvaraju nitrat, hlorid, sulfat i acetat.

Reakcije cink(II)-jona

Za reakcije se koristi rastvor cink(II)-hlorida, ZnCl_2 .

1. **Amonijum-sulfid**, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, daje beo talog cink(II)-sulfida, ZnS (jedini beli sulfid).

Grupni reagens se dodaje vrelom rastvoru u prisustvu amonijum-hlorida da bi se kolidni cink-sulfid istaložio kao gel i zadržao na filtrir-papiru:



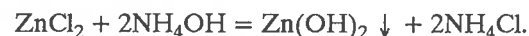
2. **Alkalni hidroksidi**, KOH i NaOH , daju beo talog (pihtijast) cink-hidroksida ($\text{Zn}(\text{OH})_2$):



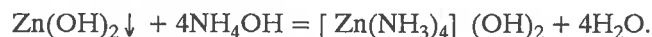
Talog cink-hidroksida se rastvara u višku jake baze i u kiselinama (amfoternost):



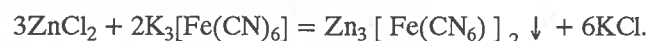
3. **Amonijum-hidroksid**, NH_4OH , daje beo talog cink-hidroksida samo ako nije prisutna neka amonijumova so, koja pod uticajem zajedničkog jona smanjuje jonizaciju amonijum-hidroksida. Smanjena koncentracija hidroksilnih jonova nije dovoljna da se prekorači proizvod rastvorljivosti cink-hidroksida:



U višku amonijum-hidroksida rastvara se talog cink-hidroksida zbog stvaranja kompleksa:

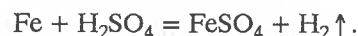


4. **Kalijum-heksacijano-ferat(III)**, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, daje talog bledonarandžaste boje:



5.1.3.3. GVOŽĐE (FERRUM): Fe

Gvožđe se nalazi u osmoj grupi Periodnog sistema. U jedinjenjima može da bude pozitivno dvovalentno (fero) i pozitivno trovalentno (feri). U vodi se rastvaraju sledeće soli gvožđa: nitrati, hloridi i sulfati. Gvožđe je elektropozitivnije od vodonika i rastvara se u razblaženim kiselinama:



Jedinjenja dvovalentnog gvožđa su nestabilna i oksidišu se vazдушnim kiseonikom u trovalentna. Gvožđe(III)-jon je žute boje.

Reakcije gvožđe(III)-jona

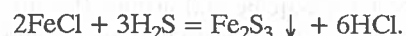
Za reakciju se koristi rastvor gvožđe(III)-hlorida, FeCl_3 .

Vodeni rastvori soli gvožđa(III) su žutocrvene boje usled hidrolize:

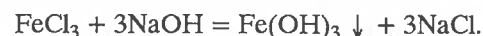


Nagrađeni gvožđe(III)-hidroksid je koloidni rastvor crvene boje. Dodatkom hloridne kiseline suzbija se hidroliza, nestaje crvena boja i pojavljuje se žuta (FeCl_3).

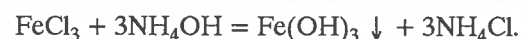
1. **Amonijum-sulfid**, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, daje crni talog gvožđe(III)-sulfida (Fe_2S_3):



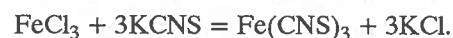
2. **Alkalni hidroksidi**, KOH i NaOH , daju mrkocrveni talog gvožđe(III)-hidroksida, koji se u višku reagensa ne rastvara:



3. **Amonijum-hidroksid**, NH_4OH , daje mrkocrveni talog gvožđe(III)-hidroksida:



4. **Kalijum-rodanid**, KCNS , daje kao krv crveno obojen rastvor:



PITANJA I ZADATAK

1. Zašto se kao grupni reagens za taloženje III grupe koristi amonijum-sulfid, a ne vodonik-sulfid?
2. Šta se dobija delimičnom, a šta konačnom hidrolizom amonijum-sulfida?
3. Zašto hidroliza amonijum-sulfida smeta taloženju katjona treće grupe?
4. Zašto se taloženje sa $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ izvodi u prisustvu NH_4OH i NH_4Cl ?
5. Napisati kako se rastvara aluminijum u kiselinama i bazama.
6. U čemu se rastvara talog cink-hidroksida?
7. Zašto je rastvor gvožđe(III)-hlorida mrkocrvene boje?

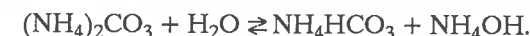
5.1.4. ČETVRTA ANALITIČKA GRUPA KATJONA

Ovoj grupi pripadaju katjoni Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} . To su katjoni zemnoalkalnih metala, koji se nalaze u drugoj grupi Periodnog sistema i uvek su pozitivno dvovalentni i bezbojni.

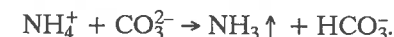
Hloridi, sulfidi, kao acetati i nitrati ovih katjona lako su rastvorljivi u vodi. Dok rastvorljivost njihovih hidroksida i oksalata raste sa porastom atomske mase, rastvorljivost sulfata i karbonata opada.

Odvajanje katjona četvrte grupe od pete je zasnovano na slaboj rastvorljivosti karbonata četvrte grupe.

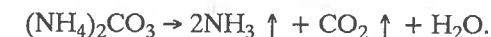
Grupni reagens za četvrtu grupu katjona je amonijum-karbonat. Da bi se odvojili katjoni četvrte grupe od pete grupe, dodaje se pufer $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$. Amonijum-hidroksid sprečava hidrolizu grupnog reagensa (so nastala od slabe baze i slabe kiseline) koji bi mogao da pređe u bikarbonat sa kojim se katjoni ove grupe ne talože:



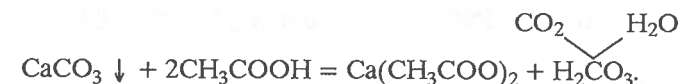
Amonijum-hlorid se dodaje da se spreči jonizacija amonijum-hidroksida, što one-mogućava taloženje magnezijum-hidroksida (V grupa). Amonijum-hlorida treba dodati minimalno, jer veća koncentracija može da prevede karbonate u bikarbonate, čime se sprečava taloženje katjona četvrte analitičke grupe:



Karbonati četvrte grupe se talože kvantitativno ako se rastvor pri dodavanju grupnog reagensa blago zagreva uz mešanje. Pri jačem zagrevanju karbonati se razlažu na sledeći način:



Karbonati katjona četvrte grupe su rastvorljivi u sirćetnoj kiselini:



5.1.4.1. KALCIJUM (CALCIUM): Ca

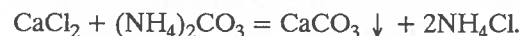
Kalcijum se rastvara u kiselinama, pa čak i u hladnoj vodi.

U vodi su rastvorljive njegove soli: hloridi, nitrati, acetati i bikarbonati.

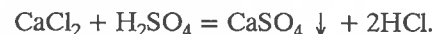
Reakcije kalcijum(II)-jona

Katjon kalcijuma je bezbojan. Za reakcije se koristi rastvor kalcijum-hlorida, CaCl_2 .

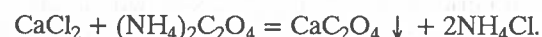
1. **Amonijum-karbonat**, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, taloži na hladnom beo amorfan kalcijum-karbonat (CaCO_3), koji blagim zagrevanjem prelazi u kristalni oblik:



2. **Sulfatna kiselina**, H_2SO_4 , samo koncentrovana, daje beo talog kalcijum-sulfata (CaSO_4):



3. **Amonijum-oksalat**, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, taloži beo kristalan kalcijum-oksalat (CaC_2O_4) iz neutralnih rastvora:



Talog se ne rastvara u sirćetnoj kiselini ni pri zagrevanju.

4. **Alkalni-hromati**, K_2CrO_4 , ne daju talog sa kalcijumovim jonom.

5. **Reakcija suvim putem**. – Isparljive soli kalcijuma (hloridi) unete platinskom iglom u nesvetleći plamen boje plamen ciglacrveno.

Pre ispitivanja platinsku iglu treba vrlo pažljivo očistiti unošenjem u razblaženu hloridnu kiselinu, a zatim zagrevanjem u plamenu. Postupak se ponavlja sve dok plamen ne postane bezbojan.

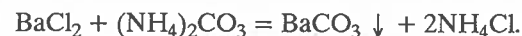
5.1.4.2. BARIJUM (BARIUM): Ba

U vodi su rastvorne sledeće soli barijuma: hloridi, acetati, nitrati i bikarbonati. Sve rastvorne soli barijuma su vrlo otrovne. Jedino barijum-sulfat nije otrovan, jer se ne rastvara ni u vodi ni u hloridnoj kiselini.

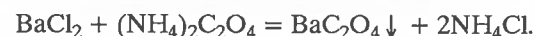
Reakcije barijum(II)-jona

Za reakcije se koristi rastvor barijum-hlorida, BaCl_2 .

1. **Amonijum-karbonat**, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, daje beo talog barijum-karbonata (BaCO_3):

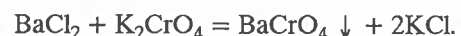


2. **Amonijum-oksalat**, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, daje beo talog barijum-oksalata (BaC_2O_4):



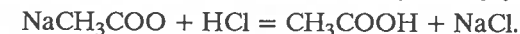
Nagrađeni talog se rastvara u vreloj sirćetnoj kiselini, za razliku od kalcijum-oksalata.

3. **Kalijum-hromat**, K_2CrO_4 , daje žut talog barijum-hromata (BaCrO_4), koji se rastvara u hloridnoj i nitratnoj kiselini, a ne rastvara se u sirćetnoj:



4. **Kalijum-bihromat**, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, daje, kao i olovo(II)-jon, žut talog barijum-hromata:
$$2\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{BaCrO}_4 \downarrow + 2\text{HCl} + 2\text{KCl}$$

Reakcija se izvodi u prisustvu natrijum-acetata koji smanjuje kiselost rastvora:



5. **Reakcija suvim putem**. – Isparljiva jedinjenja barijuma (hloridi) boje plamen svetloželeno.

PITANJA

1. Kako hidrolizuje grupni reagens četvrte grupe katjona?
2. Zašto mora da se suzbije hidroliza amonijum-karbonata?
3. Šta je zajednička odlika katjona četvrte grupe?
4. Koje su soli katjona četvrte grupe teško rastvorne u vodi?
5. Kakva je razlika u rastvorljivosti između hidroksida i sulfata katjona zemnoalkalnih metala?
6. Koje su razlike između kalcijuma i barijuma pri njihovom dokazivanju?
7. Da li su sve soli barijuma otrovne?

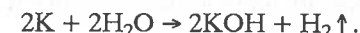
5.1.5. PETA ANALITIČKA GRUPA KATJONA

Ovoj grupi pripadaju K^+ , Na^+ , NH_4^+ i Mg^{2+} .

Pošto se većina soli ovih katjona dobro rastvara u vodi, ne postoji grupni reagens, pa se katjoni pete grupe dokazuju određenim reakcijama za svaki jon. Magnezijum-hidroksid i bazni karbonat ne rastvaraju se u vodi, ali pravilnim odvajanjem katjona četvrte grupe od katjona pete grupe magnezijum-jon biće, takođe, u filtratu sa katjonima pete analitičke grupe.

5.1.5.1. KALIJUM (KALIUM): K

Kalijum se nalazi u prvoj grupi Periodnog sistema i uvek je pozitivno jednovalentan i bezbojan. Zbog jake elektropozitivnosti lako razlaže molekule vode već na sobnoj temperaturi, uz stvaranje jake baze i izdvajanje vodonika:



Reakcije kalijum(I)-jona

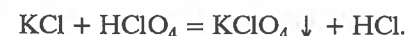
Za reakcije se koristi rastvor kalijum-hlorida, KCl .

1. **Natrijum-heksanitro-kobalt(III)**, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, daje u neutralnom ili slabo kiselom rastvoru kristalan žut talog:



Reagens treba da je sveže pripremljen. Ova reakcija se potpomaže mehanički, trljanjem zidova epruvete staklenim štapićem.

2. **Perhloratna kiselina**, HClO_4 , daje beo kristalast talog kalijum-perhlorata, (KClO_4):

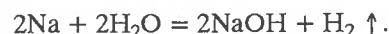


3. **Reakcija suvim putem.** – Isparljive soli kalijuma (hloridi) boje plamen svetlo-ljubičasto.

U prisustvu i najmanje količine natrijuma njegova intenzivno žuta boja plamena prekriva ljubičastu boju kalijuma. Međutim, kada se gleda kroz plavo kobaltno staklo, vide se ljubičasti zraci kalijuma, dok se žuti natrijumovi zraci apsorbiraju.

5.1.5.2 NATRIJUM (NATRIUM): Na

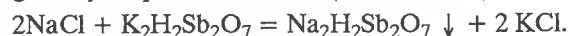
Natrijum se nalazi u prvoj grupi periodnog sistema i uvek je pozitivno jednovalentan i bezbojan jon. Natrijum je nešto manje elektropozitivan od kalijuma. Lako razlaže molekule vode i gradi jaku bazu uz izdavanje vodonika:



Reakcije natrijum(I)-jona

Za reakcije se koristi rastvor natrijum-hlorida, NaCl.

1. **Kalijum-hidropiroantimonat**, $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, u neutralnoj ili slabo baznoj sredini daje beo kristalan talog natrijum-piroantimonata ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$):



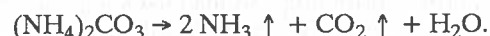
Reakcija ne sme da se izvodi u kiselom rastvoru, jer se u tom slučaju izdvaja amorfni talog antimonove kiseline (H_3SbO_4).

2. **Reakcija suvim putem.** – Isparljive soli natrijuma već u tragovima boje plamen intenzivno žuto i vremenski dosta dugo.

5.1.5.3. AMONIJUM(I)-jon: NH_4^+

Katjon amonijum je bezbojan i pozitivno jednovalentan.

Amonijumove soli se ponašaju slično solima kalijuma, ali se razlikuju od njih pošto su u čvrstom stanju nestabilne. Neke od njih isparavaju već na sobnoj temperaturi uz razlaganje, kao što je slučaj sa amonijum-karbonatom, koji ima prodoran miris na amonijak:



Amonijum-hlorid je na običnoj temperaturi stabilan i ne daje miris na amonijak. Tek se pri zagrevanju razlaže na sledeći način:



Gas amonijak se lako rastvara u vodi:

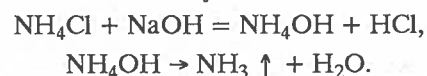


Vodeni rastvor amonijaka ponaša se kao slaba baza amonijum-hidroksid.

Reakcije amonijum(I)-jona

Za reakcije se koristi rastvor amonijum-hlorida, NH_4Cl .

1. **Jake baze** iz amonijumovih soli istiskuju slabu bazu amonijum-hidroksid, koja se na povišenoj temperaturi razlaže na amonijak i vodu:



Izdvojeni amonijak može da se identifikuje na više načina:

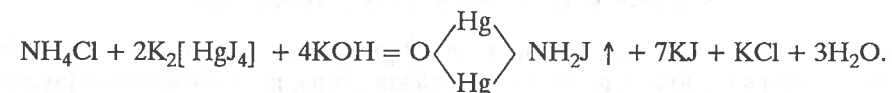
a) iznad epruvete u kojoj se izvodi reakcija oseća se miris na amonijak;

b) amonijak koji izlazi iz epruvete obojiće navlaženu crvenu lakmusovu hartiju plavo;

c) ako se na otvor epruvete stavi stakleni štapić ovlažen koncentrovanom hloridnom kiselinom, pojavice se beo dim amonijum-hlorida:



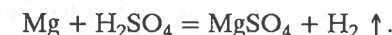
2. Najosetljivija reakcija na amonijum-jon je sa **Neslerovim reagensom**. To je alkalni rastvor kalijum-živa(II)-jodida:



Nastali talog se naziva oksiziva(II)-amidojodid. Dobija se kao mrk talog ako je koncentracija amonijumovih jona velika, a ako je mala, dobija se žuto obojenje.

5.1.5.4. MAGNEZIJUM (MAGNESIUM): Mg

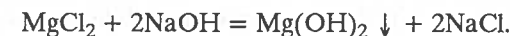
Magnezijum pripada grupi zemnoalkalnih metala i nalazi se u drugoj grupi Periodnog sistema. Uvek je pozitivno dvovalentan. Jon magnezijuma je bezbojan. Magnezijum se rastvara u kiselinama uz izdavanje vodonika:



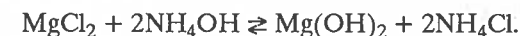
Reakcije magnezijum(II)-jona

Za reakcije se koristi rastvor magnezijum-hlorida, MgCl_2 .

1. **Alkalni hidroksidi**, KOH i NaOH, daju beo želatinozan talog magnezijum-hidroksida ($\text{Mg}(\text{OH})_2$):

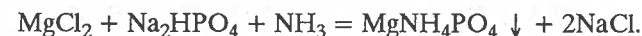


2. **Amonijum-hidroksid**, NH_4OH , slaba baza, daje talog magnezijum-hidroksida, za razliku od ostalih katjona zemnoalkalnih metala, koji se ne talože slabom bazom:



U prisustvu amonijačnih soli do taloženja ne dolazi, jer višak amonijumovih jonova suzbija jonizaciju slabe baze amonijum-hidroksida. Koncentracija hidroksilnih jonova posle suzbijanja jonizacije nije dovoljna da se prekorači proizvod rastvorljivosti magnezijum-hidroksida, koji je relativno veliki.

3. **Natrijum-fosfat**, Na_2HPO_4 , u prisustvu amonijačnog pufera ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) taloži magnezijum-amonijum-fosfat (MgNH_4PO_4), beo kristalan talog:



Ovi kristali posmatrani pod mikroskopom imaju oblik zvezdica.

Reakciju treba izvoditi na hladnom iz koncentrovanih rastvora, a potpomaže se mehanički trljanjem zidova epruvete staklenim štapićem.

PITANJA

1. Zašto ne postoji grupni reagens za petu analitičku grupu katjona?
2. Kako boje plamen isparljive soli kalijuma i natrijuma?
3. Zašto katjon magnezijuma, zemnoalkalnog metala, ne dolazi u četvrtu već u petu analitičku grupu?
4. Zašto se magnezijum-jon ne taloži amonijum-hidroksidom u prisustvu amonijumovih soli?
5. Kako se suzbija jonizacija amonijum-hidroksida?
6. Kako se iz amonijumovih soli dobija gas amonijak i kako se on identifikuje?

5.2. ANALITIČKE GRUPE ANJONA

Ima više metoda za dokazivanje anjona. U ovom praktikumu primeniće se jedna od metoda prema kojoj se anjoni dele na šest analitičkih grupa, na osnovu rastvorljivosti soli srebra i barijuma u vodi i razblaženoj nitratnoj kiselini.

Podela anjona u analitičke grupe data je u tabeli 8 (poglavlje 2.5, strana 52).

Ovom podelom ne može se odvojiti jedna grupa anjona od druge, kao što je to moguće kod katjona, već se samo orijentaciono utvrđuje kojoj grupi pripada ispitivani anjon. Posle toga se svaki anjon posebno dokazuje odgovarajućim reakcijama.

5.2.1. PRVA ANALITIČKA GRUPA ANJONA

Anjoni prve grupe sa srebro-nitratom daju taloge nerastvorne u vodi i u razblaženoj nitratnoj kiselini. Barijum-nitrat ili barijum-hlorid ne daju taloge, jer su barijumove soli rastvorne u vodi. Halogenidi imaju redukcione osobine.

Ovoj grupi pripadaju sledeći anjoni: hlorid (Cl^-), bromid (Br^-), jodid (J^-) i cijanid (CN^-).

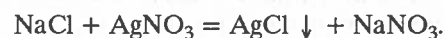
5.2.1.1. HLORID-jon, Cl^-

Hloridi su soli hloridne kiseline (HCl). Ova kiselina dobija se rastvaranjem gasa hlorovodonika u vodi. Hloridna kiselina je jednobazna jaka kiselina. Katjoni prve grupe daju nerastvorne hloride.

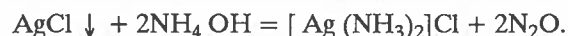
Reakcije anjona hlorida, Cl^-

Za reakcije se koristi hloridna kiselina ili natrijum-hlorid, NaCl .

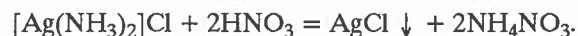
1. Srebro-nitrat, AgNO_3 , daje beo sirast talog srebra-hlorida (AgCl):



Talog srebra-hlorida rastvara se u višku amonijum-hidroksida, uz građenje u vodi rastvornog kompleksa:



Ako se ovaj rastvor kompleksa zakiseli razblaženom nitratnom kiselinom, ponovo se taloži srebro-hlorid:



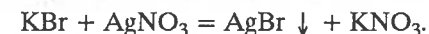
5.2.1.2. BROMID-jon, Br^-

Bromidi su soli bromidne kiseline (HBr). To je jednobazna jaka kiselina.

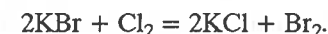
Reakcije anjona bromida, Br^-

Za reakcije se koristi rastvor kalijum-bromida, KBr .

1. Srebro-nitrat, AgNO_3 , daje bleđo žut sirast talog srebra-bromida (AgBr), koji se vrlo slabo rastvara u amonijum-hidroksidu:



2. Hlorna voda kao oksidaciono sredstvo iz rastvora bromida oslobađa elementaran brom, jer je hlor elektronegativniji od broma:



Oslobodeni brom se lako rastvara u hloroformu i rastvor je mrke boje.

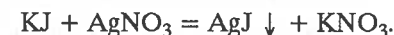
5.2.1.3. JODID-jon, J^-

Jodidi su soli jodidne kiseline. To je jednobazna jaka kiselina. Jodidi se slabije rastvaraju u vodi od bromida i hlorida. Od halogenida jodidi su najjača redukciona sredstva.

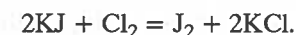
Reakcije anjona jodida, J^-

Za reakcije se koristi rastvor kalijum-jodida, KJ .

1. Srebro-nitrat, AgNO_3 , daje žut talog srebra-jodida (AgJ) nerastvoran u amonijum-hidroksidu:



2. Hlorna voda izdvaja iz jodida oksidoredukcijom elementaran jod (J_2), jer je hlor elektronegativniji od joda:



Rastvor joda u hloroformu je ljubičaste boje.

PITANJA

1. Koja je odlika prve grupe anjona?
2. Koji anjon halogenida ima najjače redukcione osobine?
3. Kakvu boju taloga daju halogenidi sa srebro-nitratom?
4. Kakva je rastvorljivost srebra-halogenida u amonijum-hidroksidu?
5. Kako se može dokazati hlornom vodom da li je u rastvoru prisutan bromid ili jodid?
6. Šta je hlorna voda, a šta hloridna kiselina?

5.2.2. DRUGA ANALITIČKA GRUPA ANJONA

Anjoni ove grupe sa srebro-nitratom daju taloge nerastvorne u vodi, a rastvorne u nitratnoj kiselini. Barijum-nitrat ne taloži anjone ove grupe.

Drugoj grupi pripadaju sledeći anjoni: nitrit (NO_2^-), acetat (CH_3COO^-), sulfid (S^{2-}).

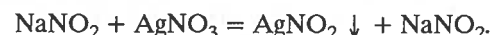
5.2.2.1. NITRIT-jon, NO₂⁻

Nitriti su soli nitritne kiseline. To je jednobazna kiselina. Sama kiselina je nestabilna, dok su njene soli – nitriti postojane. Većina nitrita se u vodi dobro rastvara.

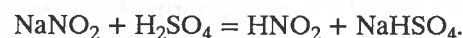
Reakcije anjona nitrita, NO₂⁻

Za reakcije se koristi rastvor natrijum-nitrita, NaNO₂.

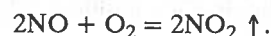
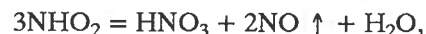
1. **Srebro-nitrat**, AgNO₃, daje iz hladnih i ne suviše razblaženih rastvora beo igličast talog srebro-nitrita (AgNO₂):



2. **Sulfatna kiselina**, H₂SO₄, razblažena (kao jaka kiselina) oslobađa nitritnu kiselinu (HNO₂) iz njenih soli:



Pošto je nitritna kiselina nepostojana, to se razlaže uz izdvajanje mrkih para NO₂, prema jednačini:



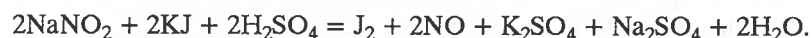
Nitritna kiselina je oksidaciono i redukciono sredstvo. Zbog prisustva pozitivno trovalentnog azota ona može da se redukuje do azot-monoksida ili oksiduje do nitratne kiseline.

3. **Oksidaciona sredstva**, KMnO₄, u kiseloj sredini oksidišu nitrite do nitrata:



Pri ovoj reakciji rastvor kalijum-permanganata se obezbojava.

4. **Redukciona sredstva**, KJ, redukuju u kiseloj sredini nitrite do azot-monoksida:



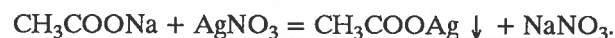
5.2.2.2. ACETAT-jon, CH₃COO⁻

Acetati su soli sirćetne kiseline. To je jednobazna slaba organska kiselina, čije se soli u vodi dobro rastvaraju.

Reakcije anjona acetata, CH₃COO⁻

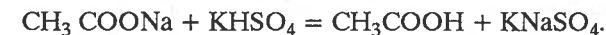
Za reakcije se koristi rastvor natrijum-acetata, CH₃COONa.

1. **Srebro-nitrat**, AgNO₃, samo iz koncentrovanih i hladnih rastvora daje beo kristalan talog srebro-acetata:

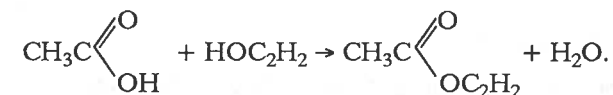


2. **Sulfatna kiselina**, H₂SO₄, pri blagom zagrevanju oslobađa iz acetata slabu sirćetnu kiselinu (jaka kiselina istiskuje slabu), koja ima karakterističan miris sirćeta. Ovaj miris

je intenzivniji ako se umesto sulfatne kiseline upotrebi čvrst kalijum-kiseli-sulfat (KHSO₄):



3. **Etil-alkohol** u prisustvu koncentrovane sulfatne kiseline (dehidrataciono sredstvo) daje etil-estar sirćetne kiseline, koji miriše na voće (zrele kruške):



5.2.2.3. SULFID-jon, S²⁻

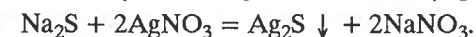
Sulfidi su soli sulfidne kiseline. To je veoma slaba dvobazna kiselina, koja se dobija rastvaranjem gasa sumpor-vodonika u vodi.

Sulfidi su jaka redukciona sredstva.

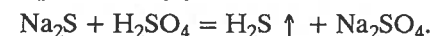
Reakcije anjona sulfida, S²⁻

Za reakcije se koristi rastvor natrijum-sulfida, Na₂S.

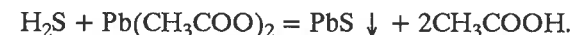
1. **Srebro-nitrat**, AgNO₃, daje crn talog srebro-sulfida (Ag₂S):



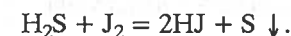
2. **Sulfatna kiselina**, H₂SO₄, razblažena, kao i hloridna, oslobađa iz sulfida gas vodonik-sulfid, koji miriše na pokvorena jaja:



Ako se na otvor epruvete stavi filtrir-papir nakvašen olovo(II)-acetatom, stvoriće se crna mrlja od olovo-sulfida (PbS):



3. **Jod**, J₂, oksidiše sulfide, a sam se redukuje do jodidnog jona i obezbojava se:



PITANJA

1. Koje su osobine anjona druge analitičke grupe?
2. U čemu je razlika između prve i druge analitičke grupe anjona?
3. Kako reaguju nitriti sa sulfatnom kiselinom?
4. U kojim reakcijama je nitritna kiselina oksidaciono, a u kojim redukciono sredstvo?
5. Kako reaguje sulfatna kiselina sa nitritima i sulfidima?
6. Na koji način može da se dokaže gas H₂S?

5.2.3. TREĆA ANALITIČKA GRUPA ANJONA

Anjoni ove grupe daju sa srebro-nitratom i sa barijum-nitratom taloge koji se ne rastvaraju u nitratnoj kiselini. Svi talozi su bele boje.

Ovoj grupi pripadaju sledeći anjoni: karbonat (CO₃²⁻), oksalat (C₂O₄²⁻), tartarat (C₄H₄O₆²⁻), borat (BO₃³⁻), jodat (JO₃³⁻) i sulfit (SO₃²⁻).

5.2.3.1. KARBONAT-jon, CO_3^{2-}

Karbonati su soli karbonatne kiseline (H_2CO_3). To je slaba dvobazna kiselina. Nepostojana je i razlaže se na karbon-dioksid i vodu. Od soli karbonatne kiseline u vodi se jedino rastvaraju karbonati alkalnih metala (sem litijuma) i bikarbonati zemnoalkalnih metala.

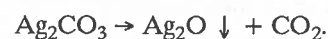
Reakcija anjona karbonata, CO_3^{2-}

Za reakcije se koristi rastvor natrijum-karbonata, Na_2CO_3 .

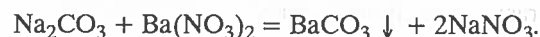
1. **Srebro-nitrat**, AgNO_3 , daje beo talog srebro-karbonata (Ag_2CO_3):



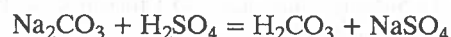
Pri zagrevanju talog pocrni usled izdvajanja srebro-oksida (Ag_2O):



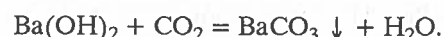
2. **Barijum-nitrat**, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, daje beo talog barijum-karbonata (BaCO_3):



3. **Sulfatna kiselina**, H_2SO_4 , razblažena oslobađa iz karbonata gas karbon-dioksid (CO_2), uz izdvajanje mehurića i šuštanje. Gas je bez boje i mirisa:



Uvođenjem gasa CO_2 u baritnu vodu, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, rastvor se zamuti od nastalog barijum-karbonata, koji se rastvara u sirćetnoj kiselini:



Reakcija se izvodi u epruveti zatvorenoj zapišačem kroz koji prolazi cev za uvođenje gasa CO_2 u drugu epruvetu, gde se nalazi baritna voda.

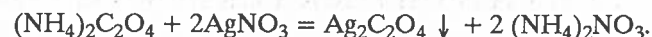
5.2.3.2. OKSALAT-jon, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Oksalati su soli oksalne kiseline ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). To je bezbojna kristalna supstancija, koja kristališe sa dva molekula vode. Oksalna kiselina je dvobazna kiselina srednje jačine. Kiseline i njene soli su otrovne.

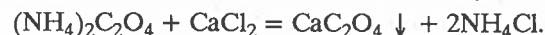
Reakcije jona oksalata, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Za reakcije se koristi rastvor amonijum-oksalata, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

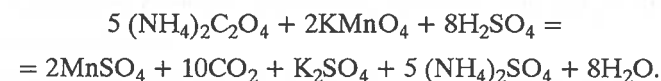
1. **Srebro-nitrat**, AgNO_3 , daje beo talog srebro-oksalata ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$):



2. **Kalcijum-hlorid**, CaCl_2 , daje beo talog kalcijum-oksalata (CaC_2O_4), koji se ne rastvara u sirćetnoj kiselini ni pri zagrevanju, za razliku od barijum-oksalata (BaC_2O_4):



3. **Kalijum-permanganat**, KMnO_4 , oksidiše oksalate u kiseloj sredini, uz zagrevanje do gasa CO_2 , pri čemu se sam redukuje i obezbojava:



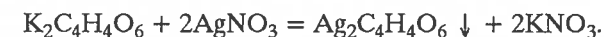
5.2.3.3. TARTARAT-jon, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$

Tartarat je anjon vinske kiseline ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$). To je bezbojna kristalna supstancija. Vinska kiselina je dvobazna kiselina srednje jačine.

Reakcije anjona tartarata, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$

Za reakcije se koristi rastvor kalijum-tartarata, $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

1. **Srebro-nitrat**, AgNO_3 , daje beo talog srebro-tartarata ($\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$), samo sa solima vinske kiseline iz neutralnih rastvora:



Iz srebro-tartarata može da se izdvoji srebrno ogledalo na sledeći način: talogu srebro-tartarata dodaje se u kapima rastvor amonijum-hidroksida, samo toliko da se talog rastvori. Epruveta sa rastvorom se zatim zagreva pažljivo na vodenom kupatilu (oko 70°C). Po zidovima epruvete izdvojiće se elementarno srebro, kao ogledalo.

Vinska kiselina ne daje talog sa srebro-nitratom.

5.2.3.4. BORAT-jon, BO_3^{3-}

Borati su soli boratne kiseline (H_3BO_3). To je trobazna veoma slaba kiselina. Boratna kiselina je čvrsta kristalna supstancija. Zagrevanjem do 100°C prelazi u metaboratnu (HBO_2), a na 160°C u tetraboratnu kiselinu ($\text{H}_4\text{B}_4\text{O}_7$).

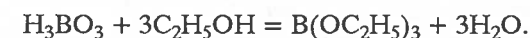
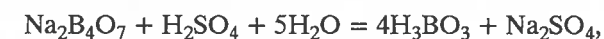
Natrijumova so tetraboratne kiseline poznata je pod nazivom boraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Reakcija anjona borata, BO_3^{3-}

Za reakcije se koristi boratna kiselina (H_3BO_3) ili boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

1. **Srebro-nitrat i barijum nitrat** daju bele taloge rastvorljive u nitratnoj kiselini, kao i svi anjoni treće grupe.

2. **Sulfatna kiselina**, H_2SO_4 , koncentrovana u prisustvu etanola daje isparljiv estar boratne kiseline koji gori zelenim plamenom:



Izvođenje reakcije: u porculansku šolju stavi se nekoliko kristala boratne kiseline ili boraksa, pa dodaju 2–3 kapi koncentrovane sulfatne kiseline i 1–2 cm^3 etanola. Smeša se zapali i meša staklenim štapićem. Isparljivi estar borne kiseline boji ivice plamena zeleno.

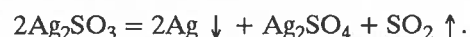
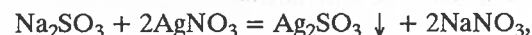
5.2.3.5. SULFIT-jon, SO_3^{2-}

Sulfiti su soli sulfitne kiseline (H_2SO_3). To je slaba dvobazna kiselina.

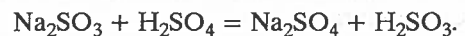
Reakcija anjona sulfita, SO_3^{2-}

Za reakcije se koristi rastvor natrijum-sulfita, Na_2SO_3 .

1. **Srebro-nitrat**, AgNO_3 , daje beo talog srebro-sulfita (Ag_2SO_3), koji pri zagrevanju potamni, jer se bezbojan jon srebra redukuje do elementarnog srebra:



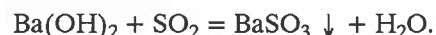
2. **Sulfatna kiselina**, H_2SO_4 , razblažena ili hloridna, izdvaja iz sulfita slabu sulfitnu kiselinu:



Sulfitna kiselina je nepostojana i razlaže se na bezbojan gas oštrog prodornog mirisa (koji draži na kašalj), sumpor-dioksid (SO_2) i vodu:

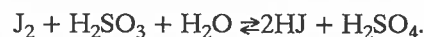


Uvođenjem gasa sumpor-dioksida u baritnu vodu rastvor se zamuti jer se stvara beli talog barijum-sulfita:

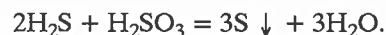


Sulfitna kiselina deluje i kao oksidaciono i kao redukciono sredstvo, jer sadrži pozitivno četvorovalentan sumpor koji može da se oksidiše u pozitivno šestovalentan (sulfatni jon) ili da se redukuje do elementarnog sumpora.

Jaka oksidaciona sredstva $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, J_2 , KMnO_4 oksidišu sulfitnu u sulfatnu kiselinu, pri čemu se samo redukuju i obezbojavaju:



Jaka redukciona sredstva, kao što je vodonik-sulfid (H_2S), redukuju pozitivno četvorovalentan sumpor iz sulfitne kiseline, pri čemu se izdvaja žut talog elementarnog sumpora:



PITANJA

1. Koja je zajednička odlika anjona treće grupe?
2. Kako se najsigurnije dokazuju karbonati?
3. Koja je razlika u reakcijama između karbonata i oksalata?
4. Koji anjoni iz treće grupe obezbojavaju kalijum-permanganat?
5. Koji anjoni mogu da reaguju kao oksidaciona sredstva?
6. Kako nastaje srebrno ogledalo?
7. Koji se anjoni dokazuju reakcijom stvaranja estra?

5.2.4. ČETVRTA ANALITIČKA GRUPA ANJONA

Srebro-nitrat i barijum-nitrat daju sa anjonima četvrte grupe taloge koji se rastvaraju u razblaženoj nitratnoj kiselini.

Ovoj grupi pripadaju sledeći anjoni: fosfat (PO_4^{3-}) i tiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

5.2.4.1. FOSFAT-jon, PO_4^{3-}

Fosfati su soli fosfatne kiseline. To je trobazna kiselina srednje jačine.

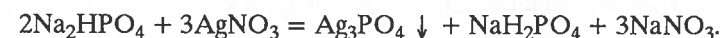
Fosfor (+5) gradi nekoliko kiseline: ortofosfatnu (H_3PO_4), metafosfatnu (HPO_3) i pirofosfatnu ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

Fosfatna kiselina je sirupasta tečnost. Sem alkalnih i amonijum-fosfata, svi se fosfati teško rastvaraju u vodi.

Reakcija anjona fosfata, PO_4^{3-}

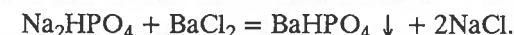
Za reakcije se koristi rastvor sekundarnog natrijum-fosfata, Na_2HPO_4 .

1. **Srebro-nitrat**, AgNO_3 , daje iz neutralnih rastvora žut talog terciarnog srebro-fosfata (Ag_3PO_4):



Talog se rastvara u nitratnoj kiselini i amonijum-hidroksidu za razliku od srebro-jodida (AgJ).

2. **Barijum-nitrat**, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, daje beo pahuljičast talog sekundarnog barijum-fosfata (BaHPO_4):



U prisustvu amonijum-hidroksida taloži se terciarni barijum-fosfat, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.

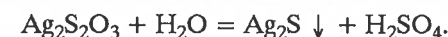
5.2.4.2. TIOSULFAT-jon, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Tiosulfati su soli tiosulfatne kiseline ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$). To je dvobazna kiselina vrlo nepostojana, dok je tiosulfatni jon u neutralnom i alkalnom rastvoru stabilan. Tiosulfati su redukciona sredstva.

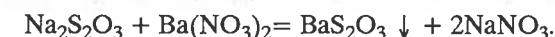
Reakcija anjona tiosulfata, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Za reakcije se koristi rastvor natrijum-tiosulfata, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1. **Srebro-nitrat**, AgNO_3 , daje talog srebro-tiosulfata ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$) koji je u početku beo, ali vrlo brzo prelazi preko žute, narandžaste i mrke do crne boje srebro-sulfida (Ag_2S):

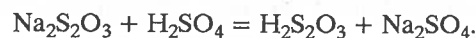


2. **Barijum-nitrat**, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, daje beo talog barijum-tiosulfata (BaS_2O_3):



Reakcija se ubrzava trljanjem zidova epruvete staklenim štapićem.

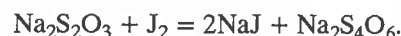
3. **Sulfatna-kiselina**, H_2SO_4 , razblažena kao i sve jače kiseline od tiosulfatne, pa čak i karbonatna iz tiosulfata izdvajaju nestabilnu tiosulfatnu kiselinu ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$):



Tiosulfatna kiselina se razlaže na elementarni sumpor i sulfitnu kiselinu:



4. **Elementarni jod**, J_2 , oksidiše tiosulfat u tetratonat, a sam se redukuje u bezbojan jodidni jon:



PITANJA I ZADATAK

1. Šta je odlika anjona četvrte grupe?
2. U čemu je razlika između anjona četvrte i treće analitičke grupe?
3. Napisati formule primarnog, sekundarnog i tercijarnog kalcijum-fosfata.
4. Šta daje fosfatni jon sa katjonom magnezijuma?
5. Kako se razlaže natrijum-tiosulfat delovanjem kiseline?

5.2.5. PETA ANALITIČKA GRUPA ANJONA

Anjoni pete grupe ne talože se srebro-nitratom ni barijum-nitratom.

Ovoj grupi pripadaju anjoni: nitrat (NO_3^-) i hlorat (ClO_3^-).

5.2.5.1. NITRAT-jon, NO_3^-

Nitrati su soli nitratne kiseline (HNO_3). To je jednobazna kiselina, jedna od najjačih. Nitratna kiselina je bezbojna tečnost. Ona je jako oksidaciono sredstvo.

Svi nitrati se dobro rastvaraju u vodi sem onih koji hidrolizom daju nerastvorljive bazne soli (bizmut-nitrat). Zbog toga se reakcije za dokazivanje nitrata zasnivaju na oksidoredukciji.

Reakcije anjona nitrata, NO_3^-

Za reakcije se koristi rastvor natrijum-nitrata, NaNO_3 .

1. **Gvožđe(II)-sulfat** u prisustvu koncentrovane sulfatne kiseline oksidiše u gvožđe(III)-sulfat, a redukuje nitrata do azot-monoksida (NO):



Oslobodeni azot-monoksid sa viškom gvožđe(II)-sulfata daje mrko obojeno kompleksno jedinjenje $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$:



Izvođenje reakcije. – Rastvoru nitrata u epruveti dodaje se sveže napravljeni zasićeni rastvor gvožđe(II)-sulfata i, niz zidove epruvete, oprezno u kapima koncentrovana sulfatna kiselina (tečnosti ne smeju da se mešaju).

Na dodirnoj površini stvara se mrki prsten.

2. **Sumpor-vodonik**, H_2S , kao i svi sulfidi redukuju nitrata do azot-monoksida uz izdvajanje elementarnog sumpora:



5.2.6. ŠESTA ANALITIČKA GRUPA ANJONA

Ovoj grupi pripadaju anjoni: sulfat (SO_4^{2-}) i fluorid (F^-).

5.2.6.1. SULFATNI-jon, SO_4^{2-}

Sulfati su soli sulfatne kiseline (H_2SO_4). To je jaka dvobazna kiselina. Koncentrovana kiselina je uljasta tečnost, koja se dobro rastvara u vodi. Vrlo je hidroskopska i mešanjem sa većom količinom vode oslobađa toplotu, pri čemu dolazi do veoma burne reakcije.

Koncentrovana sulfatna kiselina se razblažuje vodom, tako što se male količine kiseline postepeno sipaju u vodu, a nikada voda u kiselinu.

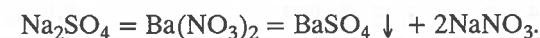
Koncentrovana sulfatna kiselina je jako oksidaciono sredstvo, zbog toga dužim stajanjem može da požuti, jer oksidiše organske materije.

Reakcije sulfatnog-jona, SO_4^{2-}

Za reakcije se koristi rastvor natrijum-sulfata (Na_2SO_4).

1. **Srebro-nitrat**, AgNO_3 , iz razblaženih rastvora ne daje talog.

2. **Barijum-nitrat**, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, daje beo sitno kristalan talog barijum-sulfata, koji se ne rastvara u razblaženoj nitratnoj kiselini:



Barijum-sulfat se rastvara jedino u koncentrovanoj sulfatnoj kiselini, pri čemu daje kiseli barijum-sulfat:

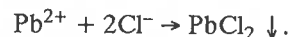


PITANJA

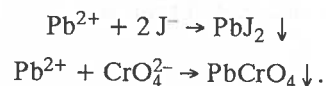
1. Šta je odlika anjona pete, a šta šeste analitičke grupe?
2. Koje su osobine nitratne kiseline?
3. Kakva je rastvorljivost nitrata u vodi?
4. Kako se dokazuje nitratni jon?
5. Koje su osobine koncentrovane sulfatne kiseline?
6. Kako se rastvara barijum-sulfat?

5.3. PRIMERI ZA IZVOĐENJE SAMOSTALNE ANALIZE AKO JE DATA SAMO JEDNA SO

I. Ako se za analizu dobije samo jedna so, na primer, olovo(II)-acetat, treba postupiti na sledeći način. Dobijena supstancija se rastvori u destilisanj vodi pa se jednom delu tog rastvora doda razblažena hloridna kiselina. Ako se pojavi beo talog, u pitanju je ili katjon srebra ili katjon olova. Ukoliko se nastali talog rastvori u toploj vodi, u pitanju je olovo, jer se olovo-hlorid rastvara u vreloj vodi:



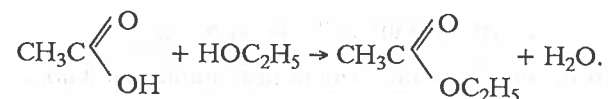
Da bi se potvrdilo prisustvo olovnog jona, treba uraditi reakcije sa određenim reagensima na jon olova, pri čemu će on sa kalijum-jodidom i kalijum-hromatom dati taloge žute boje:



Za dokazivanje anjona treba uraditi sledeće: rastvor ispitivane soli se sipa u dve epruvete. Na jednu se deluje srebro-nitratom, a na drugu barijum-nitratom. Ako se sa srebro-nitratom pojavi talog bele boje koji se rastvara u HNO_3 , a sa barijum-nitratom ne pojavi talog, u rastvoru može da bude ili nitritni ili acetatni anjon iz druge grupe. Ukoliko se sa sulfatnom kiselinom i kalijum-jodidom ne izdvoji elementarni jod (pri čemu talog postaje mrke boje), nije u pitanju nitrit. Ako se pri dodatku sulfatne kiseline uz blago zagrevanje oseti miris na sirćetnu kiselinu, u rastvoru je acetatni jon:



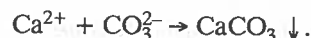
Prisustvo acetata se potvrđuje stvaranjem estra sa etanolom, aromatičnog mirisa na voće:



Za analizu je dobijena so $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

II. U drugom slučaju, ako je za analizu data so kalcijum-nitrat, analiza će imati sledeći tok. Supstancija treba da se rastvara u destilisanj vodi, a zatim se jednom delu tog vodenog rastvora dodaje hloridna kiselina. Talog se neće pojaviti jer nije prisutan nijedan od katjona prve grupe. Takođe se talog neće pojaviti ni po dodatku sulfidne kiseline, grupnog reagensa druge analitičke grupe katjona, ni u reakciji sa amonijum-sulfidom u prisustvu amonijačnog pufera ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) – grupnog reagensa treće grupe katjona.

Najzad, ako se jednom delu ispitivanog rastvora doda grupni reagens za četvrtu grupu, amonijum-karbonat ($\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u prisustvu pufera ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), pojaviće se beo talog, što je dokaz da je prisutan neki od katjona četvrte grupe:

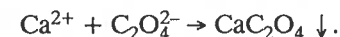


Da bi se identifikovao prisutan katjon, talog karbonata treba rastvoriti sirćetnom kiselinom:



Jednom delu acetatnog rastvora doda se kalijum-hromat. Talog se neće pojaviti pošto nije prisutan katjon barijum.

Drugom delu acetatnog rastvora doda se amonijum-oksalat ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) – sada se stvara beo, kristalan talog koji se ne rastvara pri zagrevanju:



Talog se nije pojavio ni dodatkom razblažene sulfatne kiseline.

Jedan deo ispitivane supstancije rastvoren hloridnom kiselinom i unet platinskom iglom u plamen obojiće plamen ciglacrvenom bojom. Na osnovu svega može se zaključiti da je prisutan katjon kalcijum.

Pošto je dokazan katjon, ispituje se anjon. Rastvor se sipa u dve epruvete. U jednu se doda srebro-nitrat, a u drugu barijum-nitrat. Pošto se ni u jednoj nije pojavio talog – znači da je prisutan anjon iz pete analitičke grupe.

Jednom delu rastvora dodaje se sveže napravljeni zasićeni rastvor gvožđe(II)-sulfata, FeSO_4 , i niz zid epruvete koncentrovana sulfatna kiselina. Pojava mrkog prstena ($[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$) na dodirnoj površini između dve tečnosti siguran je dokaz nitratnog jona.

U međuvremenu se svaka navedena hemijska reakcija za ceo tok analize upisuje u dnevnik rada.

Objasniti kako je tekao tok analize sledećih soli:

1) srebro-nitrata; 2) bizmut(III)-hlorida; 3) bakar(II)-acetata; 4) aluminijum(III)-sulfata; 5) cink(II)-karbonata; 6) amonijum-oksalata; 7) kalijum-fosfata; 8) natrijum-tio-sulfata.

6. Izvođenje kvantitativne analize

»Veština eksperimentisanja nije dar prirode, ona se izgrađuje vežbanjem«

J. Tindal

Posle upoznavanja principa i teoretskih osnova jedne kvantitativne analize treba da se upozna i njeno praktično izvođenje.

Pomoću gravimetrijske i volumetrijske metode, klasičnih kvantitativnih metoda, objasniće se način na koji se može odrediti sadržaj ili količina nekog uzorka ili odnos komponenata u nekoj složenoj materiji. Ostale kvantitativne metode neće se proučavati u ovom praktikumu.

Osnovi rada u kvantitativnoj analizi

Izvođenje postupaka neke kvantitativne hemijske analize zahteva poznavanje potrebne opreme, kao i poznavanje tehnike samoga rada u određenoj metodi. U toku kvantitativne analize koriste se različite operacije, već prema tome da li se određivanje izvodi gravimetrijskom ili volumetrijskom metodom.

Vrlo je važno prethodno savladati tehniku izvođenja pojedinih operacija, kao merenje, pipetiranje i druge. Samo uz strogo pridržavanje pravila rada može se postići tačan rezultat.

Od velikog značaja je, takođe, i veština rukovanja priborom za kvantitativnu analizu. Često se dešava, naročito početniku, da zbog nepažljivog rukovanja propadne skoro završena analiza, za koju je utrošeno mnogo truda i vremena. U tom slučaju analiza se mora obavezno ponoviti!

Opšte napomene pri izvođenju kvantitativne analize

Kako je ovo prvi susret učenika sa izvođenjem kvantitativne analize, bilo bi možda korisno da upozna neka pravila kojih se treba pridržavati pri radu, jer je to neophodno ne samo za ove analitičke vežbe već i za kasniju laboratorijsku praksu u farmaceutskoj hemiji, biohemiji, toksikologiji i dr.

- Pre početka svake hemijske analize treba dobro da se upozna hemizam reakcije.
- Radi uštede vremena, pri izvođenju jedne analize organizovati rad tako da se istovremeno izvodi više operacija, na primer, dok se u gravimetrijskoj analizi lončić za žarenje žari ili hladi, druga proba može uporedno da se taloži ili cedi.
- Početnici često greše što upotrebljavaju velike količine reaktiva u želji da postignu veliku preciznost. Međutim, postiže se upravo suprotan efekat: troši se više hemikalija i vremena nego što je potrebno, a i mogućnost grešaka je veća.

- Najbolji rezultat se postiže kada se radi tačno po propisu. Svaka nemarnost pri radu i nepridržavanje uputstava mogu da budu izvor greške. U tom slučaju analizu treba ponoviti.
- Radno mesto treba da bude čisto i uredno. Ne pretrpavati ga nepotrebnim stvarima. Na radnom stolu neka bude samo ono što se koristi za izvođenje operacije.
- Pre početka svakog rada proveriti ispravnost i čistoću pribora, a po završenom radu radno mesto srediti.
- Ne zaboraviti da svaki postupak treba da se opiše i svaki rezultat unese u laboratorijski dnevnik.

6.1. VAGA I MERENJE

»Vaga je sigurno sredstvo koje neće prevariti«

A. L. Lavoazje

Osnovu svakog kvantitativnog određivanja čini merenje. Merenje je najvažnija operacija u svakoj analitičkoj metodi, pa i najsavršenijoj instrumentalnoj.

6.1.1. ANALITIČKA VAGA

Analitička vaga je veoma osetljiv instrument i čuva se u staklenoj vitrini koja je štiti od prašine, vlage, strujanja vazduha, promena temperature, kao i mehaničkih potresa. Tačnost analitičke vage je obično $\pm 0,0001$ g, odn. $\pm 0,1$ mg.

Analitička vaga je najidealnija jednakokraka poluga. Konstrukcija većine vaga jednakokrakih poluga je ista. Na slici 17 je prikazana šema jedne analitičke vage.

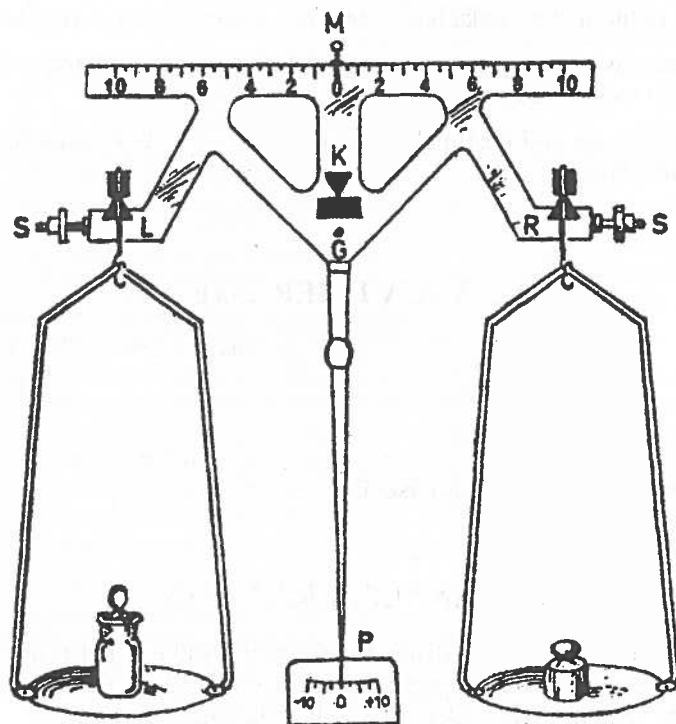
Kao što se vidi na slici, analitička vaga je horizontalna jednokraka poluga snabdevena sa tri ahatne prizme. Srednja prizma služi kako oslonac poluge (K). Na krajevima poluge nalaze se ahatne prizme (L i R) na koje se oslanjaju tasovi vage. Prizme su uglačane i veoma oštih ivica. Da se iverice prizama ne bi kvarile, poluga i tasovi se podignu pomoću zavrtanja, vaga se aretirira¹ kad nije u upotrebi.

Na sredini poluge pričvršćena je kazaljka (P). Oscilacije kazaljke prate se na skali. Skala je podeljena na dvadeset delova, od -10 (levo) do +10 (desno). Ako vrh kazaljke neopterećene vage ne pokazuje nulu, ovo se može podesiti pomoću jednog od zavrtneva (S) na krajevima poluge, tako da kazaljka bude blizu nule na skali.

Poluga je celom dužinom gradušana, od 10 podeoka levo, preko 0 u sredini, do 10. podeoka desno. Brojevi podelaka označavaju broj miligrama kada se na njih stavi metalni jahač (M). Stavljanjem jahača na desnu stranu poluge opterećuje se desni tas za onoliko miligrama koliko pokazuje jahač, na primer, ako je jahač na petom podeoku, to odgovara opterećenju desnog tasa od 5 mg, ako je na podeoku 10, odgovara 10 mg. Na desni tas

¹ Aretirati – zaustaviti, ukočiti

obično se pri merenju stavljaju tegovi, a na levi predmet koji se meri. Stavljanje predmeta za merenje i tegova na tasove, kao i jahača na polugu dozvoljeno je samo kada je vaga aretirana.

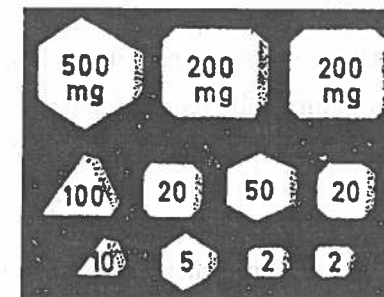
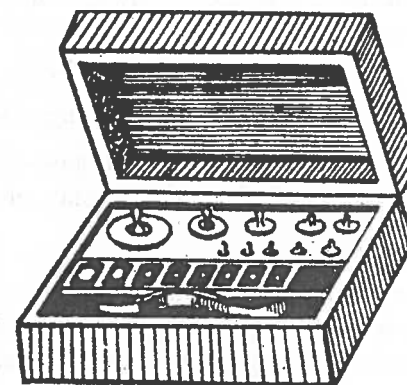


Slika 17. ŠEMA ANALITIČKE VAGE

6.1.2. ANALITIČKI TEGOVI

Za određivanje mase nekog predmeta pomoću vage sa jednakokrakom polugom potrebna je serija poznatih standardnih masa koje se nazivaju tegovima. Slog analitičkih tegova se sastoji od gramskih i miligramskih tegova, prikazanih na slici 18. Serija tegova je odabrana tako da njome može da se izmeri svaka masa do 200 g, koliki je i najveći kapacitet vage.

Tegovi su smešteni u specijalnu kutiju i poređani po veličini. Svaki teg ima svoje stalno mesto. Pored toga, u kutiji se nalazi i pinceta za hvatanje tegova, kao i jahač. Kutija je iznutra presvučena velurom, a vrh pincete izrađen od kosti ili plastične mase da se ne bi oštetili tegovi. Kako su tegovi pri upotrebi izloženi raznim oštećenjima, to je potrebno da se češće baždare.



Slika 18. ANALITIČKI TEGOVI

6.1.3. MERENJE ANALITIČKOM VAGOM

Merenje je upoređivanje mase nepoznatog predmeta, ili količine supstancije, sa standardnom masom tegova.

Vaga pri merenju mora biti u horizontalnom položaju. Ovo se proverava viskom ili libelom. Horizontalan položaj vage se doteruje dizanjem ili spuštanjem zavrtnja sa donje strane vage, na koji se ona naslanja. Pre početka svakog merenja mora se odrediti nulta tačka vage. To je položaj koji kazaljka vage zauzima u odnosu na skalu kada su tasovi prazni; znači *nulta tačka je ravnotežni položaj neopterećene vage*. Ona se određuje na više načina, u zavisnosti od tipa vage.

a) Kod obične klasične analitičke vage određivanje nulte tačke izvodi se na sledeći način. Ne otvarajući vrata vitrine, vaga se okretanjem ručice otkači i pusti da osciluje. Prva dva pomeranja kazaljke se propuste, pa se beleže sledeća tri otklona ulevo i dva udesno (obično se uzima neparan broj otklona, najčešće pet). Iz dobijenih podataka izračunava se nulta tačka vage kao sredina između srednjih vrednosti otklona u desnu i otklona u levu stranu. Na primer, otkloni ulevo su $-3,2$, $-3,0$, $-2,8$, a udesno $+3,7$ i $+3,5$. Srednje vrednosti su:

$$\frac{(-3,2) + (-3,0) + (-2,8)}{3} = -3,0 \quad \text{i} \quad \frac{+3,7 + 3,5}{2} = +3,6,$$

a njihova sredina je:

$$\frac{-3,0 + 3,6}{2} = +0,3.$$

Prema tome, nulta tačka vage je $+0,3$, što znači da je pomerena od nule na skali za $0,3$ podeoka udesno. U toku rada nultu tačku treba češće proveravati.

b) Za merenje metodom kratkih amplituda nulta tačka se određuje iz srednje vrednosti dveju kratkih amplituda, dva do tri podeoka sa svake strane od nule skale. Merenje metodom kratkih amplituda je mnogo jednostavnije i brže, a dovoljno je tačno za izvođenje obične kvantitativne analize.

c) Kod analitičke vage sa prigušivačem oscilacije se brzo umire i podeljak na kome se vrh kazaljke zaustavi predstavlja nultu tačku vage.

Pošto je određena nulta tačka vage, može se pristupiti merenju predmeta. Za merenje postoji nekoliko različitih metoda, od kojih je najjednostavnija metoda *direktnog merenja*.

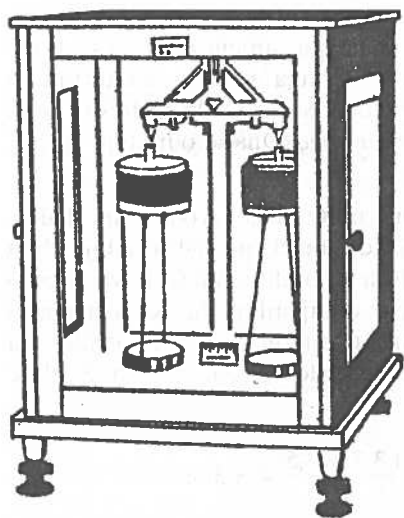
Princip direktnog merenja je u tome da se poluga na čijem se jednom kraju nalazi predmet, stavljanjem tegova na drugi tas dovede u isti položaj koji je zauzimala pre opterećenja.

Postupak. – Otvore se leva vratanica staklene vitrine vage, pa se na sredinu levog tase *aretirane* vage stavi predmet. Zatvoriti vratanica sa leve strane, pa otvoriti desna. Pincetom stavlja tegove. Pri stavljanju tegova treba se držati određenog redosleda. Prvo se na sredinu tase stavlja najveći gramski teg, lakši od predmeta, a zatim redom sve manji tegovi, sve dok kazaljka ne osciluje unutar skale. Onda se desna vratanica zatvori. Na kraju se upotrebljava jahač, koji se pomera duž poluge dok se ne uspostavi ravnoteža, tj. dok se tačka mirovanja ne poklopi sa nultom tačkom vage. Tada je merenje završeno. Masa predmeta na levom tasu jednaka je zbiru masa tegova na desnom tasu. Sada treba ispravno odrediti masu svih upotrebljenih tegova. Po izvršenom merenju preporučuje se, naročito početniku, da se popiše prvo masa tegova na osnovu praznih mesta u kutiji, a zatim po-

beleže mase tegova skidajući ih sa tase, i to počev od većih, pa redom do najmanjih. Na ovaj način se kontroliše sabiranje mase tegova, pošto je to od posebnog značaja.

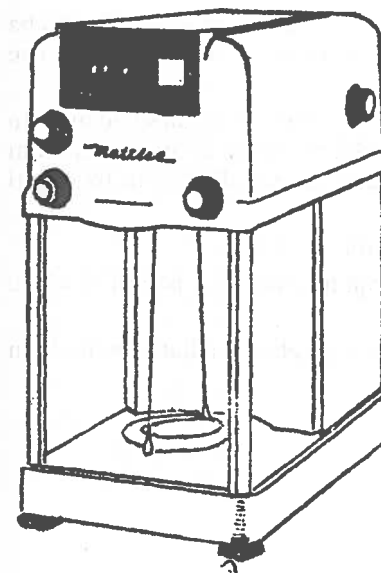
Nije suvišno naglasiti da tegove treba uzimati samo pincetom, a ne prstima, jer nečistoća sa prstiju može da promeni njihovu masu.

Pored opisane klasične analitičke vage, u hemijskoj laboratoriji se sve češće koristi *vaga sa vazdušnim prigušivačima* (sl. 19). Na krajevima poluge nalazi se po jedan metalni klip koji se prigušeno kreće u cilindru pričvršćenom za nosač vage. Ovakav uređaj vrlo brzo umiruje oscilacije kazaljke i skraćuje vreme merenja.



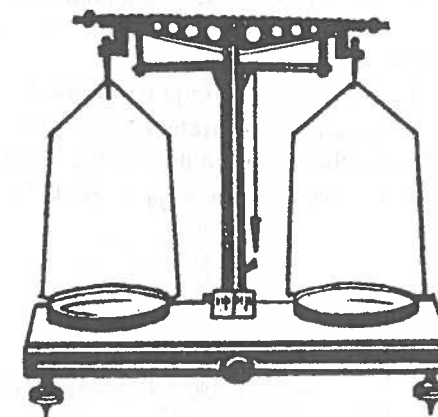
Slika 19. VAGA SA PRIGUŠIVAČIMA

Metlerova vaga u novije vreme ima veliku primenu. To je dvokraka poluga nejednakih krakova sa jednim tasom. Rukovanje ovom vagom je veoma jednostavno i brzo jer je postupak merenja sveden samo na okretanje ručice i očitavanje brojila i skale. Vaga je vrlo precizna, a osetljivost je velika. Postoje tipovi koji imaju osetljivost 0,1 mg, 0,01 mg i 0,001 mg (sl. 20).



Slika 20. METLER-VAGA

Tehnička vaga se koristi za merenja čija tačnost ne prelazi 0,01 g (sl. 21). Naziva se još i santigram vaga.



Slika 21. TEHNIČKA VAGA

Pravila za čuvanje i upotrebu vage

»Ako vaga i tegovi nisu tačni, ako se njima ne postupa sa svom potrebnom pažnjom, biće bez vrednosti sav trud i sve vreme utrošeno za analizu.«

H. S. Vašington

Analitička vaga je vrlo skup i osetljiv instrument. Od ispravnosti vage zavisi i ispravnost čitavog rada. Zbog toga vagu treba posebno čuvati i njome pravilno rukovati.

1. Vaga treba da se nalazi u posebnoj prostoriji, odvojenoj od laboratorije da bi se sačuvala od laboratorijskih isparenja. Vaga ne sme da bude ni blizu prozora, ni blizu toplotnog izvora. Treba je zaštititi od direktne Sunčeve svetlosti i promaje.

2. Vaga treba da bude postavljena na stabilnoj i čvrstoj podlozi da bi se sačuvala i od najmanjih potresa.

3. Vaga treba da bude uvek u vodoravnom položaju.

4. Kada nije u upotrebi i kada se predmet i tegovi stave ili skidaju sa tasova, vaga mora biti ukočena, aretirana. Zavrtanj koji pokreće mehanizam za kočenje i otpuštanje vage treba okrenuti polako i pažljivo.

5. Vagu ne treba nikada opteretiti, stoga se za svaku vagu mora znati kolika joj je nosivost. Obično je to od 100 do 200 g.

6. Čvrsta supstancija se nikada ne stavlja direktno na tas vage već u posudicu za merenje ili na satno staklo. Za merenje se nikako nesme koristiti hartija, jer se supstancija izmerena na hartiji ne može kvantitativno preneti u odgovarajući sud. Pored toga, hartija je i higroskopna.

7. Predmeti koji se mere treba da imaju istu temperaturu kao i vaga. Topli predmeti mogu da oštete tasove vage.

8. Vaga mora da se održava u čistom stanju. Unutrašnjost vage, i njena okolina treba da su uvek čiste. Posle završenog merenja ne sme ništa da ostane na tasovima. Vaga se čisti posebnom mekanom četkicom.

9. Tegove treba takođe čuvati od svakog mogućeg onečišćenja. Nikada se ne hvataju prstima, već pincetom. Drže se na određenom mestu u kutiji, nikada se ne stavlja na radni sto ili na podlogu vage. Naročito treba paziti da ne padnu na pod. Kutiju treba čuvati zatvorenu.

10. Pre svakog merenja treba utvrditi i proveriti nultu tačku vage.

11. Svaku analizu treba obavljati od početka do kraja na istoj vagi, istim tegovima. Tegovi iz različitih kutija ne smeju da se mešaju.

12. Gruba merenja, koja ne iziskuju veliku tačnost, ne treba obavljati analitičkom vagom.

PITANJA

1. Šta je merenje?
2. Šta je nosivost (kapacitet), a šta osetljivost vage?
3. Šta je nulta tačka vage?
4. Kako sve može da se odredi nulta tačka vage?
5. Koji su izvori grešaka pri merenju; kako mogu da se izbegnu?
6. Zašto analitička vaga mora da bude aretirana?
7. Čemu služi jahač?
8. Koji delovi grama se mere jahačem?
9. Kako se meri supstancija analitičkom vagom?
10. Zašto se tegovi ne smeju hvatati prstima?

6.2. UPUTSTVA ZA RUKOVANJE ODMERNIM SUDOVIMA

Teorijski principi kvantitativne analize dati su u prvom delu Udžbenika. Pre pristupanja izvođenju jedne analize gravimetrijskim ili volumetrijskim postupkom treba savladati i rukovanje priborom koji se koristi u praktičnom radu. Od pribora koji učenik do sada nije upoznao treba pomenuti odmerene sudove.

U toku kvantitativne analize od odmernih sudova važnu primenu imaju: merni balon (normalni sud), pipeta, bireta i menzura. Stoga je korisno dati detaljnija praktična uputstva za njihovu upotrebu.

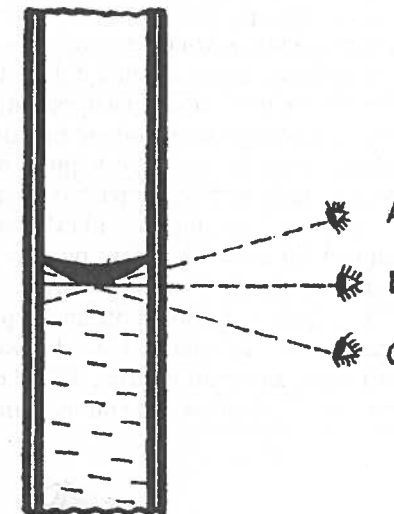
Merni balon (normalni sud) upotrebljava se za pripremanje rastvora tačno određene koncentracije rastvaranjem odmerene količine supstancije u određenoj zapremini, ili za razblaživanje ispitivanog rastvora na tačno određenu zapreminu. Na uzanom gornjem delu balona nalazi se crta do koje treba napuniti sud.

Sud se puni destilovanom vodom pomoću boce štrcaljke. U toku punjenja povremeno treba kružnim kretanjem suda pažljivo promešati tečnost. Pred kraj punjenja mernog balona voda se dodaje vrlo pažljivo, kap po kap, sve dok najniža tačka meniska ne bude tačno u visini crte.

Kada se tečnost nalazi u uzanim sudovima, kao u mernom balonu, pipeti ili bireti, njena površina stvara kružnu krivu površinu *menisk*. U praksi je uobičajeno da se „čita” donja tačka meniska, tj. da donja tačka njegove površine bude u visini crte (sl. 22). Svaki put pri čitanju nivoa tečnosti pipeta i drugi slični sudovi treba da budu u vertikalnom položaju, a kružna crta na sudu postavljena u visini očiju, pri čemu prednja polovina crte

pokriva zadnju. Ukoliko su rastvori obojeni (KMnO_4 , J_2), lakše je „čitati” gornju površinu tečnosti pošto se menisk teško uočava, naročito pri većim koncentracijama rastvora.

Slika 22. PRAVILNO (B) I NEPRAVILNO (A i C) POSMATRANJE NIVOJA TEČNOSTI



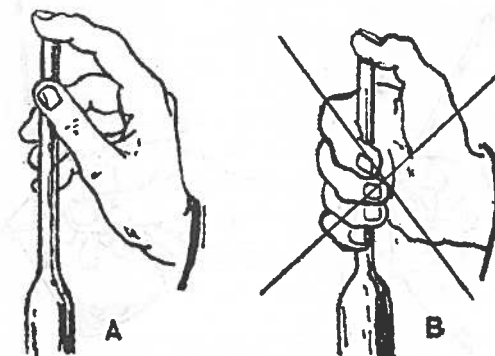
Ovako napunjen sud se zatvori brušenim staklenim zapušačem, pa rastvor dobro promućka okretanjem suda, da bi se koncentracija potpuno izjednačila.

Pre upotrebe treba proveriti čistoću mernog balona. Naročito treba obratiti pažnju da se iznad crte ne zadržavaju kapi rastvora, što je slučaj ako je sud mastan.

Napravljeni rastvor se nikada ne čuva u mernom balonu, već ga treba preneti u čistu, suhu bocu, a na nju nalepiti etiketu sa potrebnim podacima o rastvoru: naziv i koncentraciju reagensa, datum pripremanja i ime analitičara koji je, reagens napravio.

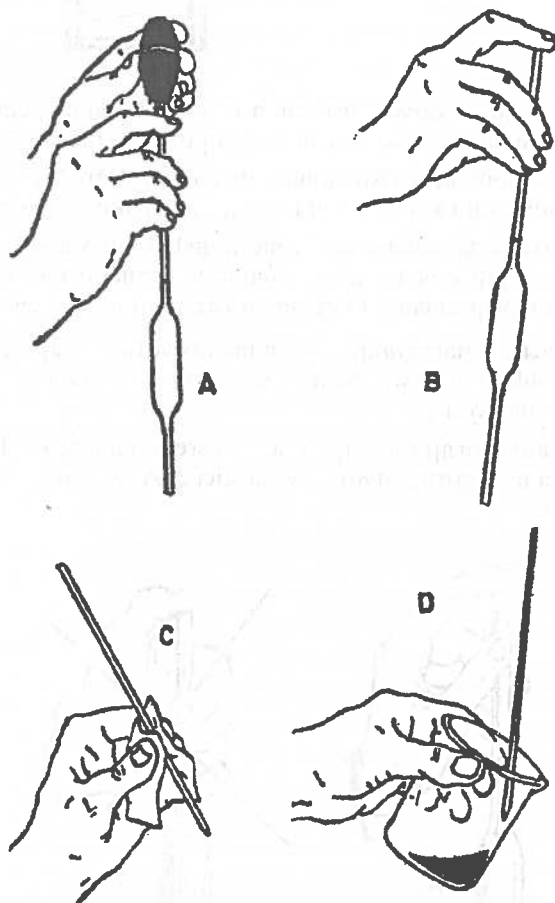
Pipeta služi za tačno odmeravanje zapremine rastvora. Pre upotrebe pipeta mora da bude čista i suva. Ukoliko nije suva, treba da se ispere 2 – 3 puta ispitivanim rastvorom, da bi se otklonila zaostala voda.

Prilikom pipetiranja gornji kraj pipete se drži srednjim prstom desne ruke i palcem, a kažiprst se stavlja na njen gornji otvor, kao na slici 23A. Na slici 23B je prikazano kako ne treba držati pipetu.



Slika 23. DRŽANJE PIPETE

Pipeta se puni rastvorom tako što se njen donji kraj duboko uroni u sud sa rastvorom. Ako se vrh pipete samo plitko uroni u tečnost, u pipetu će naglo ući vazduh, usled čega rastvor može lako da uđe u usta. Tečnost bi trebalo da se uvlači u pipetu primenom slabog vakuuma pomoću gumene pumpice (sl. 24A), pogotovo ako se pipetiraju otrovne i isparljive tečnosti, koncentrovane kiseline ili baze. Međutim, u nedostatku pumpice rastvor se pažljivo uvlači ustima, dok se nivo tečnosti ne popne oko 2 cm iznad crte. Tada se otvor pipete brzo zatvori kažiprstom (sl. 24B), a donji kraj pipete obriše filtrir-papirom (sl. 24C). Posle toga se vrh pipete prisloni uza zid suda u kome se tečnost nalazila, kažiprst se olabavi i tečnost ispušta u kapima sve dok nivo tečnosti, menisk, ne bude na gornjoj crti pipete. Tada ponovo treba čvrsto pritisnuti otvor kažiprstom, pa preneti pipetom rastvor u pripremljeni sud, čašu ili erlenmajer. Pipetu treba držati vertikalno, vrhom prislonjenim uza zid suda (sl. 24D) i pustiti da tečnost u brzim kapima ističe sama od sebe otpuštanjem kažiprsta. Zatim sačekati petnaestak sekundi (koliko je potrebno da se izbroji od 20 do 35) da se tečnost potpuno slije niz zidove pipete. Vrhom pipete dodirnuti površinu rastvora ili zid suda da bi istekla zaostala tečnost. Pipetu ne treba protresati, izduvavati niti otvor zatvarati prstom. Mala količina tečnosti, jedna kap, koja je ostala pri vrhu, ne istiskuje se, jer je pri takvim uslovima pipeta baždarena.



Slika 24. POSTUPAK PIPETIRANJA

Tačnost odmeravanja zapremine trbušastom pipetom je $0,01 \text{ cm}^3$. Za manje precizna, gruba odmeravanja služi graduisana pipeta.

Bireta služi za merenje zapremine rastvora utrošenog za titraciju. Ima ih raznih tipova i različite veličine. Najčešće se koriste Š e l b a h o v a (Schebach) i M o r o v a (Mohr) bireta. Na poledini Šelbahovih bireta utisnuta je celom dužinom plava ili crvena traka na mlečnobeloj podlozi, što olakšava očitavanje birete. Morove birete su obične, bez trake.

Za makroodređivanje obično se koriste birete zapremine 50 i 25 cm^3 . Ove birete su graduisane za kubne centimetre i desete delove kubnog centimetra. Gornji podeljak je obeležen nulom. Za semimikro- i mikroodređivanje upotrebljavaju se manje birete, od 10, 5, 2 i 1 cm^3 . Njihova podela je na desete i stote delove kubnog centimetra.

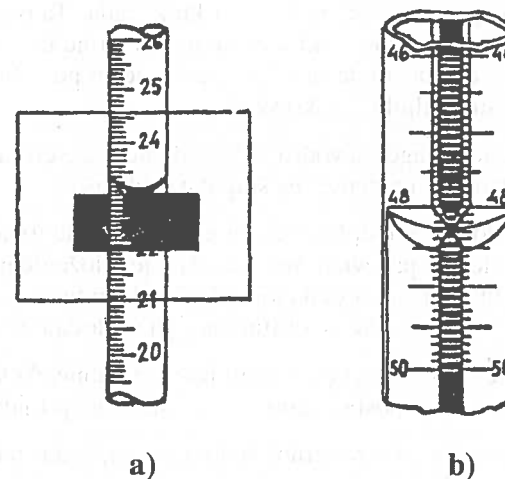
Donji kraj birete se završava staklenom slavinom ili gumenim nastavkom sa štipaljkom. Birete sa staklenom slavinom su praktičnije za rad, ali nisu pogodne za titrovanje bazom, jer baza nagriza staklo i može da zapeče slavinu. U tom slučaju je bolje da se upotrebi bireta sa gumenim nastavkom i štipaljkom.

Pre početka tritracije obavezno je da se proverí čistoća birete. Unutrašnji zidovi birete nikako ne smeju da budu masni da se kapi tečnosti ne bi po njima zadržavale. Ukoliko nije suva, u čistu biretu se uliva tri puta po $5 - 10 \text{ cm}^3$ rastvora kojim se bireta puni da bi se odstranila voda, kako se rastvor ne bi razblažio.

Bireta se napuni rastvorom nešto iznad nultog podeljka. Treba obratiti pažnju da se u bireti ne nalaze mehuri vazduha, naročito pri dnu, u gumenom nastavku ili u slavinu. U slučaju da se mehurići pojave, treba naglo otvoriti slavinu i ispustiti nešto tečnosti da mehurići nestanu. Zatim se pažljivo ispušta tečnost dok donja tačka meniska ne bude tačno u visini crte koja obeležava nulu. Rastvor ispušten iz birete nikada se ne vraća u bocu.

Isticanje tečnosti iz birete u toku titracije ne sme da bude naglo, već polako, u kapima, da bi što manje tečnosti zaostalo po zidovima birete.

Očitavanje birete. – Pre očitavanja birete treba proveriti njen položaj. Ona mora da bude postavljena vertikalno, paralelno sa stativom za koji je pričvršćena. Pri čitanju birete, kao i kod ostalih odmernih sudova, visina očiju treba da bude u istoj ravni u kojoj je nivo tečnosti u bireti. Pri upotrebi Morove birete, bez trake, „čita“ se onaj položaj na kome je



Slika 25.

najniža tačka meniska. Radi boljeg uočavanja meniska iza birete stavlja se tamna hartija, kao što se vidi na slici 25a. Kod Šelbahovih bireta na mestu gde je nivo tečnosti traka izgleda kao presečena na dva dela koji se dodiruju u jednoj tački (sl. 25b). „Čita” se ona crta na kojoj je ta dodirna tačka.

Pri radu sa obojenim rastvorima (KMnO_4 , J_2) obično se „čita” gornja površina tečnosti, kako na nultom podeljku, tako i pri očitavanju zapremine utrošenog rastvora.

6.3. IZVOĐENJE GRAVIMETRIJSKE ANALIZE

6.3.1. UPOZNAVANJE GRAVIMETRIJSKIH OPERACIJA

Za dobijanje što tačnijih rezultata jedne gravimetrijske analize potrebno je da se savlada i niz operacija. Osnovne operacije pri raznim gravimetrijskim određivanjima su iste i iz vode se po istim propisima.

Te osnovne, najvažnije operacije su:

- 1) taloženje, 4) sušenje i žarenje,
- 2) ceđenje – filtriranje, 5) merenje,
- 3) ispiranje taloga, 6) izračunavanje rezultata.

Taloženje

Taloženje, odnosno izdvajanje određivane supstancije u obliku teško rastvornog jedinjenja obavlja se u čašama. Veličina čaše treba da bude takva da posle završenog taloženja zapremina rastvora ne prelazi $\frac{2}{3}$ njene zapremine.

Taloženje se izvodi u razblaženom rastvoru ispitivane supstancije, dodavanjem razblaženog rastvora taloženog reagensa da bi se dobio talog krupnih kristala. U svaku čašu stavi se stakleni štapić koji se ne vadi iz čaše do kraja rada. Taložni reagens se dodaje polako, u kapima, uz stalno mešanje staklenim štapićem da ne bi došlo do presičenja na jednom mestu. Pri tome treba paziti da se ne struže štapićem po zidu čaše, jer se na ogrebanim mestima talog čvrsto priljubi i teško skida.

Pri dodavanju taložnog reagensa voditi računa da ne dođe do rasprskavanja kapi rastvora. To se postiže kapanjem reagensa niz štapić uz zid čaše.

Taložni reagens se dodaje sve dok se stvara talog, pa posle toga još nekoliko kapi u višku. Pustiti da se talog slegne, pa izvršiti proveru da li je taloženje potpuno. To se izvodi tako što se niz zid čaše u bistar rastvor doda još nekoliko kapi taložnog sredstva. U slučaju da se stvara zamućenje, taloženje nije kvantitativno, pa se dodaje još malo reagensa.

U većini slučajeva talog se ostavi da odstoji izvesno vreme, da *digerira*. To je proces starenja taloga, pri čemu čestice postaju krupnije, a talog čistiji i lakše se cedi.

Do najjače adsorpcije dolazi u početnoj fazi taloženja, kada su čestice najsitnije, jer je ukupna površina najveća. U fazi starenja, digiranja, talog se „čisti” tako što se sitne čestice rastvaraju, a veće rastu, pri čemu se smanjuje površina, pa se smanjuje i adsorpcija.

Cedenje

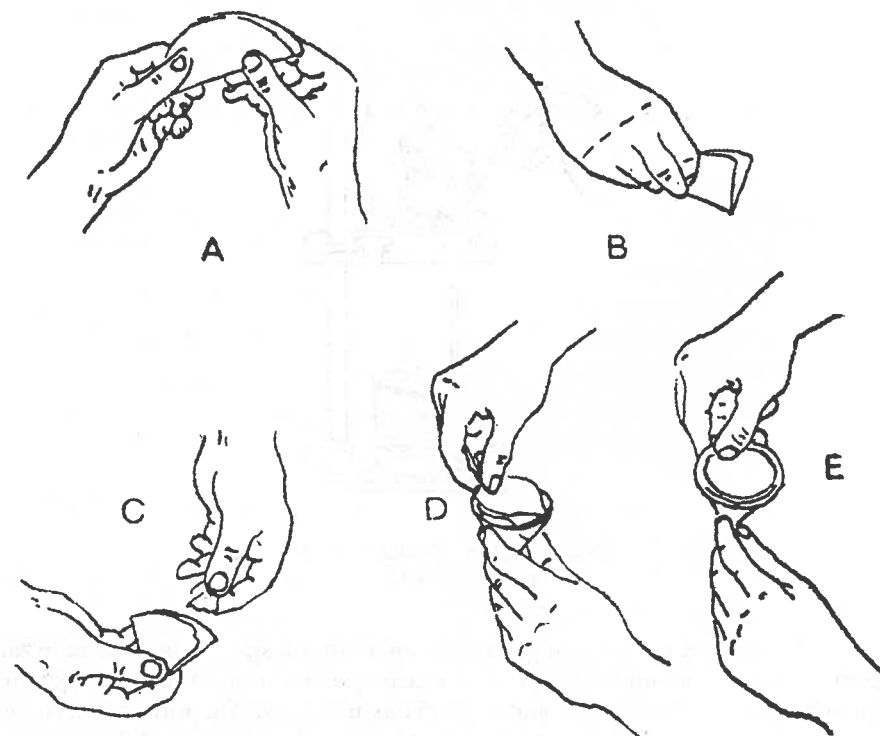
Cedenje, odvajanje taloga od rastvora veoma je važan postupak u analizi. Za ceđenje se koristi filtrir-papir, koji se stavlja u odgovarajući stakleni levak ili stakleni lončić sa poroznim dnom od sinterovanog stakla – guč.

Od prirode taloga i daljeg postupka zavisi koji način ceđenja će da se primeni. Ako se talog posle ceđenja žari iznad 500°C da bi se preveo u oblik pogodan za merenje, koristi se filtrir-papir.

U kvantitativnoj analizi ne može da se koristi bilo koji filtrir-papir već samo onaj koji poseduje potrebne osobine. Posle njegovog sagorevanja ostatak pepela ne sme da bude veći od 0,1 mg. Filtrir-papir mora da bude i odgovarajuće gustine. Za ceđenje taloga sasvim sitnih čestica (BaSO_4) koristi se najgušći papir, sa oznakom „plava traka”. Za krupnije kristale, kao što je većina taloga, upotrebljava se papir srednje gustine, „bela traka”. Za želatinozne, koloidne, taloge upotrebljava se najredji filtrir-papir, sa najvećim porama, „crna traka” (npr. za brzo ceđenje $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

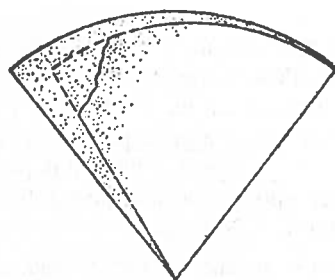
Veličina filtrir-papira bira se prema količini taloga, a ne prema zapremini tečnosti u čaši.

Za brzo ceđenje upotrebljavaju se levkovi sa produžnom cevi. Veličina levka treba da odgovara veličini papira: ivica postavljenog papira treba da je 5 – 15 mm ispod ruba levka. Pravilno postavljen filtrir-papir uz zidove levka je od presudnog značaja za brzinu ceđenja. Postupak postavljanja prikazan je na slici 26 (A – E). Prvo se papir presavije napola (A), pa na četvrtinu (B). Zatim se otkine spoljni dvostruki vrh (C), čime se postiže



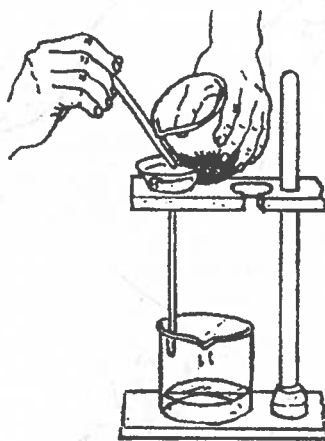
Slika 26. TEHNIKA SAVIJANJA I POSTAVLJANJA FILTRIR-PAPIRA

bolje prijanjanje uz staklo i obezbeđuje da vazduh ne proдре između njega i levka, što bi usporilo ceđenje. Pravilno pripremljen filtrir-papir vidi se na slici 27. Posle ovoga papir se otvori, pa se postavi u levak (D), prstom se pritisne trostruki sloj papira (E), napuni destilovanom vodom i pažljivo pritiska uz staklo da se potpuno priljubi. Ako je filtrir-papir ispravno postavljen, stub tečnosti u produžnom delu levka treba da bude kontinuiran, a ne isprekidan mehurima vazduha.



Slika 27. PRAVILNO SAVIJEN
FILTRIR-PAPIR

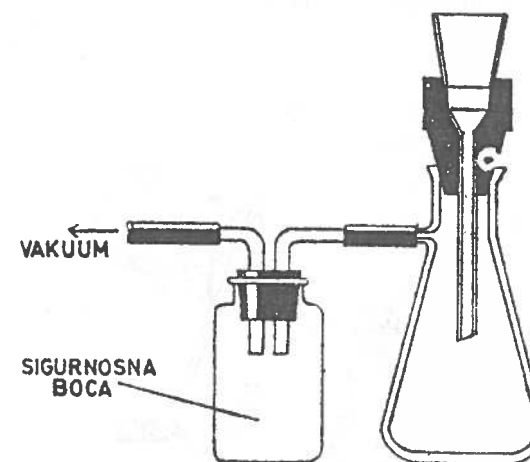
Ovako pripremljen levak sa vlažnim papirom postavlja se u prsten, a ispod njega se podmeće čaša, tako da je produžni deo levka prislonjen uz zid, 1 – 2 cm ispod ivice (sl. 28). Vrh levka ne sme da dodiruje tečnost u čaši, pošto bi to usporilo ceđenje.



Slika 28. PRIPREMLJEN LEVAK
I DEKANTOVANJE

U svim slučajevima kada se talog posle ceđenja samo suši, kada ne sme da se zagreva iznad 250°C ili kada se hemijski menja usled uticaja gasova nastalih sagorevanjem papira ili uticaja ugljenika, upotrebljava se guč. Gučevi mogu biti različite poroznosti, što je obeleženo oznakama G₁, G₂, G₃ i G₄. Za taloge najsitnijih čestica upotrebljava se G₄, koji ima najsitnije pore. Što je broj u oznaci manji, poroznost guča je veća.

Ceđenje kroz guč izvodi se pomoću vakuuma, koji se najčešće postiže pomoću vodene pumpe. Uređaj za ceđenje je prikazan na slici 29. Guč se postavlja preko gumenog zapušača na bocu sisaljku, a ova je preko sigurnosne boce spojena sa vodenom pumpom.



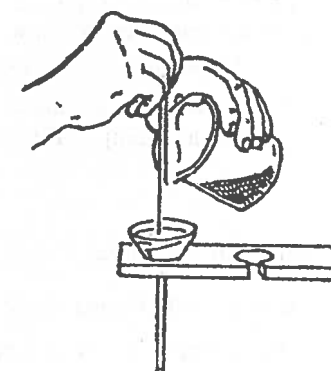
Slika 29. UREĐAJ ZA CEĐENJE POMOĆU VAKUUMA

Postupak ceđenja. Pošto se talog slegne, ili po potrebi dovoljno odstoji (BaSO₄), pristupa se ceđenju. Prvo se samo odlije, dekantuje, bistra tečnost taloga kroz papir za ceđenje ili guč (sl. 28). Da ne bi došlo do podlivanja tečnosti, sipa se pažljivo niz stakleni štapić, tako da se tečnost ne uzmuti. Pri tome treba voditi računa da levak sme da se napuni najviše tri četvrtine visine.

Ispiranje taloga

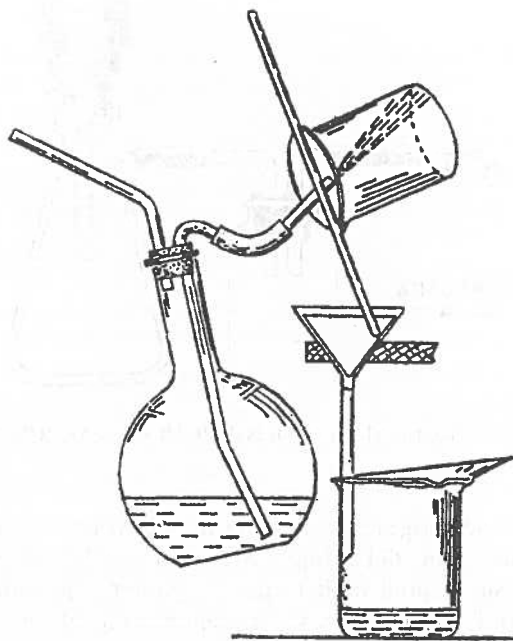
Najefikasnije i najuspešnije ispiranje taloga postiže se ispiranjem u čaši. Kada je tečnost dovoljno odlivena, talog se u čaši prelijeva rastvorom za ispiranje, uzmuti štapićem, pa ostavi da se ponovo slegne i opet bistar rastvor dekantuje kroz levak gde se već vršilo odlivanje. Ovaj postupak se ponavlja 3 – 4 puta. Svaki put se štapić posle odlivanja tečnosti vraća u čašu.

Zatim se ponovo doda rastvor za ispiranje, pa se promeša sa talogom i tako uzmućeno brzo sipa niz štapić u levak (sl. 30). Ovo se ponavlja 2 – 3 puta dok se sav talog ne prenese u levak. Ostaci taloga, koji su zalepljeni za zid čaše, skidaju se trljanjem štapićem na čijem je kraju gumeni nastavak. Poslednji ostaci taloga se spiraju iz čaše direktno mlazom vode iz boce štrcaljke



Slika 30. PRENOŠENJE TALOGA U
LEVAK

(sl. 31). Čaša i štapić se drže jednom rukom, a boca štrcaljka drugom. Mlaz vode spira čašu i sliva se niz štapić preko taloga u levku. Pošto je sav talog prenet u filtrir-papir na levku, nastavi se ispiranje još nekoliko puta. Ispiranje treba uvek obavljati manjim zapreminama tečnosti i ponavljati više puta. Primer: talog će biti mnogo bolje ispran pet puta sa po 10 cm^3 tečnosti nego odjednom sa 100 cm^3 .



Slika 31. ISPIRANJE TALOGA IZ ČAŠE

Provera da li su sve nečistoće i primese isprane iz taloga izvodi se na sledeći način: ispod produženog dela levka se stavi čista epruveta i uzme se nekoliko kubnih centimetara tečnosti za ispiranje, pa se doda reaktiv karakterističan za jon koji se odstranjuje.

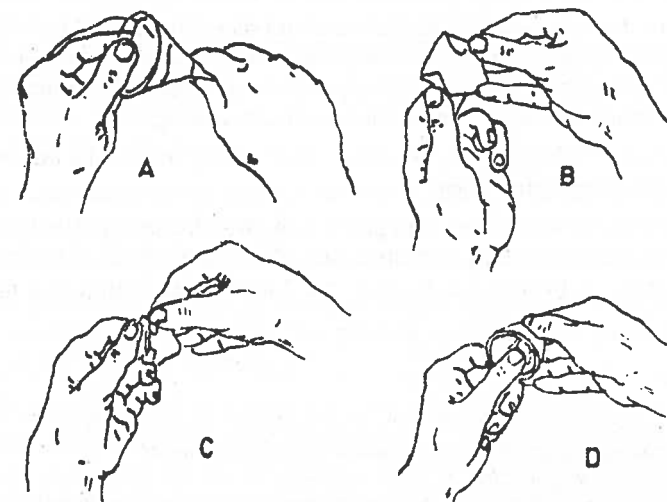
P r i m e r. Za dokazivanje hloridnog jona dodaje se srebro-nitrat – AgNO_3 . Ako se ne pojavi zamućenje, talog je dobro ispran.

Sušenje i žarenje taloga

Dobro opran talog treba pažljivo, papirom, izvaditi iz levka i staviti u lončić za žarenje.

Pre upotrebe lončić za žarenje i guč za ceđenje treba da se pripreme. Čist porculanski lončić se žari do konstantne mase, a guč se suši takođe do konstantne mase. To je ona masa koja se posle dva uzastopna merenja ne razlikuje za više od $\pm 0,2 \text{ mg}$. Žarenje lončića i sušenje guča se izvode na istoj temperaturi i pod istim uslovima pod kojima se i talog žari, odnosno suši.

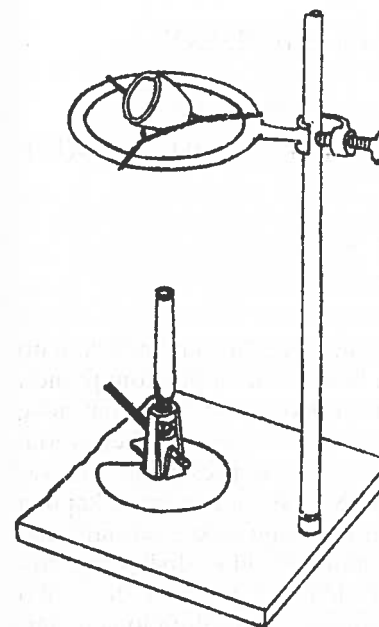
Na slici 32. A – D prikazan je postupak vađenja papira sa talogom iz levka (A) i njegovo prenošenje u lončić. Izvađen papir sa talogom, dok je još vlažan, presavije se sa



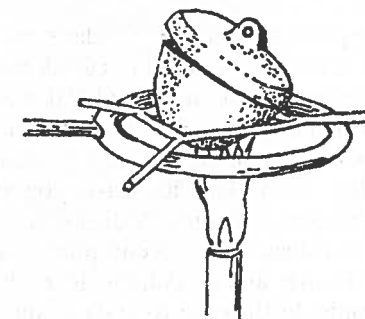
Slika 32. VAĐENJE FILTRIR-PAPIRA SA TALOGOM IZ LEVKA I PRENOŠENJE U LONČIĆ

strane i odozgo da talog bude dobro zatvoren (B i C), pa se stavi u lončić tako da talog bude na dnu (D). Zatim se lončić stavi na trougao za žarenje iznad plamenika slabog plamena pa se sasvim blago zagreva dok se papir i talog osuše (sl. 33).

Kada se talog osuši, počinje žarenje. Lončić se iskosi i plamen postupno pojačava, dok papir tinjajući ne sagori. Papir ne sme da se zapali, jer bi došlo do redukcije taloga ugljenikom, a plamen i gasovi bi mogli mehanički da ponesu i izbace čestice taloga iz lončića. U slučaju da se papir zapali, lončić treba poklopiti, a plamenik eventualno skloniti (sl. 34).



Slika 33. SUŠENJE I SAGOREVANJE FILTRIR-PAPIRA



Slika 34. ŽARENJE TALOGA

Ako se talog žari u električnoj peći, filtrir-papir mora prethodno da se spali na otvorenom plamenu. Dok se razvijaju produkti sagorevanja, lončić ne sme da se unese u peć da se ne bi oštetila njena unutrašnjost. Vreme žarenja zavisi od prirode taloga.

Kada se talog izari, sačeka se nekoliko minuta da se lončić malo prohladi, da prođe crveno usijanje, pa se specijalnim mašicama prenosi u eksikator, u kome se hladi do sobne temperature (oko 30 minuta) i meri. Postupak žarenja, hlađenja i merenja ponavlja se nekoliko puta, sve dok se ne postigne konstantna masa taloga.

Stakleni gučevi sa talogom samo se suše u električnoj sušnici, na odgovarajućoj temperaturi, takođe do konstantne mase.

Ižareni porculanski lončić i osušeni guč ne smeju se hvatati prstima pre merenja, jer bi nečistoća sa prstiju uticala na promenu mase. Za to se koriste odgovarajuće mašice, i to hladan lončić i guč se hvataju hladnim, a vruć lončić i guč zagrejanim mašicama.

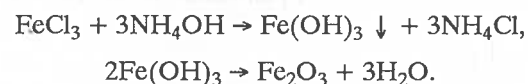
PITANJA

1. Zašto su u gravimetrijskoj analizi nepoželjni pihtijasti, amfoterni talozi?
2. Zašto se taložni reagens dodaje u kapima i uz stalno mešanje?
3. Kako se izvodi ispiranje taloga?
4. Šta je ispravnije: isprati talog 5 puta sa po 10 cm^3 vode za ispiranje ili odjednom sa 100 cm^3 ?
5. Koliko puta se ispira talog?
6. Koji talog se cedi kroz filtrir-papir, a koji kroz guč?
7. Od čega zavise izbor filtrir-papira, njihova veličina i kvalitet?
8. Šta je konstantna masa?
9. Šta je gravimetrijski faktor?
10. Kako se izračunava količina uzorka?

6.3.2. PRIMERI GRAVIMETRIJSKIH ODREĐIVANJA

6.3.2.1. ODREĐIVANJE GVOŽĐA

Gvožđe se iz Fe(III) soli taloži amonijum-hidroksidom (NH_4OH) u obliku gvožđe(III)-hidroksida ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), a meri kao gvožđe(III)-oksid (Fe_2O_3):



Postupak. Rastvor soli gvožđa se razblaži u mernom balonu destilovanom vodom do oznake za 250 cm^3 . Zatvoriti bocu i dobro je promućkati. Kalibrisanom pipetom preneti $25,00 \text{ cm}^3$ ovog rastvora u čašu od 250 cm^3 . Dodati 3 – 4 cm^3 rastvora HNO_3 koncentracije 2 mol/dm³ pa pažljivo zagrevati do ključanja (oko 5 minuta) da bi se oksidisao Fe(II)-jon. Kada rastvor postane svetložute boje, karakteristične za Fe(III) jon, prestati sa zagrevanjem, dodati vrhom kašičice kristalnog amonijum-nitrata (NH_4NO_3), a zatim u kapima razblažen rastvor amonijum-hidroksida (NH_4OH), uz stalno mešanje staklenim štapićem. Pri tome se izdvaja mrkocrveni, pihtijasti talog. Amonijum-hidroksid se dodaje sve dok se ne oseti miris amonijaka, što je znak da je dodat u malom višku. Sve se doda oko 100 cm^3 tople destilovane vode da se smanji mogućnost adsorpcije hloridnih jona na micerale gvožđa(III)-hidroksida. Talog se ostavi desetak minuta na vodenom kupatilu da se slegne, pa se dodatkom 1 – 2 kapi NH_4OH niz zid čaše proveriti da li je taloženje potpuno.

Dok talog stoji da se slegne, pripremiti levak za brzo ceđenje i najredi filtrir-papir („crna traka”). Bistru tečnost iznad taloga dekantovati pažljivo niz stakleni štapić kroz filtrir-papir da što više taloga ostane u čaši. Zatim se talog u čaši nekoliko puta ispira vrućim 1 – 2%-nim rastvorom NH_4HO_3 kome je dodato malo NH_4OH i svaki put se bistra tečnost dekantuje u levak. Najzad se talog sa tečnošću za ispiranje uzmuti i kvantitativno prenese na papir za ceđenje. Dalje se talog ispira preko levka do negativne reakcije na hloridni jon ($\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ ne sme da daje замуćenje sa vodom za ispiranje koja je uzeta direktno iz levka u epruvetu).

Tragovi mrkocrvenog taloga zaostali na unutrašnjosti čaše skidaju se štapićem sa gumenim nastavkom i prenose u levak. Filtrir-papir sa talogom se skida sa levka, savije i stavi u porculanski lončić za žarenje koji je prethodno žaren do konstantne mase.

Na slabom plamenu se lončić sa talogom blago zagreva da se papir osuši i sagori. Kada papir na otvorenom plamenu sagori, produži se žarenje na temperaturi oko $800 - 1000^\circ\text{C}$ u peći ili na najjačem plamenu.

Posle žarenja sačekati da se lončić malo prohladi, da prođe crveno usijanje, pa ga staviti u eksikator da se ohladi do sobne temperature. Zatim meriti masu lončića sa talogom. Ceo postupak se ponavlja do konstantne mase taloga, odnosno dok razlika između dva merenja bude manja od $\pm 0,2 \text{ mg}$. Svaka gravimetrijska analiza treba da se ponovi tri, ili bar dva puta.

Izračunavanje. Pošto u jednom molu gvožđe(III)-oksida (Fe_2O_3) – 159,7 g – ima dva mola gvožđa Fe ($2 \cdot 55,85 = 111,7 \text{ g}$), iz dobijene mase taloga (a) može se izračunati koliko ima grama gvožđa (x) u talogu, odnosno u $25,00 \text{ cm}^3$ probe uzeto za analizu.

Iz jednačine: $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 2\text{Fe} = a : x$ sledi:

$$x = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot a, \text{ tj. } x = F \cdot a, \text{ gde je gravimetrijski faktor } F = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Kako se dolazi do vrednosti izmerene količine, a , pokazaće se na sledećem primeru:

	I proba	II proba
konstantna masa praznog lončića	10,5624 g	11,6521 g
masa lončića sa talogom		
– merenje posle prvog žarenja	11,0305 g	12,1190 g
– „ „ „ drugog „	11,0295 g	12,1183 g
– „ „ „ trećeg „	11,0294 g	12,1183 g
srednja vrednost	11,0298 g	12,1185 g
oduzimanje mase lončića	-10,5624 g	-11,6521 g
masa samog taloga Fe_2O_3	0,4674 g	0,4664 g

Srednja vrednost mase taloga (a) iz obe probe je:

$$a = \frac{0,4674 + 0,4664}{2} = 0,4669 \text{ g}.$$

Gravimetrijski faktor je:

$$F = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{111,7}{159,7} = 0,6994,$$

pa je:

$$x = F \cdot a = 0,6994 \cdot 0,4669 = 0,3265 \text{ g.}$$

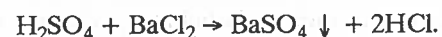
Znači, u 25,00 cm³ rastvora za analizu ima 0,3265 g gvožđa. U celokupnoj količini od 250 cm³ ima deset puta više gvožđa, tj. 3,265 g.

PITANJA

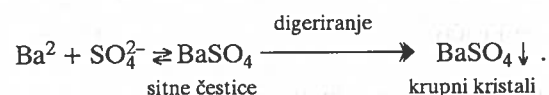
1. U čemu se sastoji gravimetrijsko određivanje gvožđa?
2. U kome obliku treba da se nalazi gvožđe pri gravimetrijskom taloženju?
3. Koji reagensi se dodaju pri taloženju gvožđa? Zašto?
4. Zašto se dodaje HNO₃ pre taloženja gvožđa?
5. Zašto se dodaje NH₄NO₃?
6. Čime se ispira talog Fe(OH)₃? Kako?
7. Zašto je bolje da se talog ispira u čaši, dekantovanjem, a ne na filtrir-papiru?
8. Zbog čega se destilovanoj vodi za ispiranje taloga Fe(OH)₃ dodaje NH₄NO₃?
9. Kako izgleda talog Fe(OH)₃?
10. U kom obliku se meri talog?
11. Kako se spaljuje filtrir-papir?
12. Na kojoj temperaturi se suši, a pri kojoj žari Fe(OH)₃?
13. Šta je gravimetrijski faktor za određivanje gvožđa, a šta za FeCl₃?

6.3.2.2. ODREĐIVANJE SULFATNE KISELINE

Sulfatna kiselina (H₂SO₄) taloži se razblaženim rastvorom barijum-hlorida (BaCl₂) po jednačini:



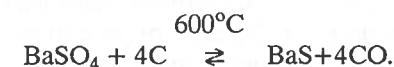
Postupak. Merni balon (normalni sud) od 250 cm³ koji sadrži rastvor H₂SO₄ za analizu se dopuni destilovanom vodom do oznake. Zatvori se i dobro promućka. U čašu od 400 cm³ kalibrisanom pipetom preneti 25,00 cm³ probne sulfatne kiseline (H₂SO₄). Dodati oko 200 cm³ destilovane vode i 5 cm³ rastvora HCl koncentracije 2 mol/dm³ pa zagrevati do blizu ključanja (90 – 100°C). Postepeno u kapima dodavati zagrejani rastvor 10%-nog barijum-hlorida (BaCl₂), uz stalno mešanje staklenim štapićem. Zagrevati još 2 – 3 minuta blizu tačke ključanja. Dodatkom 2 – 3 kapi BaCl₂ niz zid čaša proveriti da li je taloženje potpuno. Ako se oko dodatih kapi ne javlja замуćenje, čaša sa staloženim BaSO₄ pokrije se satnim staklom i pusti da stoji oko jedan čas na vodenom kupatilu, ili 24 časa na sobnoj temperaturi, da bi se dovršilo stvaranje kristala – digeriranje:



Talog barijum-sulfata se cedi kroz najgušći filtrir-papir („plava traka”). Prvo se bistar rastvor dekantuje, a talog ispira u čaši tri puta sa po 30 cm³ tople vode. Potom se

talog promeša sa vodom i prenese u filter na levku. Dalje se dobro ispira talog i čaša vrućom vodom sve dok reakcija na Cl⁻ jon ne postane negativna (AgNO₃ + HNO₃).

Ispran talog sa filtrir-papirom skinuti sa levka, saviti papir i staviti u porculanski lončić izaren do konstantne mase. Lončić sa talogom blago zagrevati malim plamenom dok se papir ne osuši i sagori (na temperaturi do 500°C). Ukoliko bi plamen bio jači, pri brzom sagorevanju nastaje ugljenik koji redukuje barijum-sulfat do barijum-sulfida:



Pošto papir sagori, žarenje se nastavlja ili najjačim plamenom (oko 800°C) do konstantne mase, ili se lončić mašicama prenosi u električnu peć i žari oko 15 minuta. Izareni talog treba da bude potpuno beo. Posle svakog žarenja talog se hladi u eksikatoru do sobne temperature i meri.

Izračunavanje. Količina sulfatne kiseline izračunava se množenjem mase izarenog taloga BaSO₄ (a) gravimetrijskim faktorom:

$$F = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{BaSO}_4} = 0,4202.$$

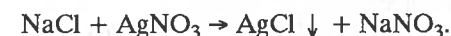
U 25,00 cm³ rastvora sulfatne kiseline biće 0,4202 · a grama sulfatne kiseline, a u 250 cm³ date analize biće 10 · 0,4202 · a grama H₂SO₄.

PITANJA

1. Zašto se BaSO₄ taloži iz kiselog rastvora?
2. Kojim reagensom se taloži H₂SO₄ u gravimetriji?
3. Zašto se talog BaSO₄ žari iznad 500°C tek kada papir potpuno sagori?
4. Zbog čega se BaSO₄ taloži iz razblaženih rastvora?
5. Šta se postiže taloženjem BaSO₄ iz zagrejanih rastvora?
6. Kako se proverava da li je taloženje BaSO₄ potpuno?
7. Zbog čega se dodaje mali višak BaCl₂ pri taloženju BaSO₄?
8. Kako se ispira talog BaSO₄?
9. Zašto se koristi AgNO₃ za kontrolu ispiranja taloga?
10. Šta se dešava ako se vlažan papir i talog brzo žare?
11. Koja je osobina BaSO₄ nepogodna u gravimetrijskom taloženju?
12. Šta je gravimetrijski faktor pri određivanju H₂SO₄?

6.3.2.3. ODREĐIVANJE HLORIDA

Suština određivanja hlorida je stvaranje slabo rastvornog, belog, sirastog srebro-hlorida (AgCl), taloženjem srebro-nitratom (AgNO₃) prema jednačini:



Postupak. U odmerni balon od 250 cm³ u kojem se nalazi rastvor za analizu doda se destilovana voda do oznake, zatvori balon i promućka. Otpipetirati 25,00 cm³ ovog rastvora u čašu od 400 cm³, razblažiti sa oko 100 cm³ destilovane vode, dodati 10 cm³ NH₄NO₃ koncentracije 2 mol/dm³. Zagrejati rastvor do blizu tačke ključanja, pa polako dodavati u kapima niz zid čaše 5%-ni rastvor srebro-nitrata (AgNO₃), uz stalno mešanje staklenim štapićem, sve dok se stvara talog. Zatim dodati nešto AgNO₃ u višku. Čaša sa talogom se

sada zagreva na vodenom kupatilu da se talog slegne. Pri tome obložiti čašu crnom hartijom i time zaštititi talog od direktne svetlosti. Mešanjem staklenim štapićem ubrzati koagulaciju. Kada se talog slegne na dnu čaše, dodavanjem nekoliko kapi AgNO_3 u bistar rastvor proveriti da li je taloženje potpuno. Uz povremeno mešanje zagrevati talog sve dok se rastvor iznad njega potpuno izbistri. Na kraju se čaša poklopi satnim staklom i stavi na mračno mesto da se hladi.

Dok se talog u čaši hladi, osušiti čist, prethodno obeležen guč u sušnici na 125°C do konstantne mase. Staviti guč na bocu sisalicu i pripremiti ga za ceđenje. Kada se talog ohladi, bistar rastvor odliti preko staklenog štapića u guč, zadržavajući talog u čaši. Talog se pere u čaši tri puta sa po desetak kubnih centimetara destilovane vode, zakišeljene nitratom kiselinom. Nitrarna kiselina se dodaje pri taloženju i ispiranju da se spreči taloženje nečistoća i da se suzbije peptizacija. Zatim se izmeša talog sa vodom i prenese u guč, a čaša još nekoliko puta ispira. Na kraju se direktnim mlazom vode iz boce štrcaljke speru i poslednje čestice taloga zaostale u čaši. Talog se u guču ispira još nekoliko puta sa desetak kubnih centimetara tečnosti za ispiranje do negativne reakcije na jon srebra. U čistu epruvetu direktno iz guča uzeti $1 - 2 \text{ cm}^3$ filtrata i dodati kap-dve hloridne kiseline. Ako talog ostane bistar, znači da je dobro ispran, a ako se zamuti, ispiranje treba nastaviti.

Dobro ispran talog u guču stavlja se u sušnicu i suši dva časa na temperaturi od 125°C . Preneti guč mašicama u eksikator i hladiti najmanje 30 minuta, pa izmeriti. Posle toga ponoviti sušenje oko 30 minuta, guč ohladiti i izmeriti. Postupak se ponavlja do konstantne mase taloga.

Izračunavanje. Gravimetrijski faktor je $F = \frac{\text{Cl}^-}{\text{AgCl}} = 0,2474$. Množenjem mase osušenog i izmerenog taloga AgCl (a) gravimetrijskim faktorom dobija se količina hloridnog jona u probi od $25,00 \text{ cm}^3$ analize: $0,2474 \cdot a$ grama.

U celoj analizi zapremine 250 cm^3 biće $0,2474 \cdot a \cdot 10$ grama hloridnog jona.

PITANJA

1. U kom obliku se taloži hloridni jon?
2. Kako izgleda talog AgCl ?
3. Pri kakvim uslovima se taloži AgCl ?
4. Zašto se dodaje HNO_3 pri taloženju AgCl ?
5. Kakav uticaj ima direktna Sunčeva svetlost na talog AgCl ?
6. Kako se cedi AgCl ?
7. Kako se priprema guč za ceđenje?
8. Na šta ukazuje rastvor koji je mutan posle taloženja i zagrevanja? Sme li talog da se cedi u tom slučaju?
9. Čime se ispira talog?
10. Kako se proverava da li je talog ispran?
11. Koliko puta se talog suši?
12. U kom obliku se meri talog?
13. Šta je gravimetrijski faktor za određivanje hloridnog jona?

6.3.2.4. ODREĐIVANJE KRISTALNE VODE U BARIJUM-HLORIDU

Kristalna voda se određuje na taj način što se tačno izmeri masa kristalne supstancije pre i posle sušenja do konstantne mase. Iz razlike ove dve mase izračunava se količina kristalne vode.

Postupak. Prethodno se pripremi čista posudica za merenje. Sušiti je oko 45 minuta na temperaturi od 125°C . Poklopac posudice se postavlja koso na posudicu. Mašicama preneti posudicu sa koso postavljenim poklopcem u eksikator, hladiti 30 minuta, pa meriti analitičkom vagom. Postupak ponoviti do konstantne mase. Posle prvog merenja posudica se suši samo po 30 minuta.

U tako pripremljenu posudicu uzme se oko 1,5 g kristalnog barijum-hlorida (BaCl_2) i izmeri sa tačnošću od 0,1 mg. Supstanciju sušiti dva časa na temperaturi od 125°C , hladiti 30 minuta i meriti. Za vreme merenja posudica treba da bude zatvorena. Posle prvog merenja supstancija se suši 30 minuta, hladi i meri. Postupak se ponavlja do konstantne mase.

Izračunavanje. Kada je supstancija osušena do konstantne mase, izračunava se količina kristalne vode, obično u procentima, po sledećem primeru:

masa prazne posudice	
– prvo merenje	10,4674 g
– drugo merenje	10,4672 g
– treće merenje	<u>10,4669 g</u>
srednja vrednost	10,4672 g
masa posudice sa supstancijom	11,7533 g
oduzimanje mase posudice	<u>-10,4672 g</u>
masa $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,2861 g
masa posudice sa supstancijom	
– posle prvog sušenja	11,5652 g
– posle drugog sušenja	11,5640 g
– posle trećeg sušenja	<u>11,5639 g</u>
srednja vrednost	11,5639 g
	<u>-11,5639 g</u>
masa kristalne vode je	0,1894 g
$\frac{1,2861 \text{ g } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ sadrži } 0,1894 \text{ g krist. vode}}{100 \text{ g} \quad \quad \quad \text{„} \quad \quad \quad \text{„} \quad \quad \quad x \quad \quad \quad \text{„}}$	
$\text{Odatavde je } x = \frac{0,1894 \cdot 100}{1,2861} = 14,73\%.$	

PITANJA

1. U kom obliku može voda da bude prisutna u nekim jedinjenjima?
2. Na koji način može da se odredi voda prisutna u jedinjenjima?
3. U čemu se sastoji indirektna gravimetrijska metoda?
4. Kako se priprema posudica za merenje?
5. Sa koliko vode kristališe barijum-hlorid?
6. Na kojoj temperaturi BaCl_2 gubi kristalnu vodu?

7. *Koliko dugo se suši kristalni barijum-hlorid?*
8. *Koliko puta se ponavlja sušenje $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?*
9. *Kako se obično izražava sadržaj kristalne vode?*
10. *Kako se izračunava kristalna voda?*

6.4. IZVOĐENJE VOLUMETRIJSKE ANALIZE

6.4.1. UPOZNAVANJE TEHNIKE TITRACIJE

Osnovna operacija u svim volumetrijskim metodama je *titracija*. To je proces svepostupnog dodavanja standardnog rastvora iz birete u rastvor probe koja se određuje, do završetka reakcije. Za dobijanje tačnog rezultata neophodno je da se titracija izvodi što preciznije. U tu svrhu značajno je dobro poznavanje tehnike rada, kao i ispravan i čist pribor.

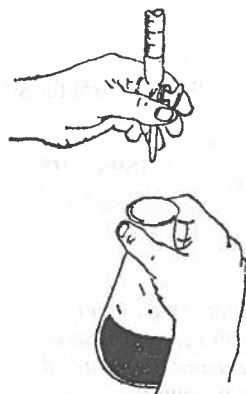
Za izvođenje titracije koriste se sledeći sudovi: merni balon, pipeta, bireta, erlenmajer, boca štrcaljka, posudica za vaganje, menzura i drugi.

Pomoću pipete prenese se određena zapremina ispitivanog rastvora u erlenmajer i doda nekoliko kapi indikatora. Ovom rastvoru dodaje se iz birete standardni rastvor u brzim kapima, u početku nešto brže, a pred kraj sporije, do promene boje indikatora.

Na slici 35 je prikazano kako se titruje. Levom rukom se otvara i zatvara slavina i ispušta rastvor iz birete, a desnom se drži erlenmajer. Za sve vreme titracije rastvor treba mešati kružnim kretanjem erlenmajera i pri tome voditi računa da slavina ne dodiruje zid suda. Ispod erlenmajera se stavlja bela podloga, da bi se lakše pratila promena boje indikatora. Pred kraj titracije treba sprati zidove erlenmajera sa malo vode da bi izreagovale i kapi eventualno zadržane po zidovima suda.

Titracije se ponavljaju, po pravilu, najmanje tri puta. Dozvoljena razlika između zapremine utrošenog standardnog rastvora pri ponovljenim titracijama je 0,05 – 0,10 cm³. Prva titracija je u većini slučajeva orijentaciona i ne mora se uzeti u obzir. Preporučljivo je da se svaka titracija počne od nule. Kada indikator promeni boju, reakcija je završena. Postignuta je završna tačka titracije.

Utrošenu zapreminu standardnog rastvora iz birete treba pročitati sa tačnošću od $0,01 \text{ cm}^3$. Kako je bireta podeljena samo na desete delove kubnog centimetra, to se stoti



Slika 35. POSTUPAK TITRACIJE

delovi približno ocenjuju, deleći rastojanje između dva uzastopna podeljka na deset delova. Ako se donja strana meniska, na primer, nalazi tačno na crti označenoj sa 10, znači da je utrošeno tačno 10,00 cm³ rastvora. Ili, ako je donja tačka meniska na četvrtoj crti ispod 10, utrošena je zapremina od 10,40 cm³, a ako se menisk nalazi u sredini između pete i šeste crte ispod 10, utrošena zapremina je 10,55 cm³.

Za izračunavanje konačne vrednosti uzima se srednja vrednost urađenih titracija koje su u granicama dozvoljene razlike.

6.4.2. METODA NEUTRALIZACIJE

6.4.2.1. PRIPREMANJE STANDARDNIH RASTVORA METODOM NEUTRALIZACIJE

U acidimetrijskoj metodi neutralizacije standardni rastvor je jaka kiselina (HCl , H_2SO_4), a ishodne supstancije su natrijum-karbonat, natrijum-tetraborat, kalijum-bikarbonat i druge.

U alkalimetriji standardni rastvor je jaka baza (NaOH, KOH), a ishodne supstancije kalijum-biftalat, oksalna kiselina i druge.

Pripremanje primarnog standardnog rastvora kalijum-bikarbonata (KHCO_3) koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$

Jedna od primarnih, ishodnih supstancija pogodna za standardizaciju sekundarnih rastvora u acidimetriji je kalijum-bikarbonat (KHCO_3), a koji propisuje i *Pharmacopoea Jug. IV*.

Za pripremanje 250 cm³ rastvora KHCO₃ koncentracije 0,1 mol/dm³ prvo se izračunava potrebna količina supstancije.

$$x = \frac{250 \cdot 0,1}{1\,000} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mola KHCO}_3.$$

Broj molova $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ KHCO}_3$ se izražava gramima na osnovu poznate molarne mase KHCO_3 ($M = 100,11$):

$$x = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 100,11 = 2,5027 \text{ g}$$

Znači, za 250 cm³ rastvora KHCO₃ koncentracije 0,1 mol/dm³ treba odmeriti 2,5027 g supstancije.

Kalijum-bikarbonat može da sadrži vlagu, zbog čega mora da se suši. Odmeri se oko 2,5 g hemijski čistog KHCO_3 u posudici za merenje (vegeglasu), suši 45 minuta na temperaturi od 80 do 90°C u sušnici i hladi u eksikatoru oko 30 minuta. Sada se posudica sa supstancom izmeri na analitičkoj vagi sa tačnošću +0,1 mg i vrednost zapiše u dnevnik. Zatim se podigne poklopac, posudica iskosi i lupkanjem prsta po njoj istrese supstancija

u malu čašu (50 – 100 cm³). Pri tome treba voditi računa da se posudica ne uprlja spolja. Posle toga se posudica sa zaostalim tragovima KHCO₃ poklopi i ponovo izmeri sa tačnošću ± 0,1 mg.

Razlika između izmerene mase posudice sa KHCO₃ i prazne posudice predstavlja stvarnu masu kalijum-bikarbonata prenetog u čašu.

Rastvaranje KHCO₃ izvoditi u istoj čaši dodatkom male količine destilovane vode iz boce štrcaljke i mešanjem staklenim štapićem sve dok se supstancija ne rastvori. Rastvoreni deo preneti kvantitativno preko štapića u merni balon od 250 cm³. Pri tome voditi računa da se ne izgubi nijedna kap rastvora. Čašicu još nekoliko puta sprati destilovanom vodom i svaki put preneti tečnost u merni balon. Kružnim kretanjem mernog balona promešati rastvor, pa dopuniti destilovanom vodom do oznake. Sada sud zatvoriti brušenim zapušačem i dobro promućkati.

Posle toga potrebno je izračunati koncentraciju napravljenog rastvora KHCO₃. Ako se tačno izmeri 2,5027 g KHCO₃, koncentracija napravljenog rastvora biće upravo 0,1 mol/dm³. (Stvarna koncentracija rastvora izražava se tačnošću od četiri decimale.) Međutim, ovo se retko dešava. Ne treba se truditi da se izmeri baš izračunata količina, jer to zahteva mnogo vremena zbog višestrukog dodavanja ili oduzimanja sasvim malih količina supstancije. Rezultat će biti isto tako tačan i ako se odmeri malo veća ili malo manja količina od potrebne, ali sa tačnošću od 0,1 mg.

P r i m e r. Odmereno je 2,5304 g KHCO₃. Izmerena količina je nešto veća od željene, pa prema tome i koncentracija tako napravljenog rastvora mora da bude nešto veća. Stvarna koncentracija napravljenog rastvora KHCO₃ izračunava se:

$$\begin{array}{r} \text{u } 250 \text{ cm}^3 \text{ rastvora nalazi se } 2,5304 \text{ g KHCO}_3 \\ \text{u } 1\,000 \text{ cm}^3 \text{ „ „ „ „ } x \text{ g „} \\ \hline x = \frac{2,5304}{250} \cdot 1\,000 = 10,1216 \text{ g/dm}^3. \end{array}$$

Molarna masa KHCO₃ je 100,11, pa je broj molova u 1 dm³ rastvora:

$$\frac{10,1216}{100,11} = 0,1011 \text{ mola/dm}^3.$$

Koncentracija napravljenog primarnog standardnog rastvora KHCO₃ je 0,1011 mol/dm³. Ovako pripremljeni rastvor treba preručiti u čistu, **suvu** bocu i pomoću njega standardizovati rastvor HCl.

Za izračunavanje stvarne koncentracije može da posluži i obrazac:

$$c_{\text{KHCO}_3} = \frac{m_{\text{KHCO}_3}}{M_{\text{KHCO}_3} \cdot V}, \quad \text{gde su: } m_{\text{KHCO}_3} - \text{broj grama izmerene supstancije KHCO}_3,$$

$$M_{\text{KHCO}_3} - \text{molarna masa KHCO}_3,$$

$$V - \text{zapremina u kojoj je rastvorena izmerena količina supstancije u dm}^3.$$

Ovo odstupanje stvarne koncentracije od željene 0,1 mol/dm³ može da se izrazi i na drugi način, pomoću tzv. *faktora*, što se često javlja u praksi i u literaturi. Faktor koncen-

tracije je odnos stvarne i približne koncentracije. Izražava se obično sa četiri decimale. U navedenom primeru to je:

$$F = \frac{0,1011}{0,1000} = 1,0110,$$

što znači da je koncentracija napravljenog rastvora 0,0110 puta veća od željene, a to se uostalom vidi i iz vrednosti stvarne koncentracije. Za primarni standardni rastvor faktor može i jednostavnije da se izračuna iz odnosa izmerene mase i one željene koju je trebalo izmeriti. U ovom primeru je to:

$$F = \frac{2,5304}{2,5027} = 1,0110.$$

Pripremanje sekundarnog standardnog rastvora hloridne kiseline (HCl) koncentracije 0,1 mol/dm³

Razblaženi rastvor hloridne kiseline se priprema od koncentrovanog rastvora ove kiseline. Kako je koncentrovana hloridna kiselina lako isparljiva, to se obično ne odmerava masa, već je mnogo jednostavnije da se određena zapremina izmeri menzutom. Za preračunavanje mase HCl u odgovarajuću zapreminu koncentrovane hloridne kiseline potrebno je znati sadržaj kiseline, odnosno udeo mase i gustinu. Ako nije data na boci u kojoj se nalazi kiselina, gustina se određuje areometrom, a u tablicama se nalazi vrednost procentne koncentracije koja odgovara određenoj gustini (tabela je data u prilogu).

P r i m e r. Pripremi se 1 dm³ rastvora hloridne kiseline koncentracije 0,1 mol/dm³. Rastvor od 1 dm³ HCl koncentracije 0,1 mol/dm³ sadrži 0,1 mol, odnosno 3,65 g jer je molarna masa hloridne kiseline 36,461.

Izmerena gustina koncentrovane kiseline je 1,18 g/cm³. Njoj odgovara udeo mase od 35,4%. To znači:

$$\begin{array}{r} \text{u } 100 \text{ g koncentrovane kiseline nalazi se } 35,4 \text{ g HCl} \\ \text{u } x \text{ g „ „ „ } 3,65 \text{ g „} \\ \hline x = \frac{3,65}{35,4} \cdot 100 = 10,31 \text{ g } 35,4\% \text{ -ne HCl.} \end{array}$$

Pošto je izmerena gustina kiseline 1,18 g/cm³,

$$\begin{array}{r} 1 \text{ cm}^3 \text{ ima masu } 1,18 \text{ g} \\ x \text{ „ „ } 10,31 \text{ g} \\ \hline x = \frac{10,31}{1,18} = 8,7373 \text{ cm}^3, \end{array}$$

tj. 8,74 cm³ koncentrovane hloridne kiseline sadrži 3,65 g HCl.

Za pripremanje približne koncentracije 0,1 mol/dm³ rastvora hloridne kiseline potrebno je uzeti menzutom oko 9 cm³ koncentrovane HCl, pa razblažiti vodom od 1 dm³ u reagens-boci sa brušenim zapušačem. Ovako napravljen rastvor ima postojanu koncentraciju i može dugo da se čuva.

Standardizacija rastvora HCl. – Pripremljenom rastvoru HCl od približno $0,1 \text{ mol/dm}^3$ treba eksperimentalno odrediti stvarnu koncentraciju. Taj postupak se naziva **standardizacija**. Za standardizaciju rastvora HCl koristi se već pripremljeni primarni standardni rastvor KHCO_3 , čija je $c = 0,1011 \text{ mol/dm}^3$. Reakcija se izvodi prema jednačini:



Iz jednačine (1) se vidi da su proizvodi reakcije KCl (koji ne hidrolizuje) i slaba karbonatna kiselina (H_2CO_3) zbog koje rastvor u završnoj tački titracije reaguje kiselo, $\text{pH} < 7$, te se kao indikator upotrebljava metiloranž.

Postupak. Pripremljeni rastvor HCl sipa se u čistu, prethodno ovim rastvorom 2–3 puta ispranu biretu. Proveriti da u slavini nema vazduha i podesiti nivo rastvora u bireti na nulu.

U erlenmajer od 300 cm^3 preneti pipetom $25,00 \text{ cm}^3$ primarnog standardnog rastvora KHCO_3 . Pipetu prethodno sprati 2–3 puta malom količinom istog rastvora i dodati od 1 do 2 kapi indikatora metiloranža. Rastvor je obojen žuto. Ispod erlenmajera postaviti belu hartiju da bi mogla lakše da se prati promena boje indikatora.

Sada početi titraciju. Uz stalno mešanje dodati rastvor HCl iz birete, prvo nešto brže, a pred kraj polako, u kapima. U trenutku kada rastvor indikatora promeni boju iz žute u narandžastu prekinuti dodavanje HCl, jer je reakcija završena, postignuta je završna tačka titracije. Utrošenu zapreminu iz birete pročitati sa tačnošću stotog dela kubnog centimetra i zabeležiti u dnevnik. Na isti način titraciju ponoviti još nekoliko puta dok se ne dobiju tri vrednosti koje se međusobno ne razlikuju više od $0,10 \text{ cm}^3$. Od ovih titracija izračunava se srednja vrednost utroška kiseline.

Posle svake titracije erlenmajer treba nekoliko puta oprati običnom vodom, a zatim isprati 2–3 puta destilovanom vodom. Važno je naglasiti da erlenmajer ne sme da se ispira titrovanim rastvorom – u ovom slučaju rastvorom HCl.

Izračunavanje koncentracije HCl. – Kao što je poznato, kada supstancije reaguju u molском odnosu 1 : 1, što je slučaj sa KHCO_3 i HCl a vidi se iz jednačine (1), u završnoj tački je utrošen isti broj molova oba rastvora. Iz toga proizlazi (vidi i str. 65–69):

$$V_{\text{KHCO}_3} \cdot c_{\text{KHCO}_3} = V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}},$$

odnosno

$$c_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{KHCO}_3} \cdot c_{\text{KHCO}_3}}{V_{\text{HCl}}}$$

P r i m e r. Na $25,00 \text{ cm}^3$ rastvora KHCO_3 utrošeno je:

I titracija	$25,78 \text{ cm}^3$ rastvora HCl
II titracija	$25,45 \text{ cm}^3$ rastvora HCl
III titracija	$25,40 \text{ cm}^3$ rastvora HCl
IV titracija	$25,47 \text{ cm}^3$ rastvora HCl.

Pošto se prva titracija razlikuje više od $0,10 \text{ cm}^3$ od ostalih, ona se ne uzima u obzir. Srednja vrednost ostale tri je:

$$\frac{25,45 + 25,40 + 25,47}{3} = 25,44 \text{ cm}^3.$$

Srednja vrednost $25,44 \text{ cm}^3$ se smatra najtačnijom vrednošću za zapreminu HCl koja je potrebna da se neutrališe $25,00 \text{ cm}^3 \text{ KHCO}_3$, pa je:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{25,00 \cdot 0,1011}{25,44} = 0,09935 \text{ mol/dm}^3.$$

Koncentracija sekundarnog standardnog rastvora HCl je $0,09935 \text{ mol/dm}^3$, što znači da je rastvor nešto razblaženiji od $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

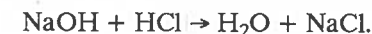
Sekundarni standardni rastvor može da se standardizuje i na drugi način. Za svaku titraciju posebno se odmeri oko $0,25 \text{ g KHCO}_3$ sa tačnošću od $0,0001 \text{ g}$. Izmerena supstancija se kvantitativno prenese u erlenmajer, rastvori u približno 25 cm^3 vode, pa na opisani način titrira. Za svaku probu posebno se izračunava c_{HCl} na osnovu izmerene količine KHCO_3 , a za konačnu vrednost se uzima srednja vrednost od najmanje tri titracije koje se ne razlikuju više nego što je dozvoljeno. Ovaj postupak je tačniji, jer ako se pogrešno odmeri jedna proba, ostale su tačne. U prvom postupku ako je merenje pogrešno, biće netačna koncentracija celokupne količine od 250 cm^3 rastvora KHCO_3 i stoga će vrednosti svih titracija biti netačne, čak i ako su same titracije ispravno izvedene. Međutim, ovakav postupak iziskuje mnogo više vremena i veći broj analitičkih vaga.

Pripremanje sekundarnog standardnog rastvora natrijum-hidroksida (NaOH) koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$

Za 1 dm^3 rastvora NaOH koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$ potrebno je 4 g NaOH (odnosno $0,1 \text{ mol}$, jer je $M_{\text{NaOH}} = 40$). Kako natrijum-hidroksid ne zadovoljava uslove ishodne supstancije jer privlači CO_2 i vlagu iz vazduha, pa delimično prelazi u Na_2CO_3 , to se rastvor priprema indirektno, približne koncentracije $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

Na tehničkoj vagi se izmeri 4 g NaOH i rastvori destilovanom vodom do 1 dm^3 . Bocu u kojoj se čuva ovakav rastvor treba zatvoriti gumenim zapušačem, jer brušeni zapušač može da se zapeče usled stvaranja natrijum-karbonata.

Standardizacija rastvora. Natrijum-hidroksid može da se standardizuje ishodnom supstancijom, oksalnom kiselinom ili kalijum-biftalatom – što je najispravnije – a može i standardnim rastvorom HCl, što je jednostavnije ako je rastvor kiseline već napravljen. Rastvor NaOH pomoću standardnog rastvora HCl standardizuje se prema jednačini:



Kod završene tačke titracije nastaje so NaCl koja ne hidrolizuje, $\text{pH} = 7$, pa mogu da se koriste indikator metiloranž i fenolfalein.

Postupak. U bireti je rastvor HCl. U erlenmajer se prenese pipetom $25,00 \text{ cm}^3$ rastvora NaOH, približno $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Doda se 1–2 kapi metiloranža i titrira rastvorom HCl poznate koncentracije iz birete, do promene boje rastvora indikatora iz žute u oranž. Titracija se ponavlja nekoliko puta. Izračunavanje koncentracije je prema objašnjenju na strani 66–69:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

6.4.2.2. ODREĐIVANJE NATRIJUM-HIDROKSIDA

Za acidimetrijsko određivanje natrijum-hidroksida (NaOH) upotrebljava se standardni rastvor hloridne kiseline. Titracija se vrši prema jednačini:



Kod završne tačke je $\text{pH} = 7$, a od indikatora se koriste metiloranž ili fenolftalein.

Postupak. Rastvor NaOH koji se određuje dopuni se destilovanom vodom u mernom balonu od 250 cm^3 tačno do oznake. Balon se zatvori i dobro promućka. Pipetom se prenese $25,00 \text{ cm}^3$ toga rastvora u erlenmajer od 300 cm^3 i doda 1 – 2 kapi metiloranža. Rastvor je žute boje. Iz birete se dodaje standardni rastvor HCl do promene žute boje rastvora u narandžastu, što označava završnu tačku. Titracija se ponavlja nekoliko puta i nađena srednja vrednost utrošene zapremine je V_{HCl} .

Iz utrošenih zapremina oba rastvora i poznate koncentracije HCl može da se izračuna sadržaj NaOH, tj. broj grama u 250 cm^3 rastvora.

P r i m e r. Za titraciju $25,00 \text{ cm}^3$ rastvora NaOH utrošeno je $V_{\text{HCl}} = 23,45 \text{ cm}^3$ koncentracije $0,09923 \text{ mol/dm}^3$. Ukupan broj utrošenih molova HCl je:

$$\frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{23,45 \cdot 0,09923}{1000} = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ mola HCl}.$$

Iz jednačine se vidi da jedan mol HCl reaguje sa jednim molom NaOH, tj. u stehiometrijskom odnosu 1 : 1. Zbog toga je broj utrošenih molova NaOH takođe $2,33 \cdot 10^{-3}$. To znači da je u $25,00 \text{ cm}^3$ rastvora NaOH, uzetih za titraciju, bio isti broj $2,33 \cdot 10^{-3}$ molova.

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ mol} & \text{NaOH ima masu } 40 \text{ g} & (M_{\text{NaOH}} = 40) \\ 2,33 \cdot 10^{-3} & \text{„ „ „} & x \end{array}$$

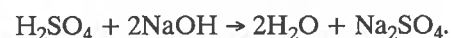
$$x = 2,33 \cdot 10^{-3} \cdot 40 = 93,2 \cdot 10^{-3} \text{ g u } 25,00 \text{ cm}^3.$$

U celokupnoj količini od 250 cm^3 biće deset puta više NaOH ili, tj. $0,932 \text{ g}$, broj grama NaOH u celokupnoj zapremini od 250 cm^3 biće:

$$\frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}}{1000} \cdot 40 \cdot 10 \dots$$

6.4.2.3. ODREĐIVANJE SULFATNE KISELINE

Sulfatna kiselina se volumetrijski određuje alkalimetrijskom metodom. Kao standardni rastvor koristi se rastvor natrijum-hidroksida čija je koncentracija poznata. Titracija se izvodi prema jednačini:



Kao što se vidi iz jednačine, nastala so Na_2SO_4 ne hidrolizuje, pa je kod završne tačke $\text{pH} = 7$ i može da se upotrebi indikator ili metiloranž ili fenolftalein.

Postupak. Merni balon od 250 cm^3 koji sadrži rastvor sulfatne kiseline dopuni se destilovanom vodom do oznake, zatvori i dobro promućka. Od toga rastvora pipetom se prenese $25,00 \text{ cm}^3$ u erlenmajer od 300 cm^3 , doda 1 – 3 kapi indikatora metiloranža. Ra-

stvor je crvene boje. U bireti se nalazi standardni rastvor NaOH koji se dodaje rastvoru kiseline u erlenmajeru sve dok crvena boja ne pređe u narandžastu. Pojava narandžaste boje označava kraj titracije. Titracija se ponavlja nekoliko puta, pa se izračuna srednja vrednost zapremine standardnog rastvora utrošenog za neutralizaciju.

Izračunavanje. Za neutralizaciju $25,00 \text{ cm}^3$ rastvora H_2SO_4 utrošeno je:

$$\frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1000} \text{ molova NaOH}.$$

P r i m e r. Ako je srednja vrednost zapremine utrošenog rastvora NaOH $24,50 \text{ cm}^3$, a koncentracija rastvora $0,1123 \text{ mol/dm}^3$, broj utrošenih molova NaOH je:

$$\frac{0,1123 \cdot 24,50}{1000} = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ mola}.$$

Kako sulfatna kiselina i natrijum-hidroksid reaguju u molskom odnosu 1 : 2, što se vidi iz jednačine (1), znači da je pri završnoj tački izreagovalo dva puta više molova NaOH nego H_2SO_4 .

Sledi da je broj utrošenih molova sulfatne kiseline dva puta manji:

$$\frac{2,75 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,375 \cdot 10^{-3} \text{ mola}.$$

Molarna masa je 98 g ($M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98$), pa je količina H_2SO_4 u uzorku od $25,00 \text{ cm}^3$:

$$1,375 \cdot 10^{-3} \cdot 98 = 0,1347 \text{ g}.$$

U celokupnom uzorku od 250 cm^3 količina H_2SO_4 je deset puta veća, tj. $1,347 \text{ g}$.

6.4.2.4. ODREĐIVANJE SIRČETNE KISELINE

Za određivanje sirčetine kiseline alkalimetrijskom metodom upotrebljava se standardni rastvor NaOH, tako da reakcija teče po jednačini:



Iz jednačine se vidi da je reakcija povratna. Nastala so u vodenom rastvoru hidrolizuje i rastvor reaguje alkalno. Kod završne tačke je $\text{pH} > 7$, zbog toga se kao indikator upotrebljava fenolftalein. Njegov interval promene boje je od 8,2 do 10.

Postupak. Rastvor sirčetine kiseline u mernom balonu od 250 cm^3 razblaži se do oznake i promućka. Od tog rastvora pipetom preneti $25,00 \text{ cm}^3$ u erlenmajer, dodati 2 – 3 kapi indikatora fenolftaleina. Rastvor je bezbojan. Iz birete dodavati standardni rastvor NaOH dok se rastvor u erlenmajeru oboji bledoružičasto. Pojava ružičaste boje označava kraj reakcije. Titraciju ponoviti nekoliko puta, pa izračunati srednju vrednost utrošenih zapremina baze.

Izračunavanje. Broj grama sirčetine kiseline u 250 cm^3 rastvora za analizu može da se izračuna prema obrascu:

$$\frac{V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}}{1000} \cdot 60 \cdot 10 = \text{grama CH}_3\text{COOH}.$$

(Videti i strane od 66 – 69 Udžbenika.)

PITANJA

1. Šta je osnova volumetrijske metode neutralizacije?
2. Koje su ishodne supstancije u acidimetriji?
3. Zašto HCl ne može da se koristi kao ishodna supstancija?
4. Kako se priprema rastvor HCl koncentracije 0,1 mol/dm³?
5. Kako se priprema rastvor NaOH?
6. Zašto se od NaOH ne priprema primaran standardni rastvor?
7. Kako se konstruišu i šta predstavljaju krive neutralizacije?
8. Koji indikatori se koriste u metodi neutralizacije?
9. Od čega zavisi izbor indikatora?
10. Zašto ne može da se titruje slaba baza slabom kiselinom?
11. Uz koji indikator se određuje NaOH?
12. Uz koji indikator se standardizuje rastvor HCl?
13. Koji indikator se koristi za određivanje CH₃COOH? Zašto?
14. Koje merne sudove treba isprati rastvorom kojim se radi?

6.4.3. METODA PRECIPITACIJE

6.4.3.1. PRIPREMANJE STANDARDNIH RASTVORA U ARGENTOMETRIJI

Taložna metoda u kojoj se srebro-nitratom stvaraju teško rastvorna jedinjenja naziva se argentometrija.

Pripremanje primarnog standardnog rastvora natrijum-hlorida (NaCl) koncentracije 0,1 mol/dm³

Hemijski čist natrijum-hlorid (NaCl) suši se 2 časa na temperaturi od 110°C, pa se hladi u eksikatoru i meri. Za pripremanje 250 cm³ rastvora NaCl koncentracije 0,1 mol/dm³ potrebno je da se odmeri 0,025 mola, odnosno:

$$0,025 \cdot 58,442 = 1,4611 \text{ g.} \quad (M_{\text{NaCl}} = 58,442)$$

Količina NaCl, približna izračunatoj, meri se analitičkom vagom sa tačnošću od 0,1 mg, rastvori destilovanom vodom i u mernom balonu od 250 cm³ dopuni do oznake, zatvori i dobro promućka.

Ako se izmerena količina natrijum-hlorida nešto razlikuje od izračunate, ni koncentracija rastvora neće biti 0,1 mol/dm³. Stvarna koncentracija rastvora se dobija ako se izračuna koliko grama rastvorenog NaCl se nalazi u 1 dm³, pa se ta količina preračuna u molove. Za izračunavanje stvarne koncentracije može da posluži obrazac:

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} \cdot V}, \quad \text{gde su: } m_{\text{NaCl}} - \text{broj grama izmerenog NaCl,}$$

$$M_{\text{NaCl}} - \text{molarna masa NaCl,}$$

$$V - \text{zapremina u kojoj je rastvorena}$$

$$\text{izmerena količina NaCl, u dm}^3.$$

Primer. Ako je izmerena količina NaCl 1,4751 g, zapremina u kojoj je rastvorena ova količina $V = 250 \text{ cm}^3 = 0,25 \text{ dm}^3$, a $M = 58,442$, koncentracija će biti:

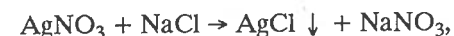
$$c_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}} \cdot V} = \frac{1,4751}{58,442 \cdot 0,25} = 0,1010 \text{ mol/dm}^3.$$

Pripremanje sekundarnog standardnog rastvora srebro-nitrata (AgNO₃) koncentracije 0,1 mol/dm³

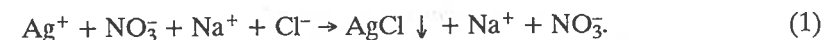
Za 500 cm³ rastvora AgNO₃ koncentracije 0,1 mol/dm³ odmeri se tehničkom vagom 0,05 mola, odnosno $0,05 \cdot 169,87 = 8,5 \text{ g AgNO}_3$ ($M_{\text{AgNO}_3} = 169,87$). Ovo se rastvori u 500 cm³ destilovane vode. Pripremljeni rastvor se čuva u tamnoj reagens-boci zatvorenoj brušenim zapušačem, zaštićen od delovanja svetlosti.

Standardizacija rastvora AgNO₃ titracijom po Moru

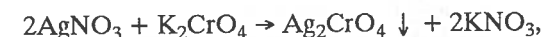
Rastvor srebro-nitrata približne koncentracije standardizuje se primarnim rastvorom natrijum-hlorida prema jednačini:



odnosno:



Kao indikator po M o r o v o j metodi služi rastvor kalijum-hromata (K₂CrO₄). Reakcija se odigrava prema jednačini:



ili:



Izdvojeni srebro-hromat (Ag₂CrO₃) jeste talog mrkocrvene boje.

Postupak. Pipetom se prenese 25,00 cm³ primarnog standardnog rastvora NaCl u erlenmajer i doda menzutom 1 cm³ 5%-nog rastvora indikatora kalijum-hromata. Rastvor je bleđožute boje. Iz birete se dodaje pripremljen rastvor srebro-nitrata. Treba naglasiti da je u toku titracije potrebno da se rastvor u erlenmajeru snažno meša. Reakcija je završena kada se kao limun žuta suspenzija oboji bledoružičasto. Titraciju ponoviti nekoliko puta i izračunati srednju vrednost utrošene zapremine AgNO₃.

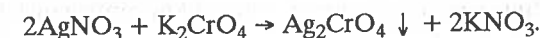
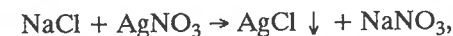
Izračunavanje koncentracije AgNO₃ se izvodi na osnovu molskog odnosa reagujućih supstancija 1 : 1 – jednačina (1) – prema obrascu:

$$c_{\text{AgNO}_3} = \frac{V_{\text{NaCl}} \cdot c_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}},$$

gde je V_{AgNO_3} srednja vrednost utrošene zapremine AgNO₃ za titraciju, a V_{NaCl} i c_{NaCl} su zapremina, odnosno koncentracija natrijum-hlorida.

6.4.3.2. ODREĐIVANJE NATRIJUM-HLORIDA PO MORU

M o r o v a metoda se sastoji u određivanju hlorida titracijom standardnim rastvorom srebro-nitrata uz indikator kalijum-hromat u neutralnoj ili slabo baznoj sredini, prema već poznatim jednačinama:



Postupak. Rastvor uzorka natrijum-hlorida u mernom balonu od 250 cm³ dopuni se destilovanom vodom do oznake, zatvori i dobro promućka. Pipetom se prenese 25,00 cm³ ovog rastvora u erlenmajer od 300 cm³ i doda se 1 cm³ 5%-nog rastvora kalijum-hromata.

Rastvor je žute boje. Iz birete se dodaje standardni rastvor AgNO_3 u kapima uz neprekidno mešanje, sve dok prva kap AgNO_3 u višku ne promeni boju od limunžute do trajno crvenkaste. Titraciju ponoviti nekoliko puta, pa izračunati srednju vrednost utrošene zapremine AgNO_3 .

Izračunavanje. Molski odnos AgNO_3 i NaCl je pri ovoj reakciji 1 : 1, kao što se vidi iz jednačine, te se broj grama NaCl u 250 cm^3 ispitivanog rastvora može izračunati na sledeći način:

$$\frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot c_{\text{AgNO}_3}}{1000} \cdot 58,442 \cdot 10.$$

PITANJA

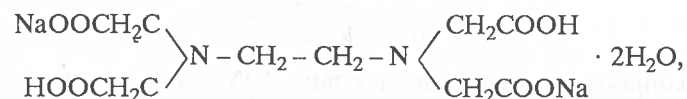
1. U čemu je suština argentometrijske metode?
2. Šta su standardni rastvori u argentometriji?
3. Kako se priprema primarni standardni rastvor?
4. Kako se priprema standardni rastvor AgNO_3 ?
5. U čemu se sastoji Morova metoda?
6. Kakav treba da bude pH rastvora pri titraciji po Moru?
7. Kako reaguje indikator sa standardnim rastvorom AgNO_3 ?
8. Šta se određuje argentometrijskom metodom?
9. Šta se dešava dodatkom AgNO_3 u jako alkalni rastvor?
10. Kako se vidi kada je postignuta završna tačka titracije u metodi argentometrije?

6.4.4. METODA KOMPLEKSOMETRIJE

Kompleksometrijska metoda volumetrije se zasniva na stvaranju stabilnih kompleksa između metalnih jonova i kompleksona.

6.4.4.1. PRIPREMANJE STANDARDNIH RASTVORA U KOMPLEKSOMETRIJI

Kao standardni rastvor u kompleksometriji najčešće se koristi kompleks III (dinatrijumova so $\text{EDIT} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), čija je formula:



a skraćeno može da se predstavi kao $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Molarna masa je 372,25.

Kompleks III može da se dobije u potpuno čistom stanju i kao takav ispunjava uslove ishodne supstancije. Standardni rastvor može da se pripremi direktno, odmeravanjem određene količine supstancije sa tačnošću 0,1 mg i rastvaranjem u mernom balonu do tačno određene zapremine.

Pripremanje standardnog rastvora kompleksona III koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$

Hemijski čista supstancija se suši na 80°C do konstantne mase, hladi u eksikatoru i meri. Za pripremanje 500 cm^3 rastvora koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$ potrebno je da se odmeri 0,005 mola kompleksona III, što iznosi $0,005 \cdot 372,25 = 1,8613 \text{ g}$.

Izračunata količina se izmeri analitičkom vagom, rastvori destilovanom vodom i u mernom balonu od 500 cm^3 dopuni do oznake, zatvori i dobro promućka. Rastvor je stabilan ako se ispravno čuva u boci od kvalitetnog stakla.

Ako analitičkom vagom nije odmereno tačno 1,8613 g, koncentracija napravljenog rastvora neće biti $0,01 \text{ mol/dm}^3$, već može da se izračuna prema obrascu:

$$c_{\text{komplekson III}} = \frac{m_{\text{komplekson III}}}{M_{\text{komplekson III}} \cdot V}, \quad \text{gde su: } m - \text{broj grama izmerenog kompleksona III,}$$

M – molarna masa,

V – zapremina u kojoj je rastvorena izmerena količina kompleksona III, u kubnim decimetrima.

6.4.4.2. ODREĐIVANJE BIZMUTA

Kompleksometrijskom metodom bizmut se određuje direktnom titracijom pomoću kompleksona III, prema jednačini:



Za određivanje bizmута kao indikator se upotrebljava pirokatehinviollet sa kojim bizmut gradi stabilan kompleks plave boje pri pH od 2 do 6. Boja vodenog rastvora samog indikatora pri pH od 2 do 6 je jasno žuta, dok je pri pH ispod 2 ljubičasta, za pH od 7 do 10 ponovo ljubičasta, a za pH veću od 10 plava.

Postupak. Rastvor soli bizmута razblaži se u mernom balonu od 250 cm^3 destilovanom vodom do oznake, zatvori se balon i dobro promućka. Preneti pipetom $25,00 \text{ cm}^3$ ovog rastvora u erlenmajer od 300 cm^3 , dodati 2 – 3 kapi indikatora i razblažiti rastvor sa oko 50 cm^3 destilovane vode. Rastvor je plave boje usled nagrađenog kompleksa bizmut-pirokatehinviolleta. Ovom rastvoru se dodaje standardni rastvor kompleksona III iz birete sve dok plava boja ne pređe u jasno žutu. Pojava žute boje označava kraj reakcije, jer je sav bizmut sada vezan u kompleks sa kompleksonom III, kako onaj slobodan iz rastvora, tako i onaj koji je bio vezan u kompleksu sa indikatorom. Time je oslobođen indikator, koji je žute boje ako je pH rastvora od 2 do 6. U slučaju da se u toku titracije pojavi ljubičasta boja, treba dodati nekoliko kapi amonijum-hidroksida do ponovne pojave plave boje. Titracija se ponavlja nekoliko puta i izračunava se srednja vrednost zapremine utrošenog kompleksona III.

Izračunavanje. Bizmut sa kompleksonom III uvek reaguje u molskom odnosu 1 : 1. Na osnovu toga se broj grama bizmута u 250 cm^3 rastvora uzorka izračunava na sledeći način:

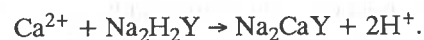
$$\frac{V_{k \text{ III}} \cdot c_{k \text{ III}}}{1000} \cdot 208,98 \cdot 10, \quad (M_{\text{Bi}} = 208,98).$$

gde su $V_{k \text{ III}}$ i $c_{k \text{ III}}$ zapremina, odnosno koncentracija rastvora kompleksona III.

6.4.4.3. ODREĐIVANJE KALCIJUMA

Kalcijum može kompleksometrijski da se odredi na više načina uz upotrebu različitih indikatora. Jedan od načina je direktna titracija uz indikator mureksid. Kalcijum sa mureksidom daje kompleks crvene boje, dok je boja vodenog rastvora samog indikatora plavo-ljubičasta.

Direktnom titracijom kalcijum se određuje pomoću kompleksona III u jako alkalnom rastvoru čija je vrednost pH od 11 do 13, prema hemijskoj jednačini:



Postupak. Rastvor uzorka kalcijumove soli se razblaži u mernom balonu od 250 cm³ destilovanom vodom do oznake, zatvori i dobro promućka. Pipetom se prenese 25,00 cm³ rastvora u erlenmajer od 300 cm³, razblaži sa 50 – 100 cm³ destilovane vode, doda menzutom 2 – 3 cm³ rastvora NaOH koncentracije 2 mol/dm³ i oko 0,2 g (vrhom kašičice) čvrstog indikatora mureksida. Rastvor je crvene boje. Iz birete se dodaje standardni rastvor kompleksona III koncentracije 0,01 mol/dm³ sve dok crvena boja ne pređe u plavoljubičastu. Tada je reakcija završena. Sav kalcijum je vezan u kompleksonat, a oslobođen je indikator koji je plavoljubičaste boje. Postignuta je završna tačka titracije. Titraciju treba ponoviti nekoliko puta i izračunati srednju vrednost utrošene zapremine kompleksona III.

Izračunavanje. Iz jednačine se vidi da kalcijum reaguje sa kompleksonom III u molskom odnosu 1 : 1. Stoga se broj grama kalcijuma u 250 cm³ rastvora uzorka izračunava na sledeći način:

$$\frac{V_{kIII} \cdot c_{kIII}}{1000} \cdot 40,08 \cdot 10, \quad (M_{Ca} = 40,08)$$

gde su V_{kIII} i c_{kIII} zapremina, odnosno koncentracija rastvora kompleksona III.

Indikator mureksid priprema se kao 1%-ni homogeni čvrsti rastvor u natrijum-hloridu.

PITANJA

1. Na čemu se zasniva kompleksometrijska metoda?
2. Koji kompleksi se koriste za volumetrijska određivanja?
3. Šta su kompleksoni?
4. Koji se kompleksoni najviše koriste?
5. Šta je po sastavu EDTA?
6. Koji oblik EDTA se koristi za pripremanje standardnog rastvora?
7. Zašto kompleksom II nije pogodan za pripremanje standardnog rastvora?
8. Kako se nazivaju jedinjenja metala sa kompleksonima? Kakve su strukture?
9. U kom stehiometrijskom odnosu reaguju kompleksoni sa jonima metala različitih valenci?
10. Šta su metalni indikatori?
11. Koje uslove treba da ispunjavaju metalni indikatori?
12. Zašto se rastvoru metalnog jona pre titracije dodaje pufer?
13. Na koji sve način može da se izvodi titracija u kompleksometriji?
14. U čemu je suština direktne titracije?
15. Kako se priprema standardni rastvor kompleksona III?
16. Šta može da se koristi kao ishodna supstanca u kompleksometriji?
17. Kako se kompleksometrijski određuje bizmut?
18. Kako se kompleksometrijski određuje kalcijum?

6.4.5. METODA OKSIDOREDUKCIJE

Volumetrijska metoda oksidoredukcije se zasniva na razmeni elektrona između ispitivane supstance i standardnog rastvora.

6.4.5.1. PRIPREMANJE STANDARDNIH RASTVORA U PERMANGANOMETRIJI

Standardni rastvor u permanganometrijskoj metodi je kalijum-permanganat (KMnO₄), a kao ishodne supstance mogu da se upotrebe oksalna kiselina ili njene soli.

Pripremanje primarnog standardnog rastvora natrijum-oksalata (Na₂C₂O₄) koncentracije 0,05 mol/dm³

Natrijum-oksalat ispunjava sve uslove ishodne supstance. Hemijski čist Na₂C₂O₄ suši se oko dva časa na temperaturi od 105 do 110°C, hladi u eksikatoru i meri.

Za pripremanje 250 cm³ rastvora koncentracije 0,05 mol/dm³ potrebno je odmeriti 0,0125 mola Na₂C₂O₄, što je 0,0125 · 134 = 1,6760 g ($M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 134,00$). Na analitičkoj vagi se izmeri količina približna ovoj, sa tačnošću od 0,1 mg. Izmerenu količinu rastvoriti destilovanom vodom i u mernom balonu od 250 cm³ razblažiti do oznake, zatvoriti i dobro promućkati. Stvarna koncentracija ovog rastvora može se izračunati po obrascu:

$$c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V}, \quad \text{gde su: } m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} - \text{broj grama izmerenog Na}_2\text{C}_2\text{O}_4,$$

$$M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} - \text{molarna masa Na}_2\text{C}_2\text{O}_4,$$

$$V - \text{zapremina u kojoj je rastvorena izmerena zapremina Na}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{ u kubnim decimetrima.}$$

Ukoliko se izmeri tačno izračunata količina natrijum-oksalata od 1,6750 g, i koncentracija napravljenog rastvora biće tačno 0,0500 mol/dm³.

Pripremanje rastvora kalijum-permanganata (KMnO₄) koncentracije 0,02 mol/dm³

Kalijum-permanganat (KMnO₄) ne može da se koristi kao primarna supstanca iz više razloga. Čak i hemijski čist KMnO₄ uvek sadrži tragove MnO₂, koji deluje katalitički na razlaganje KMnO₄. Sveže napravljen rastvor KMnO₄ nije stabilan. Stajanjem se koncentracija rastvora smanjuje, naročito u početku, usled katalitičkog delovanja MnO₂, kao i zbog delovanja redukcionih supstancija koje može da sadrži destilovana voda (H₂S, NH₃ i druge), zbog prašine i drugih organskih nečistoća. Iz navedenih razloga priprema se sekundarni standardni rastvor.

Za pripremanje 500 cm³ rastvora koncentracije 0,02 mol/dm³ potrebno je 0,01 mol KMnO₄, odnosno 0,01 · 158 = 1,58 g. ($M_{\text{KMnO}_4} = 158,04$)

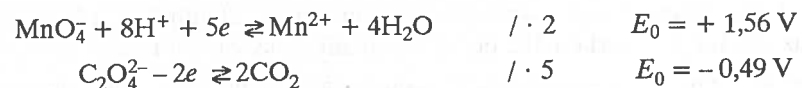
Na tehničkoj vagi izmeri se približno 1,6 g KMnO₄. Izmerena količina se rastvori u 500 cm³ prokuvane, tople destilovane vode i ostavi da stoji od 8 do 10 dana. Za to vreme će se završiti oksidacija eventualno prisutnih redukujućih supstancija, a KMnO₄ će se delimično redukovati do MnO₂.

Ako je potrebno da se rastvor KMnO₄ brzo napravi, reakcija između KMnO₄ i primesa može da se ubrza zagrevanjem. Rastvor se zagreva do ključanja, pa se drži na toj temperaturi od 1 do 2 časa, zatim se u poklopljenom sudu ostavi da stoji u toku noći. Kada se rastvor stabilizuje, istaloženi mrki talog MnO₂ treba cedjenjem da se odstrani iz rastvora. Rastvor ne sme da se cedi kroz filtrir-papir (jer je i to organska materija – celuloza), već se cedi kroz neorganske filtre, guč ili levak na koji se stavi staklena vuna. Ova-

kav rastvor se čuva u tamnoj boci, zatvorenoj brušenim zapušačem. Na taj način je rastvor zaštićen od uticaja svetlosti i svih nečistoća. Preporučljivo je da se koncentracija rastvora povremeno proverava.

Standardizacija rastvora kalijum-permanganata (KMnO₄)

Napravljeni rastvor KMnO₄ se titruje primarnim standardnim rastvorom natrijum-oksalaata prema hemijskoj jednačini:



Titracija se izvodi u prisustvu sulfatne kiseline. Hloridna kiselina se ne upotrebljava jer je redukciono sredstvo, a nitratna je i sama oksidaciono sredstvo, te se takođe ne može koristiti.

Postupak. U erlenmajer se otpipetira 25,00 cm³ primarnog standardnog rastvora natrijum-oksalaata, menzurom doda 20 cm³ 1 mol/dm³ rastvora H₂SO₄, razblaži sa oko 100 cm³ destilovane vode, pa rastvor zagreje na temperaturu od 70 do 80°C. Ovako toplom rastvoru se iz birete dodaje pripremljen rastvor KMnO₄. U početku se rastvor KMnO₄ sporo obezbojava, zbog čega uvek treba sačekati da se boja izgubi pa tek onda dodavati nove kapi KMnO₄. U toku titracije nagrađeni jon Mn(II) deluje katalitički i ubrzava reakciju, pa boja rastvora brže nestaje. Završna tačka titracije se postiže kada prva kap KMnO₄, dodata u višku, oboji rastvor ružičastom bojom koja je postojana oko jedan minut. U permanganometriji, pri čitanju zapremine utrošenog rastvora KMnO₄, na bireti treba da se gleda gornja površina meniska. Pošto je rastvor obojen, donja tačka meniska se teško uočava.

Pri titraciji kalijum-permanganatom nije potreban poseban indikator, jer završnu tačku titracije pokazuje sam KMnO₄. Rastvor KMnO₄ je obojen crvenoljubičasto. Redukujući se, on prelazi u bezbojan Mn(II)jon. Sve dok u rastvoru ima redukjućeg sredstva – Na₂C₂O₄, rastvor se obezbojava. Kada je sva količina redukcionog sredstva oksidisana, prva kap KMnO₄ u višku ostaje nepromenjena i boji rastvor ružičasto.

Izračunavanje. Stvarna koncentracija napravljenog rastvora KMnO₄ može da se izračuna na sledeći način.

Do završne tačke titracije reagovalo je $\frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{KMnO}_4}}{1000}$ molova KMnO₄ i $\frac{V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{1000}$ molova Na₂C₂O₄. Pošto KMnO₄ i Na₂C₂O₄ reaguju u molskom odnosu 2 : 5, što se vidi iz jednačine reakcije, to je:

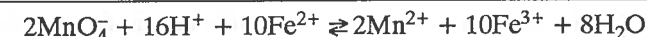
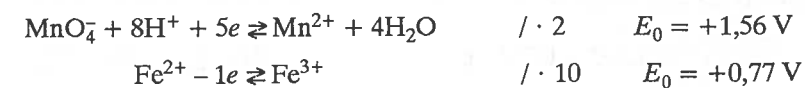
$$\frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{KMnO}_4}}{1000} : \frac{V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{1000} = 2 : 5.$$

Odavde je koncentracija KMnO₄:

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \cdot \frac{V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}}.$$

6.4.5.2. ODREĐIVANJE GVOŽĐA

Permanganometrijsko određivanje sadržaja gvožđa zasniva se na oksidaciji Fe(II)jona kalijum-permanganatom u Fe(III) jon. Ova oksidacija se vrši u kiselom rastvoru, u prisustvu sulfatne kiseline, prema jednačini:



Postupak. Uzorak Fe(II) soli se razblaži destilovanom vodom u mernom balonu od 250 cm³ do oznake, zatvori i dobro promućka. U erlenmajer se otpipetira 25,00 cm³ ispitivanog rastvora Fe(II) soli, menzurom se doda 20 cm³ 10%-ne sulfatne kiseline i razblaži sa oko 50 cm³ destilovane vode. Iz birete se dodaje standardni rastvor KMnO₄ u brzim kapima do pojave bledoružičaste boje.

Izračunavanje. Titracija se izvodi nekoliko puta, a kao V_{KMnO₄} se uzima srednja vrednost utrošenih zapremina KMnO₄ u pojedinim titracijama.

Do završne tačke titracije reagovalo je $\frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{KMnO}_4}}{1000}$ molova KMnO₄ sa 25,00 cm³

rastvora FeSO₄. Iz jednačine se vidi da je molski odnos KMnO₄ i FeSO₄ jednak 2 : 10, tj. 1 : 5. Na osnovu toga, broj molova FeSO₄ u zapremini od 25,00 cm³ (X) dobiće se iz proporcije:

$$\frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{KMnO}_4}}{1000} : X = 1 : 5.$$

Odavde je:

$$X = \frac{5 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{KMnO}_4}}{1000}.$$

U celokupnom uzorku od 250 cm³ biće 10 puta više, tj.:

$$\frac{5 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{KMnO}_4}}{1000} \cdot 10 \text{ molova FeSO}_4.$$

Količina gvožđa u uzorku dobija se množenjem broja molova atomskom masom gvožđa (M = 55,85):

$$\frac{5 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot c_{\text{KMnO}_4}}{1000} \cdot 10 \cdot 55,85 - \text{broj grama gvožđa}.$$

6.4.5.3. PRIPREMANJE STANDARDNIH RASTVORA U JODOMETRIJI I JODIMETRIJI

Kao ishodna supstancija u jodometriji može da se koristi kalijum-bihromat (K₂Cr₂O₇). To je stabilna kristalna supstancija narandžaste boje. U vodi se lako rastvara. Rastvor je postojan i može dugo da se čuva.

Pripremanje primarnog standardnog rastvora kalijum-bihromata ($K_2Cr_2O_7$) koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$

Ako je potrebno, hemijski čist $K_2Cr_2O_7$ se suši na temperaturi od 150 do 200°C oko dva časa, hladi u eksikatoru i meri. Za 250 cm^3 rastvora $K_2Cr_2O_7$ koncentracije $0,01 \text{ mol/dm}^3$ treba odmeriti $0,0025$ mola, odnosno:

$$0,0025 \cdot 294,192 = 0,7355 \text{ g.} \quad (M_{K_2Cr_2O_7} = 294,192)$$

Količina približna izračunatoj odmeri se analitičkom vagom sa tačnošću od $0,1 \text{ mg}$. Supstancija se rastvori u destilovanoj vodi i u mernom balonu od 250 cm^3 dopuni do oznake, zatvori i dobro promućka. Ako nije izmereno tačno $0,7355 \text{ g}$, ni koncentracija napravljenog rastvora neće biti $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Stvarna koncentracija napravljenog rastvora može se izračunati prema obrascu:

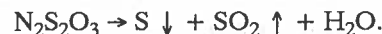
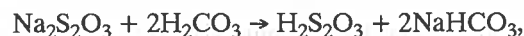
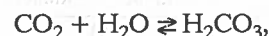
$$c_{K_2Cr_2O_7} = \frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{M_{K_2Cr_2O_7} \cdot V}, \quad \text{gde su: } m_{K_2Cr_2O_7} - \text{broj grama izmerenog } K_2Cr_2O_7,$$

$$M_{K_2Cr_2O_7} - \text{molarna masa } K_2Cr_2O_7,$$

$$V - \text{zapremina u kojoj je rastvorena izmerena količina } K_2Cr_2O_7, \text{ u } \text{dm}^3.$$

Pripremanje sekundarnog standardnog rastvora natrijum-tiosulfata ($Na_2S_2O_3$) koncentracije $0,06 \text{ mol/dm}^3$

Natrijum-tiosulfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) ne ispunjava uslove za ishodnu supstanciju. Vodeni rastvor natrijum-tiosulfata je nepostojan. Razlažu ga kiseonik, ugljen-dioksid (CO_2) i bakterije, što sve može da sadrži destilovana voda. Razlaže se i pod uticajem svetlosti. Pod uticajem CO_2 dolazi do sledeće reakcije:



Izdvojeni elementarni sumpor vidi se kao beličast talog. Voda u kojoj se rastvara natrijum-tiosulfat mora da se prokuva, čime se uklanjaju CO_2 i kiseonik i uništavaju bakterije. Dobro prokuvana voda ostavi se u poklopljenom sudu da se ohladi. Samo takva voda može da se upotrebi za spravljanje rastvora. U toploj vodi natrijum-tiosulfat se razgrađuje.

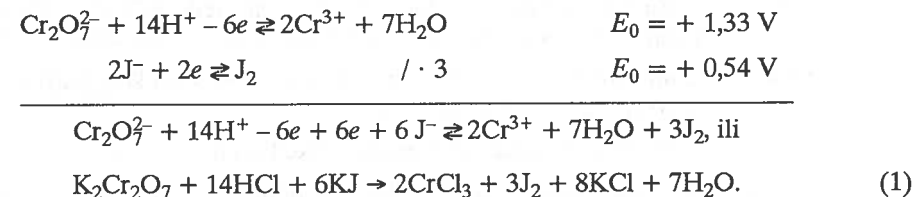
Za 500 cm^3 rastvora koncentracije $0,06 \text{ mol/dm}^3$ treba odmeriti $0,03$ mola natrijum-tiosulfata, odnosno:

$$0,03 \cdot 248,19 = 7,4457 \text{ g } Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O. \quad (M_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 248,19)$$

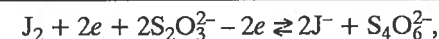
Na tehničkoj vagi se izmeri oko $7,5 \text{ g}$ natrijum-tiosulfata i rastvori u sveže prokuvanoj i ohlađenoj destilovanoj vodi do 500 cm^3 . Rastvor se čuva u zatvorenoj, tamnoj boci sa brušenim zapušačem.

Standardizacija rastvora $Na_2S_2O_3$

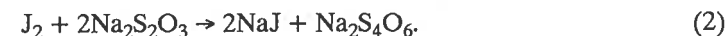
Standardizacija rastvora $Na_2S_2O_3$ se izvodi primarnim standardnim rastvorom kalijum-bihromata, indirektnom titracijom preko oslobođenog joda, prema jednačini:



Izdvojeni jod se određuje titracijom pomoću $Na_2S_2O_3$ prema jednačini:



ili:



Postupak. U erlenmajer od 500 cm^3 otpipetira se $25,00 \text{ cm}^3$ rastvora $K_2Cr_2O_7$ poznate koncentracije, doda se 20 cm^3 10% -nog rastvora KJ i 30 cm^3 2 mol/dm^3 HCl . Rastvor se promeša, sud poklopi sitnim staklom i ostavi da stoji 5 minuta da $K_2Cr_2O_7$ i KJ potpuno reaguju. Pri tome je narandžasta boja rastvora $K_2Cr_2O_7$ prešla u mrku boju oslobođenog I_2 . Sada se doda još 150 cm^3 prokuvane, ohlađene destilovane vode, pa se iz birete dodaje rastvor natrijum-tiosulfata dok mrka boja ne pređe u svetložutu. Tada se menzurom doda $1 - 2 \text{ cm}^3$ skroba, pri čemu rastvor postaje intenzivno plavo obojen. Titracija se produži dok se plava boja ne izgubi i rastvor postane bledozelen (od $CrCl_3$). Postupak treba ponoviti nekoliko puta, pa izračunati srednju vrednost utrošenih zapremina natrijum-tiosulfata, koja predstavlja $V_{Na_2S_2O_3}$.

Izračunavanje. Iz hemijskih jednačina (1) i (2) vidi se da natrijum-tiosulfat i kalijum-bihromat ne reaguju direktno već „preko joda”. Količina oslobođenog joda ekvivalentna je količini $K_2Cr_2O_7$, a oksidisaće takođe ekvivalentnu količinu $Na_2S_2O_3$. Prema tome, koncentracija natrijum-tiosulfata se izračunava iz poznate koncentracije $K_2Cr_2O_7$. Iz jednačina (1) i (2) takođe se vidi da je molski odnos $K_2Cr_2O_7$ i $Na_2S_2O_3$ jednak $1 : 6$. Broj molova $K_2Cr_2O_7$:

$$\frac{V_{K_2Cr_2O_7} \cdot c_{K_2Cr_2O_7}}{1000} \text{ reaguje sa } \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot c_{Na_2S_2O_3}}{1000} \text{ molova } Na_2S_2O_3,$$

pa je u završnoj tački titracije:

$$\frac{V_{K_2Cr_2O_7} \cdot c_{K_2Cr_2O_7}}{1000} \cdot \frac{V_{Na_2Cr_2O_7} \cdot c_{K_2Cr_2O_7}}{1000} = 1 : 6.$$

$$\text{Oдавde je: } c_{Na_2S_2O_3} = \frac{6 V_{K_2Cr_2O_7} \cdot c_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3}}.$$

Pripremanje sekundarnog standardnog rastvora joda (J_2) koncentracije $0,03 \text{ mol/dm}^3$

U jodimetriji se koristi standardni rastvor joda za određivanje redukcionih supstancija. Standardizacija joda može da se izvede primarnom supstancijom As_2O_3 ili sekundarnim rastvorom $Na_2S_2O_3$. Za 500 cm^3 rastvora joda (J_2) koncentracije $0,03 \text{ mol/dm}^3$ treba odmeriti $0,015$ mola joda, odnosno $0,015 \cdot 253,81 = 3,807 \text{ g}$ ($M_{J_2} = 253,81$).

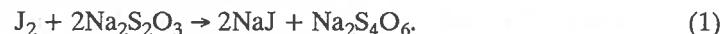
Pošto se jod slabo rastvara u vodi, treba prethodno pripremiti koncentrovan rastvor KJ, u kome se jod lako rastvara prema jednačini:



Viškom kalijum-jodida ova povratna reakcija se pomera u smeru KJ_3 . Na ovaj način se poboljšava rastvorljivost joda i sprečava njegova isparljivost.

Odmeriti 15 g čvrstog KJ, pa ga rastvoriti u 50 cm^3 vode u erlenmajeru. Tehničkom vagom odmeriti $3,8 \text{ g}$ elementarnog joda. Dodati ga u pripremljen rastvor KJ, pa snažno mućkati dok se sav jod ne rastvori. Tek kada se sav jod rastvori, dopuniti destilovanom vodom od 500 cm^3 , pa preneti u tamnu bocu sa staklenim zaptivačem.

Standardizacija približne koncentracije rastvora J_2 $0,03 \text{ mol/dm}^3$ izvodi se standardnim rastvorom natrijum-tiosulfata, prema jednačini:



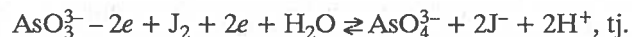
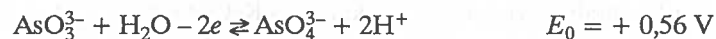
Postupak. U erlenmajer se otpipetira $25,00 \text{ cm}^3$ rastvora joda, pa titrira standardnim rastvorom natrijum-tiosulfata iz birete do pojave bleđožute boje. Tada se doda $1 - 2 \text{ cm}^3$ skroba, pri čemu rastvor poplavi. Titracija se nastavlja sve dok se rastvor ne obezboji. Titraciju ponoviti nekoliko puta, pa izračunati srednju vrednost utrošene zapremine natrijum-tiosulfata ($V_{Na_2S_2O_3}$).

Izračunavanje stvarne koncentracije rastvora joda. Iz jednačine se vidi da jod i natrijum-tiosulfat reaguju u molskom odnosu $1 : 2$. Na osnovu toga je:

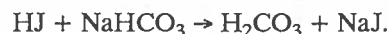
$$c_{J_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot c_{Na_2S_2O_3}}{V_{J_2}}.$$

6.4.5.4. ODREĐIVANJE NATRIJUM-ARSENITA

Jodimetrijsko određivanje natrijum-arsenita (Na_3AsO_3) zasniva se na oksidaciji $As(III)$ elementarnim jodom u $As(V)$ prema jednačini:



Ova reakcija je izrazito povratna, što se zaključuje i iz veoma bliskih vrednosti redoks-potencijala (E_0). U kiselj sredini povećava se redukciona sposobnost jodidnog jona i reakcija pomera u smeru stvaranja arsenita (AsO_3^{3-}). Da bi reakcija tekla kvantitativno u smeru arsenata (AsO_4^{3-}), potrebno je da se iz sistema uklone joni vodonika. To se najbolje postiže dodatkom natrijum-bikarbonata:



Postupak. Rastvor natrijum-arsenita se razblaži destilovanom vodom u mernom balonu od 250 cm^3 do oznake, zatvori i dobro promućka. Pipetom se prenese $25,00 \text{ cm}^3$ ovog rastvora u erlenmajer, menzutom doda 20 cm^3 5% -nog rastvora $NaHCO_3$ i odmah doda $1 - 2 \text{ cm}^3$ skroba.

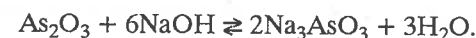
Iz birete se dodaje standardni rastvor joda sve do pojave plave boje. Pojava plave boje označava završnu tačku titracije, jer prva kap joda u višku daje sa skrobom plavo adicijono jedinjenje.

Izračunavanje broja grama natrijum-arsenita u 250 cm^3 rastvora izvodi se na sledeći način.

Iz jednačine se vidi da je odnos molekula Na_3AsO_3 i J_2 $1 : 1$, pa se broj grama Na_3AsO_3 može izračunati iz sledećeg obrasca:

$$\frac{V_{J_2} \cdot c_{J_2}}{1000} \cdot 191,88 \cdot 10. \quad (M_{Na_3AsO_3} = 191,88)$$

Sadržaj As_2O_3 se određuje na isti način kao i natrijum-arsenita, pošto se on rastvaranjem u natrijum-hidroksidu prevodi u natrijum-arsenit:



PITANJA

1. U čemu je suština volumetrijske oksidoredukcijske metode?
2. Šta je redoks-potencijal?
3. Kako se deli oksidometrija?
4. Koji standardni rastvori se koriste u permanganometriji?
5. Zašto kalijum-permanganat ne može da bude ishodna supstancija?
6. Šta je ishodna supstancija u permanganometriji?
7. Kako se priprema rastvor $KMnO_4$?
8. Kakav treba da bude pH rastvora u permanganometriji i zašto?
9. Kako se određuje završna tačka u permanganometriji?
10. Kako se određuje gvožđe volumetrijski, a kako gravimetrijski?
11. Šta je jodo-, a šta jodimetrija?
12. Koje supstancije mogu da se titruju jodom?
13. Koje supstancije se određuju natrijum-tiosulfatom?
14. Zašto od $Na_2S_2O_3$ ne može da se pripremi primarni standardni rastvor?
15. Kako se priprema standardni rastvor $Na_2S_2O_3$?
16. Kako se priprema standardni rastvor joda?
17. Šta je indikator u jodometriji?
18. Kako se određuje završna tačka titracije u jodometriji, a kako u jodimetriji?
19. Zašto se ne priprema primarni standardni rastvor joda?
20. Šta je ishodna supstancija u jodo-, a šta u jodimetriji?
21. Kako se natrijum-arsenit određuje volumetrijskom metodom?
22. Zašto se pri titraciji natrijum-arsenita dodaje natrijum-bikarbonat?

7. Z a d a c i

7.1. ZADACI IZ GRAVIMETRIJE

1. Izračunati gravimetrijski faktor za određivanje sadržaja baritne vode.

Gravimetrijski faktor je odnos molarnih masa tražene i merene supstancije. Baritna voda, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, taloži se kao BaSO_4 . Prema tome, gravimetrijski faktor će biti:

$$F = \frac{\text{Ba(OH)}_2}{\text{BaSO}_4} = \frac{171,34}{233,34} = 0,7343.$$

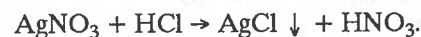
Ovde su $M_{\text{Ba(OH)}_2} = 171,34$ i $M_{\text{BaSO}_4} = 233,34$.

2. Zagrevanjem 6,88 g kristalnog kalcijum-sulfata iznad 300°C on gubi potpuno kristalnu vodu i ostatak ima masu od 5,44 g. Izračunati udeo mase kristalne vode u kristalnom kalcijum-sulfatu.

Masa kristalnog kalcijum-sulfata	6,88 g
masa bezvodnog kalcijum-sulfata	5,44 g
masa kristalne vode	1,44 g

$$\begin{array}{ccccccc} 6,88 \text{ g CaSO}_4 & \text{sadrži} & 1,44 \text{ g H}_2\text{O} & & & & \\ 100 \text{ g} & \text{,,} & \text{,,} & x & \text{,,} & & \\ \hline x = \frac{1,44 \cdot 100}{6,88} = 20,93 \%. \end{array}$$

3. Koliki se udeo mase srebra nalazi u leguri srebra i bakra ako se iz 2 g legure gravimetrijskom analizom dobija $a = 1,3200$ g taloga. Objasniti postupak.



Količina srebra je $x = a \cdot F$, gde je gravimetrijski faktor:

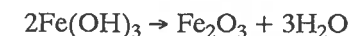
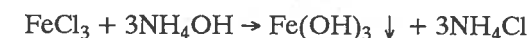
$$F = \frac{Ag}{AgCl} = 0,7524.$$

Znači, $x = 1,3200 \cdot 0,7524 = 0,9932$.

Udeo mase srebra u leguri biće:

$$x = \frac{0,9932}{2} \cdot 100 = 49,66 \%$$

4. Izračunati udeo mase gvožđe(III)-hlorida (FeCl_3) u nečistom uzorku. Odmereno je 2,0122 g uzorka i rastvoreno do 250,0 cm^3 rastvora. Od ovog rastvora uzeto je 50,0 cm^3 i staloženo je gvožđe pomoću NH_4OH . Posle cedenja i žarenja masa dobijenog gvožđe(III)-oksida iznosi $a = 0,1844$ g.



Iz jednačine se vidi da dva molekula FeCl_3 daju jedan molekul Fe_2O_3 .

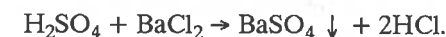
Gravimetrijski faktor je $F = \frac{2\text{FeCl}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \cdot 162,35}{159,7} = 2,0332$.

Količina FeCl_3 je $x = a \cdot F = 0,1844 \cdot 2,0332 = 0,3749 \text{ g}$. Ovo je količina FeCl_3 u $50,0 \text{ cm}^3$ rastvora, a u $250,0 \text{ cm}^3$ rastvora biće pet puta više, tj. $1,8746 \text{ g FeCl}_3$.

Udeo mase gvožđe(III)-hlorida u uzroku je:

$$x = \frac{1,8746}{2,0122} \cdot 100 = 93,16 \%$$

5. Taloženjem sulfatne kiseline iz 25,00 cm³ rastvora pomoću barijum-hlorida na-
građeno je $a = 0,5835$ g taloga BaSO₄. Izračunati koncentraciju rastvora H₂SO₄.



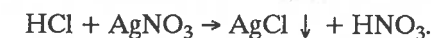
$$\text{Gravimetrijski faktor je } F = \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{BaSO}_4} = \frac{98}{233,34} = 0,4200.$$

Broj grama H_2SO_4 u $25,00 \text{ cm}^3$ rastvora je $F \cdot a = 0,4200 \cdot 0,5835 = 0,2451$.

$$x = \frac{0,2451}{25} \cdot 1\,000 = 9,80 \text{ g.}$$

Pošto 1 000 cm³ rastvora H₂SO₄ sadrži 9,80 g H₂SO₄, a jedan mol ima molarnu masu 98 g, sledi da u 1 000 cm³ ima 0,1 mol, tj. da je rastvor koncentracije 0,1 mol/dm³.

6. Koliki je titar rastvora HCl ako taloženjem srebro-nitratom (AgNO_3) 10,00 cm³ toga rastvora daje $a = 1,4337$ g taloga AgCl?



$$\text{Gravimetrijski faktor je } F = \frac{\text{HCl}}{\text{AgCl}} = \frac{36,5}{143,37} = 0,2546.$$

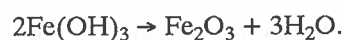
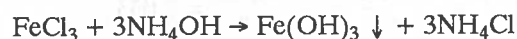
Količina HCl je $F \cdot a = 0,2546 \cdot 1,4337 = 0,3650$ g.

10,00 cm³ rastvora sadrži 0,3650 g HCl

$$\frac{1 \text{ cm}^3 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad x \quad \text{,,}}{x = \frac{0,365}{10} = 0,0365 \text{ g.}}$$

Znači, titar rastvora HCl je 0,0365 g/cm³.

7. Gravimetrijskom analizom 1,3500 g neke rude gvožđa dobijeno je $a = 0,2300$ g taloga. Koliki udeo mase gvožđa sadrži ispitivana ruda?



Gravimetrijski faktor za gvožđe u gvožđe(III)-oksidu je:

$$F = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{111,7}{159,7} = 0,6994.$$

Količina gvožđa u uzorku je $x = F \cdot a = 0,6994 \cdot 0,2300 = 0,1609$ g. Udeo mase gvožđa u rudi je:

$$\frac{1,3500 \text{ g rude sadrži } 0,1609 \text{ g Fe}}{100 \text{ g} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad x \quad \text{,,}} \\ x = \frac{0,1609}{1,35} \cdot 100 = 11,92 \text{ \%}.$$

U ispitivanoj rudi nalazi se 11,92% gvožđa.

8. Žarenjem 9,4380 g krečnjaka dobijeno je 4,1240 g kalcijum-oksida. Koliki je udeo mase kalcijum-karbonata u krečnjaku?



Gravimetrijski faktor je $F = \frac{\text{CaCO}_3}{\text{CaO}} = \frac{100}{56} = 1,7857$.

Količina kalcijum-karbonata je:

$$x = F \cdot a = 1,7857 \cdot 4,1240 = 7,3643 \text{ g} \\ 9,4380 \text{ g uzorka sadrži } 7,3643 \text{ g CaCO}_3 \\ 100 \text{ g} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad x \quad \text{,,} \\ x = \frac{7,3643}{9,438} \cdot 100 = 78,03 \text{ \%}.$$

Znači, krečnjak sadrži 78,03% kalcijum-karbonata.

9. U 0,5047 g smese gvožđe- i aluminijum-oksida nađeno je 0,0946 g gvožđa. Izračunati sadržaj aluminijum-oksida (Al₂O₃) u smesi.

Prvo je potrebno izračunati sadržaj Fe₂O₃ iz date količine Fe, a zatim tu količinu oduzeti od celokupne smese gvožđe- i aluminijum-oksida. Ova razlika je sadržaj aluminijum-oksida.

Pošto Fe₂O₃ sadrži 2Fe, to i 1 mol Fe₂O₃ (159,7 g) sadrži $2 \cdot 55,85 = 111,7$ g Fe.

159,7 g Fe₂O₃ sadrži 111,7 g Fe

$x \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad 0,0946 \text{ g Fe}$

$$x = \frac{159,7}{111,7} \cdot 0,0946 = 1,4297 : 0,0946 = 0,1353 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$$

$$0,5047 - 0,1353 = 0,3694 \text{ g.}$$

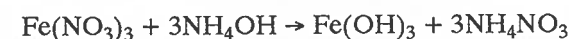
Sadržaj Al₂O₃ u smesi je 0,3694 g.

10. 1,00 g neke soli gvožđa(II) rastvoren u destilovanoj vodi i razblažen vodom u mernoj boci od 100 cm³. 25,0 cm³ ovog rastvora oksidiše se sa nekoliko kapi nitratne kiseline, razblaži vodom i toplo taloži amonijum-hidroksidom. Izdvojeni talog se cedi, žari i meri. Izračunati udeo mase gvožđa u uzorku.

Konstantna masa lončića sa talogom 18,9942 g

konstantna masa lončića bez taloga 18,7797 g

masa taloga $a = 0,2145$ g



Jedan molekul Fe₂O₃ sadrži 2Fe, pa je gravimetrijski faktor:

$$F = \frac{2\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{111,7}{159,7} = 0,6994.$$

Količina gvožđa je $F \cdot a = 0,6994 \cdot 0,2145 = 0,1500$ g u 25,0 cm³ rastvora. U 100 cm³ ovog rastvora biće četiri puta više, tj. 0,6000 g gvožđa.

1,00 g uzorka sadrži 0,6000 g gvožđa

100 g „ „ „ x „

$$x = \frac{0,6000}{1,00} \cdot 100 = 60 \text{ \%}.$$

Uzorak sadrži 60% gvožđa.

12. Koliki udeo mase FeSO₄ · 7H₂O sadrži uzorak zelene galice ako 0,7413 g te soli daje talog Fe(OH)₃, koji posle žarenja prelazi u Fe₂O₃ i teži 0,2120 g? (R.: 99,58%)

11. Proveriti vrednosti gravimetrijskih faktora

Merena supstancija	Tražena supstancija	Gravimetrijski faktor
PbSO ₄	Pb	0,68323
BaSO ₄	S	0,13737
BaCrO ₄	Cr ₂ O ₃	0,29999
AgCl	Ag	0,75262
BaSO ₄	Ba	0,58846
Fe ₂ O ₃	FeSO ₄	1,90253

13. Ako se na nečist uzorak kalijum-hlorida od 0,400 g deluje srebro-nitratom u višku, dobija se 0,733 g taloga AgCl. Izračunati udeo mase kalijum-hlorida u uzorku. (R.: 95,2%)

14. Sa koliko molekula vode kristališe gvožđe(II)-hlorid kada 0,2703 g te soli posle blagog zagrevanja ima masu 0,1622 g? (R.: 6)

15. 1,00 g olovne rude rastvori se u nitratnoj kiselini. Posle toga izvrši se gravimetrijska analiza taloženjem rastvorom sulfatne kiseline. Žarenjem taloga do konstantne mase dobija se 0,5321 g olovo-sulfata. Izračunati udeo mase olova u uzorku olovne rude. (R.: 36,3%)

16. 1,00 g uzorka oksalne kiseline taloženo je viškom kalcijum-hlorida, a ispran talog žaren je do kalcijum-oksida. Ostatak ima masu od 0,4402 g. Izračunati udeo mase oksalne kiseline u uzorku. (R.: 70,20%)

17. Uzorak jedne legure srebra od 0,500 g posle rastvaranja u nitratnoj kiselini i taloženjem natrijum-hloridom daje 0,5740 g taloga srebro-hlorida. Koliko procenata srebra ima u toj leguri? (R.: 86,40%)

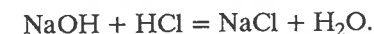
18. Na 50 cm³ rastvora Pb(NO₃)₂ deluje se koncentrovanom H₂SO₄. Talog se cedi kroz guč, a zatim suši. Masa praznog guča je 15,6188 g, a masa guča sa talogom 15,8698 g. Kolika je koncentracija rastvora Pb(NO₃)₂? (R.: 0,0165 mol/dm³)

19. Taloženjem jona barijuma koji se nalazi u 25,00 cm³ rastvora barijum-hlorida dobijeno je 1,6171 g barijum-sulfata. Izračunati koncentraciju rastvora. (R.: 0,2772 mol/dm³)

20. Izračunati količinu barijum-nitrata koju treba uzeti da bi se taloženjem sa H₂SO₄ dobilo 0,5 g barijum-sulfata. (R.: 0,5600 g)

7.2. ZADACI IZ VOLUMETRIJE

1. Koliko je potrebno kubnih centimetara NaOH koncentracije 0,6 mol/dm³ za neutralizaciju 30 cm³ rastvora HCl koncentracije 0,4 mol/dm³?



Iz jednačine se vidi da 1 mol NaOH reaguje sa jednim molom HCl, pa je:

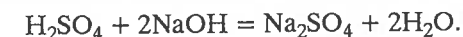
$$c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}.$$

Sledi da je:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{c_{\text{NaOH}}} = \frac{30 \cdot 0,4}{0,6} = 20 \text{ cm}^3.$$

Za neutralizaciju je potrebno 20 cm³ rastvora NaOH koncentracije 0,6 mol/dm³.

2. Kolika je koncentracija rastvora NaOH ako je za neutralizaciju 25,00 cm³ rastvora H₂SO₄ koncentracije 0,5 mol/dm³ utrošeno 21,40 cm³ NaOH?

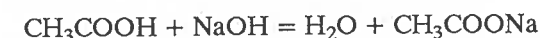


Iz jednačine se vidi da dva mola NaOH reaguju sa jednim molom H₂SO₄. Broj molova

NaOH je $\frac{c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{1000}$ a broj molova H₂SO₄ $\frac{c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000}$, pa je odatle:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{NaOH}}} \cdot 2 = \frac{0,500 \cdot 25}{21,40} \cdot 2 = 1,168 \text{ mol/dm}^3.$$

3. Izračunati broj grama sirćetne kiseline u 250 cm³ rastvora ako se za neutralizaciju 25,00 cm³ troši 20,20 cm³ rastvora NaOH koncentracije 0,1011 mol/dm³.



1 000 cm³ NaOH sadrži 0,1011 mola NaOH

20,20 cm³ „ „ „ x „

$$x = \frac{20,20 \cdot 0,1011}{1000} = 2,042 \cdot 10^{-3} \text{ mola NaOH}.$$

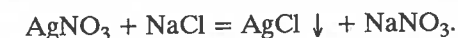
Iz jednačine se vidi da je do završne tačke utrošen isti toliki broj molova i CH₃COOH.

1 mol CH₃COOH ima masu 60 g, a 2,042 · 10⁻³ mola ima masu:

$$2,042 \cdot 10^{-3} \cdot 60 = 0,1225 \text{ g}.$$

U 250 cm³ biće deset puta više CH₃COOH, tj. 1,225 g.

4. Kolika je koncentracija rastvora AgNO₃ ako je potrebno njegovih 27,17 cm³ pri titraciji po Moru za 20,00 cm³ rastvora NaCl koncentracije 0,212 mol/dm³?

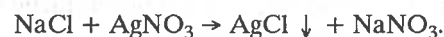


Iz jednačine se vidi da AgNO₃ i NaCl reaguju u molskom odnosu 1 : 1, pa je

$$c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = c_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}}.$$

$$\text{Sledi: } c_{\text{AgNO}_3} = \frac{c_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}} = \frac{0,212 \cdot 20}{27,17} = 0,0892 \text{ mol/dm}^3.$$

5. Kvantitativnim taloženjem 18,00 cm³ rastvora NaCl koncentracije 0,260 mol/dm³ utrošeno je 20,00 cm³ AgNO₃. Koliki je udeo mase rastvora AgNO₃?



Kao u prethodnom zadatku, i ovde je:

$$c_{\text{AgNO}_3} = \frac{V_{\text{NaCl}} \cdot c_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}} = \frac{18 \cdot 0,260}{20} = 0,234 \text{ mol/dm}^3.$$

Ovo znači da u 1 000 cm³ rastvora AgNO₃ ima 0,234 mola, a u 100 cm³ ima 0,0234 mola. Pošto 100 cm³ ima masu približno 100 g, to u 100 g rastvora AgNO₃ ima 0,0234 · 169,87 = 3,975 g AgNO₃ ($M_{\text{AgNO}_3} = 169,87$).

Rastvor AgNO₃ je 3,975%-tan.

6. Sa koliko miligrama bizmuta reaguje 1 cm³ rastvora kompleksona III koncentracije 0,01 mol/dm³?



1 000 cm³ rastvora kompleksona III sadrži 0,01 mol

1 cm ³	„	„	„	x	„
$x = \frac{1 \cdot 0,01}{1\,000} = 10^{-5} \text{ mola.}$					

Pošto u kompleksometriji jon metala uvek reaguje u molskom odnosu 1 : 1 sa kompleksonom, to u ovoj reakciji učestvuje i 10⁻⁵ mola Bi. $M_{\text{Bi}} = 208,98$, pa 10⁻⁵ mola bizmuta ima masu:

$$208,98 \cdot 10^{-5} = 2,09 \cdot 10^{-3} = 2,09 \text{ mg.}$$

7. 44,2 mg CaCl₂ je rastvoreno u 100 cm³ vode. Ovaj rastvor je titrovan rastvorom kompleksona III koncentracije 0,01 mol/dm³. Za titraciju je utrošeno 30,00 cm³ standardnog rastvora. Koliko miligrama čistog kalcijum-hlorida sadrži uzorak?



1 000 cm rastvora kompleksona III sadrži 0,01 mol

30,00 cm ³	„	„	„	„	x	„
$x = \frac{0,01 \cdot 30}{1\,000} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mola kompleksona III.}$						

Kalcijum-hlorid i komplekson reaguju u molskom odnosu 1 : 1, što znači da je utrošen isti broj, 3 · 10⁻⁴ mola CaCl₂.

$$M_{\text{CaCl}_2} = 110,90$$

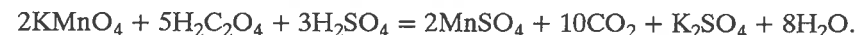
1 mol CaCl₂ ima masu 110,90 g

3 · 10 ⁻⁴	„	„	„	x	„

$$x = 3 \cdot 10^{-4} \cdot 110,90 = 33,27 \cdot 10^{-3} \text{ g.}$$

U 44,2 mg uzorka CaCl₂ ima 33,27 mg čistog CaCl₂.

8. Rastvor kalijum-permanganata standardizovan je oksalnom kiselinom. Pri tome je za 23,80 cm³ rastvora KMnO₄ utrošeno 0,276 g H₂C₂O₄ · 2H₂O. Kolika je koncentracija rastvora KMnO₄?



Korisno je da se napomene da kristalna voda ne učestvuje u reakciji, te je ne treba ni pisati u jednačini. Međutim, ona se obavezno mora uzeti u obzir pri izračunavanju molarne mase.

$$M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 126 \quad 1 \text{ mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ ima masu } 126 \text{ g}$$

x „	„	„	0,276 g

$$x = \frac{0,276}{126} = 2,19 \cdot 10^{-3} \text{ mola.}$$

Iz jednačine se vidi da 2 mola KMnO₄ reaguju sa 5 molova H₂C₂O₄,

2 mola KMnO₄ reaguju sa 5 molova H₂C₂O₄

x „	„	„	„	0,00219 mola H ₂ C ₂ O ₄

$$x = 2/5 \cdot 0,00219 = 8,76 \cdot 10^{-4} \text{ mola KMnO}_4$$

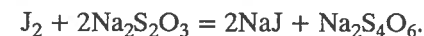
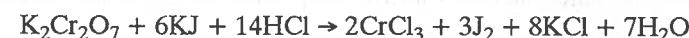
23,8 cm³ rastvora KMnO₄ sadrži 8,76 · 10⁻⁴ mola

1 000 cm ³	„	„	„	x	mola

$$x = \frac{8,76 \cdot 10^{-4} \cdot 1\,000}{23,8} = 0,0368 \text{ mol/dm}^3.$$

Rastvor kalijum-permanganata je koncentracije 0,0368 mol/dm³.

9. Uzorak kalijum-bihromata je rastvoren do 250,00 cm³ destilovanom vodom. Od tog rastvora uzeto je 25,00 cm³, a dodato je HCl i KJ u višku. Za titraciju oslobođenog joda utrošeno je 18 cm³ natrijum-tiosulfata koncentracije 0,5 mol/dm³. Koliko grama K₂Cr₂O₇ sadrži uzorak?



Do završne tačke titracije utrošeno je $\frac{18 \cdot 0,5}{1\,000} = 9 \cdot 10^{-3}$ mola Na₂S₂O₃. Iz jednačine se

vidi da je utrošeno šest puta manje molova K₂Cr₂O₇, tj. $\frac{1}{6} \cdot 9 \cdot 10^{-3} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ mola K₂Cr₂O₇.

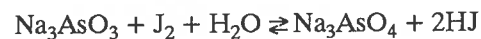
$$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294,19 \quad 1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ ima masu } 294,19 \text{ g}$$

1,5 · 10 ⁻³ mola	„	„	„	x

$$x = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 294,19 = 0,44128 \text{ g.}$$

Ovo je količina K₂Cr₂O₇ koja se nalazi u 25 cm³ uzorka, a u 250 cm³ biće deset puta više, tj. 4,413 g.

10. Izračunati masu arsena u rastvoru natrijum-arsenita ako se za titraciju ovog rastvora utroši 30,00 cm³ rastvora J₂ koncentracije 0,105 mol/dm³.



Broj utrošenih molova standardnog rastvora joda je:

$$\frac{c_{\text{J}_2} \cdot V_{\text{J}_2}}{1000} = \frac{0,1050 \cdot 30}{1000} = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ mola.}$$

Jedan mol Na₃AsO₃ reaguje sa jednim molom J₂, pa je i broj molova Na₃AsO₃ takođe 3,15 · 10⁻³. Jedan mol Na₃AsO₃ sadrži 1 mol arsena.

$$(M_{\text{As}} = 74,92) \quad \text{Masa arsena je } 3,15 \cdot 10^{-3} \cdot 74,92 = 236,00 \cdot 10^{-3} \text{ g.}$$

11. Za neutralizaciju 25,00 cm³ rastvora HCl koncentracije 0,5 mol/dm³ troši se 21,40 cm³ rastvora NaOH. Kolika je koncentracija rastvora NaOH?
(R.: 0,5840 mol/dm³)

12. Pri standardizaciji 29,50 cm³ rastvora H₂SO₄ utrošeno je 2,100 g čistog natrijum-karbonata. Kolika je koncentracija kiseline?
(R.: 0,6715 mol/dm³)

13. Za neutralizaciju 10,00 cm³ sirćetne kiseline gustine približno 1 g/cm³ potrebno je 10,00 cm³ rastvora kalijum-hidroksida koncentracije 1 mol/dm³. Koliki udeo mase CH₃COOH sadrži rastvor?
(R.: 6,00%)

14. Odmereno je 2,9010 g hemijski čistog natrijum-hlorida i rastvoreno u mernom balonu od 1 dm³. Za 25,00 cm³ ovog rastvora potrebno je 25,80 cm³ srebro-nitrata. Odrediti titar rastvora srebro-nitrata.
(R.: T = 8,17 mg/cm³)

15. Za kvantitativno taloženje srebra iz 40,00 cm³ AgNO₃ utrošeno je 36,00 cm³ rastvora natrijum-hlorida koncentracije 0,520 mol/dm³. Koliko grama srebra se nalazi u 100 cm³ ispitivanog rastvora AgNO₃?
(R.: 5,05 g)

16. Naći količinu kalcijuma u probi za čiju je titraciju utrošeno 16,65 cm³ rastvora kompleksona III koncentracije 0,01 mol/dm³.
(R.: 6,66 mg)

17. Za standardizaciju rastvora kalijum-permanganata odmereno je 3,1740 g hemijski čistog gvožđa i rastvoreno do 250 cm³. Pri titraciji 25,00 cm³ ovog rastvora utrošeno je 14,65 cm³ rastvora KMnO₄. Kolika je koncentracija rastvora KMnO₄?
(R.: 0,07758 mol/dm³)

18. Izračunati približnu koncentraciju 10%-nog rastvora KMnO₄.
(R.: 0,632 mol/dm³)

19. Za oksidaciju 20,00 cm³ rastvora oksalne kiseline (H₂C₂O₄ · 2H₂O) utrošeno je 18,20 cm³ rastvora kalijum-permanganata čiji je titar 3,1 mg/cm³. Izračunati sadržaj oksalne kiseline u 1 dm³ ispitivanog rastvora.
(R.: 5,618 g kristalne soli)

20. Za titraciju 14,20 cm³ rastvora joda troši se 30,00 cm³ rastvora natrijum-tiosulfata čija je koncentracija 0,09986 mol/dm³. Kolika je koncentracija rastvora joda?
(R.: 0,1054 mol/dm³)

PRILOZI

TABELA

Hemijski elementi sa simbolima, rednim brojevima, približnim i tačnim atomskim masama na bazi ugljenične jedinice (C-12)

Naziv elementa	Simbol	Redni broj	Približna atomska masa	Tačna atomska masa	Naziv elementa	Simbol	Redni broj	Približna atomska masa	Tačna atomska masa
Azot	N	7	14	14,0067	Natrijum	Na	11	23	22,9890
Ajnštajnijum	Es	99	253	(253)	Neodim	Nd	60	144	144,24
Aktinijum	Ac	89	227	(227)	Neon	Ne	10	20	20,183
Aluminijum	Al	13	27	26,9815	Neptunijum	Np	93	237	(237)
Americijum	Am	95	243	(243)	Nikal	Ni	28	59	58,71
Antimon	Sb	51	122	121,75	Niob	Nb	41	93	92,906
Argon	Ar	18	40	39,948	Nobelijum	No	102	254	(254)
Arsen	As	33	75	74,9216	Olovo	Pb	82	207	207,19
Astat	At	85	210	(210)	Osmijum	Os	76	190	190,2
Bakar	Cu	29	64	63,54	Paladijum	Pd	46	106	106,4
Barijum	Ba	56	137	137,34	Platina	Pt	78	195	195,09
Berilijum	Be	4	9	9,0122	Plutonijum	Pu	94	242	(242)
Berklijum	Bk	97	249	(249)	Polonijum	Po	84	210	(210)
Bizmut	Bi	83	209	208,980	Prazeodim	Pr	59	141	140,907
Bor	B	5	11	10,811	Prometijum	Pm	61	145	(145)
Brom	Br	35	80	79,909	Protaktinijum	Pa	91	231	(231)
Vanadijum	V	23	51	50,942	Radijum	Ra	88	226	226,05
Vodonik	H	1	1	1,00797	Radon	Rn	86	222	(222)
Volfram	W	74	184	183,85	Renijum	Re	75	186	186,2
Gadolinijum	Gd	64	157	157,25	Rodijum	Rh	45	103	102,905
Galijum	Ga	31	70	69,72	Rubidijum	Rb	37	85	85,47
Gvožđe	Fe	26	56	55,847	Rutenijum	Ru	44	101	101,07
Germanijum	Ge	32	73	72,59	Samarijum	Sm	62	150	150,35
Disprozijum	Dy	66	162	162,50	Selen	Se	34	79	78,96
Erbijum	Er	68	167	167,26	Silicijum	Si	14	28	28,086
Europijum	Eu	63	152	151,96	Skandijum	Sc	21	45	44,956
Živa	Hg	80	201	200,59	Srebro	Ag	47	108	107,870
Zlato	Au	79	197	196,967	Stroncijum	Sr	38	88	87,62
Indijum	In	49	115	114,82	Sumpor	S	16	32	32,064
Iridijum	Ir	77	193	193,2	Talijum	Tl	81	204	204,37
Iterbijum	Yb	70	173	173,04	Tantal	Ta	73	181	180,948
Itrijum	Y	39	89	88,905	Telur	Te	52	128	127,60
Jod	I	53	127	126,9044	Terbijum	Tb	65	159	158,924
Kadmijum	Cd	48	112	112,40	Tehnecijum	Tc	43	99	(99)
Kalaj	Sn	50	119	118,69	Titan	Ti	22	48	47,90
Kalijum	K	19	39	39,102	Torijum	Th	90	232	232,038
Kalifornijum	Cf	98	249	(249)	Tulijum	Tm	69	169	168,934
Kalcijum	Ca	20	40	40,08	Ugljenik	C	6	12	12,01115
Kirijum	Cm	96	245	(245)	Uran	U	92	238	238,03
Kiseonik	O	8	16	15,9994	Fermijum	Fm	100	254	(254)
Kobalt	Co	27	59	58,9332	Fluor	F	9	19	18,9984
Kripton	Kr	36	84	83,80	Fosfor	P	15	31	30,9738
Ksenon	Xe	54	131	131,30	Francijum	Fr	87	223	(223)
Kurčatovijum	Ku	104	264	(264)	Hafnijum	Hf	72	179	178,49
Lantan	La	57	139	138,91	Helijum	He	2	4	4,0026
Litijum	Li	3	7	6,939	Hlor	Cl	17	35	35,453
Lorencijum	Lr	103	257	(257)	Holmijum	Ho	67	165	164,930
Lutecijum	Lu	71	175	174,97	Hrom	Cr	24	52	51,996
Magnezijum	Mg	12	24	24,312	Cezijum	Cs	55	133	132,905
Mangan	Mn	25	55	54,9380	Cerijum	Ce	58	140	140,12
Mendeljevijum	Md	101	256	(256)	Cink	Zn	30	65	65,37
Molibden	Mo	42	96	95,94	Cirkonijum	Zr	40	91	91,22

TABELA
Konstante jonizacije nekih kiselina i baza na 25°C

Kiseline i baze	Formula		K	pK^*
[sirćetna] kiselina	CH ₃ COOH		$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
nitritna kiselina	HNO ₂		$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,35
cijanidna kiselina	HCN		$7,2 \cdot 10^{-10}$	9,14
sulfatna kiselina	H ₂ SO ₄	K_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
karbonatna kiselina	H ₂ CO ₃	K_1	$3,5 \cdot 10^{-7}$	6,46
	HCO ₃ ⁻	K_2	$4,88 \cdot 10^{-11}$	10,30
sulfidna kiselina	H ₂ S	K_1	$5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24
	HS ⁻	K_2	$1,2 \cdot 10^{-15}$	14,92
fosfatna kiselina	H ₃ PO ₄	K_1	$7,0 \cdot 10^{-3}$	2,16
	H ₂ PO ₄ ⁻	K_2	$7,2 \cdot 10^{-8}$	7,15
	HPO ₄ ²⁻	K_3	$4,2 \cdot 10^{-13}$	12,38
o-boratna kiselina	H ₃ BO ₃	K_1	$7,3 \cdot 10^{-10}$	9,14
	H ₂ BO ₃ ⁻	K_2	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
	HBO ₃ ²⁻	K_3	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
amonijum-hidroksid	NH ₄ OH		$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
magnezijum-hidroksid	Mg(OH) ₂	K_2	$3,0 \cdot 10^{-3}$	2,52
barijum-hidroksid	Ba(OH) ₂	K_2	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
cink-hidroksid	Zn(OH) ₂	K_1	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,40
	Zn(OH) ⁺	K_2	$2,0 \cdot 10^{-10}$	9,70
gvožđe(III)-hidroksid	Fe(OH) ₃	K_1	$1,8 \cdot 10^{-11}$	10,74
gvožđe(II)-hidroksid	Fe(OH) ₂ ⁺	K_2	$1,4 \cdot 10^{-12}$	11,85

* pK je negativni dekadni logaritam konstante jonizacije, $pK = -\log K$.

TABELA
Vrednosti proizvoda rastvorljivosti za neke teško rastvorljive elektrolite

Elektrolit	Formula	Broj miligrama rastvorenih u 1 dm ³ zasić. rastvora	Broj mola rastvorenih u 1 dm ³ zasić. rastvora	Proizvod rastvorljivosti
Srebro(I)-hlorid	AgCl	1,8	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$
Srebro(I)-bromid	AgBr	0,163	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-13}$
Srebro(I)-jodid	AgI	0,003	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
Barijum-sulfat	BaSO ₄	2,33	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$
Olovo(II)-sulfat	PbSO ₄	45	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
Kalcijum-oksalat	CaC ₂ O ₄	6,5	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$
Barijum-oksalat	BaC ₂ O ₄	85,5	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
Srebro(I)-sulfat	Ag ₂ SO ₄	8420	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$
Kalcijum-sulfat	CaSO ₄	1340	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$
Mangan(II)-sulfid	MnS	0,003	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$
Gvožđe(II)-sulfid	FeS	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-19}$
Cink-sulfid	ZnS	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-23}$
Olovo(II)-sulfid	PbS	$7,9 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-29}$
Bakar(II)-sulfid	CuS	$8,8 \cdot 10^{-18}$	$9,2 \cdot 10^{-23}$	$8,5 \cdot 10^{-45}$
Živa(II)-sulfid	HgS	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-27}$	$4,0 \cdot 10^{-53}$
Magnezijum-hidroksid	Mg(OH) ₂	6,42	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-12}$
Gvožđe(II)-hidroksid	Fe(OH) ₂	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-16}$
Cink-hidroksid	Zn(OH) ₂	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-17}$
Aluminijum-hidroksid	Al(OH) ₃	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-33}$
Gvožđe(III)-hidroksid	Fe(OH) ₃	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{-38}$

TABELA
Gustina rastvora nekih kiselina i amonijum-hidroksida na 20°C

Udeo mase	Gustina				
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	CH ₃ COOH	NH ₄ OH
5	1,023	1,026	1,032	1,0055	0,977
10	1,047	1,054	1,066	1,0125	0,958
15	1,073	1,084	1,102	1,0195	0,940
20	1,098	1,115	1,139	1,026	0,923
25	1,124	1,147	1,178	1,033	0,907
30	1,149	1,180	1,219	1,038	0,892
35	1,174	1,214	1,260	1,044	
40	1,198	1,246	1,303	1,049	
45		1,278	1,348	1,053	
50		1,310	1,395	1,058	
55		1,339	1,445	1,061	
60		1,367	1,498	1,064	
65		1,391	1,553	1,067	
70		1,412	1,611	1,069	
75		1,434	1,669	1,070	
80		1,452	1,727	1,070	
85		1,469	1,779	1,069	
90		1,483	1,814	1,066	
95		1,493	1,834	1,061	
100		1,513	1,831	1,050	

TABELA
Standardni redoks-potencijali nekih sistema na 25°C

Parcijalna jednačina	E ₀ (V)
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	+ 2,65
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+ 2,01
$Pb^{4+} + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+}$	+ 1,70
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (kao nitrat)	+ 1,61
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,56
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2} Br_2 + 3H_2O$	+ 1,52
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (kao sulfat)	+ 1,44
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	+ 1,07
$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI$	+ 0,86
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+ 0,77
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+ 0,56
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+ 0,54
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+ 0,15
$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	+ 0,08
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,00
$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$	- 0,14
$2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	- 0,49
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	- 0,76

ПЕРИОДНИ СИСТЕМ ЕЛЕМЕНАТА

ГРУПА ПЕРИОДА	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1,01 H 1 ВОДОНИК												4,00 He 2 ХЕЛИЈУМ					
2	6,94 Li 3 ЛИТАЈУМ	9,01 Be 4 БЕРИЛИЈУМ											16,00 O 8 КИСЕЛИК	12,01 C 6 УГЛЕЊИК	14,01 N 7 АЗОТ	16,00 O 8 КИСЕЛИК	19,00 F 9 ФЛУОР	20,18 Ne 10 НЕОН
3	22,99 Na 11 НАТРИЈУМ	24,31 Mg 12 МАГНЕЗИЈУМ											26,98 Al 13 АЛУМИНИЈУМ	28,09 Si 14 СИЛИЦИЈУМ	30,97 P 15 ФОСФОР	32,07 S 16 СУЛФОР	35,45 Cl 17 ХЛОР	39,95 Ar 18 АРГОН
4	39,10 K 19 КАЛИЈУМ	40,08 Ca 20 КАЛЦИЈУМ	44,96 Sc 21 СКАНДИЈУМ	47,87 Ti 22 ТИТАН	50,94 V 23 ВАНАДИЈУМ	52,00 Cr 24 ХРОМ	54,94 Mn 25 МАНГАН	55,85 Fe 26 ГВОЖЂЕ	58,93 Co 27 КОБАЛТ	58,70 Ni 28 НИКЕЛ	63,55 Cu 29 БАКУП	65,41 Zn 30 ЦИНК	69,72 Ga 31 ГАЛИЈУМ	72,64 Ge 32 ГЕРМАНИЈУМ	74,92 As 33 АРСЕН	78,96 Se 34 СЕЛЕН	79,90 Br 35 БРОМ	83,80 Kr 36 КРИПТОН
5	85,47 Rb 37 РУБИДИЈУМ	87,62 Sr 38 СТРОНЦИЈУМ	88,91 Y 39 ИТРИЈУМ	91,22 Zr 40 ЦИРКОНИЈУМ	92,91 Nb 41 НИОБИЈУМ	95,94 Mo 42 МОЛИБДЕН	98,91 Tc 43 ТЕХНЕЦИЈУМ	101,07 Ru 44 РУТЕРЕНИЈУМ	102,91 Rh 45 РОДИЈУМ	106,4 Pd 46 ПАЛАДИЈУМ	107,87 Ag 47 СРЕБРО	112,41 Cd 48 КАДИЈУМ	114,82 In 49 ИНДИЈУМ	118,71 Sn 50 КАДАЈ	121,76 Sb 51 АНТИМОН	127,60 Te 52 ТЕЛУР	126,90 I 53 ЈОД	121,26 Xe 54 КСЕНОН
6	132,91 Cs 55 ЦЕЗИЈУМ	137,33 Ba 56 БАРИЈУМ		178,49 Hf 72 ХАФНИЈУМ	180,95 Ta 73 ТАНТАЛ	183,84 W 74 ВОЛФРАМ	186,21 Re 75 РЕНИЈУМ	190,23 Os 76 ОСМИЈУМ	192,22 Ir 77 ИРИДИЈУМ	196,97 Au 79 ЗЛАТО	197,01 Pt 78 ПЛАТИНА	200,59 Hg 80 ЖИВА	204,38 Tl 81 ТАЛИЈУМ	207,2 Pb 82 ОЛОВО	208,98 Bi 83 БИЗМУТ	(209) Po 84 ПОЛОНИЈУМ	(210) At 85 АСТАТ	(222) Rn 86 РАДОН
7	223,07 Fr 87 ФРАНЦИЈУМ	226,03 Ra 88 РАДИЈУМ	89-103 АКТИНИДИ	267 Rf 104 РУФЕРГИЈУМ	268 Db 105 ДУБНИЈУМ	271 Sg 106 СИБЕРГИЈУМ	272 Bh 107 БОРНАЈУМ	277 Hs 108 ХАСИЈУМ	276 Mt 109 МАСИЈУМ	281 Ds 110 ДАМСЕТИЈУМ	280 Rg 111 РЕНДЕЛИЈУМ	285 Cn 112 ИЗЕРНАЈУМ	284 Uut 113 УНУНТРИЈУМ	289 Uuq 114 УНУНКВАРТУМ	288 Uup 115 УНУНПЕНТИЈУМ	293 Uuh 116 УНУНХЕКСИЈУМ	294 Uus 117 УНУНСЕПТИЈУМ	294 Uuo 118 УНУНОКТИЈУМ
	ЛАНТАНИДИ	АКТИНИДИ																
	138,91 La 57 ЛАНТАН	140,12 Ce 58 ЦЕРИЈУМ	140,91 Pr 59 ПРАЗЕДИЈУМ	144,24 Nd 60 НЕОДИМ	145 Pm 61 ПРОМЕТИЈУМ	150,36 Sm 62 САМАРИЈУМ	151,96 Eu 63 ЕУРОПИЈУМ	157,25 Gd 64 ГАДОЛИНИЈУМ	158,93 Tb 65 ТЕБЕРИЈУМ	162,50 Dy 66 ДИСПРОЗИЈУМ	164,93 Ho 67 ХОЛМИЈУМ	167,26 Er 68 ЕРБИЈУМ	168,93 Tm 69 ТЕЛУРИЈУМ	173,04 Yb 70 ИТЕРБИЈУМ	174,97 Lu 71 ЛУТЕЦИЈУМ			
		227,03 Ac 89 АКТИНИЈУМ	231,04 Pa 91 ПРОАКТИНИЈУМ	238,03 U 92 УРАН	237,05 Np 93 НЕПТУНИЈУМ	244 Pu 94 ПУТОНИЈУМ	243 Am 95 АМЕРИЦИЈУМ	247 Cm 96 КУРИЈУМ	247 Bk 97 БЕРКЛИЈУМ	251 Cf 98 КАЛИФОРНИЈУМ	254 Es 99 АЈШТАЈНИЈУМ	257 Fm 100 ФЕРМИЈУМ	256 Md 101 МЕНДЕЛЕВИЈУМ	254 No 102 НОБЕЛИЈУМ	257 Lr 103 ЛОРЕНЦИЈУМ			

Указивање прве помоћ у хемијској лабораторији

Pri radu u laboratoriji dolazi često do stvaranja ozleda. To su:

- 1) ozlede izazvane ostrim predmetima i razbijenim staklom;
- 2) opekotine nastale od plamena ili užarenih predmeta, zatim od kiselina i baza;
- 3) ozlede unutrašnjih organa, trovanje organa za disanje i povrede oka.

Pošto u većini slučajeva kada se ukaže potreba za pružanjem pomoći nije prisutan lekar, svako ko radi u laboratoriji treba da zna da pruži pomoć sam sebi i drugom.

Ako je kao posledica ozlede nastala posekotina, povređeno mesto ne treba dodirivati rukama ili materijalom koji nije sterilan. Rana treba da se ispere blagim rastvorom dezinfekcionog sredstva (kalijum-permanganat, borna kiselina), a ako krvvari, može da se prelije razblaženim rastvorom gvožđe(III)-hlorida.

Manje opekotine izazvane plamenom ili usijanim predmetom treba da se premažu borvazelinom, mašću ili gelom protiv opekotina, a zatim treba da se zaštite sterilnim zavojnim materijalom.

Opekotine nastale dejstvom jakih baza treba odmah isprati vrlo razblaženim rastvorom sirćetne, borne ili limunske kiseline, da bi se izvršila neutralizacija baze kojom je izazvana ozleda. Rastvori ovih kiselina se uklanjaju sa povređenih mesta ispiranjem destilisanom vodom.

Opekotine izazvane dejstvom kiselina treba prvo oprati destilisanom vodom (izuzev opekotina nastalih od sulfatne kiseline koju treba pokupiti vatom), zatim se povređeno mesto ispira vrlo razblaženim rastvorom natrijum-bikarbonata (soda bikarbona) ili natrijum-karbonata da bi se ostaci kiseline neutralisali. Natrijum-karbonat zbog jake alkalne reakcije i kaustičnog dejstva treba izbegavati.

Specifična trovanja

Ovde ćemo navesti sva hemijska sredstva koja, zavisno od koncentracije, mogu da izazovu jača ili slabija trovanja i ozlede, kao i mere koje treba preduzeti.

- U slučaju trovanja amonijakom treba popiti razblažen rastvor limunove ili sirćetne kiseline ili limunadu.
- Ako je trovanje izazvano arsenikom, treba popiti veliku količinu mleka.
- Pri trovanju barijumovim solima treba hitno izazvati povraćanje.
- U slučaju trovanja bakarnim solima treba popiti dosta mleka ili belance od jajeta.
- Ako je trovanje nastalo udisanjem crvenih para azotovih oksida, treba uzeti nekoliko kapi hloroforma na kocki šećera i udisati svež vazduh.
- Pri trovanju sumporvodonikom ozleđeni se iznese na čist vazduh i primenjuje veštačko disanje, i dā mu se da oprezno udiše rastvor amonijaka.
- Pri trovanju hlorom i bromom ozleđenog treba izneti na čist vazduh i pod nos mu staviti razblažen rastvor amonijaka ili etanola.
- Povređene sluzokože nosa, grla ili oka treba isprati 3% rastvorom natrijum-bikarbonata ili 3% rastvorom borne kiseline, u zavisnosti od toga da li je ozleda nastala materijalom kisele ili bazne reakcije.

Hemijska laboratorija treba da bude snabdevena priručnom apotekom sa sledećim materijalom, na kome treba da stoji namena i uputstvo za upotrebu.

Razblaženi rastvori: limunova kiselina, gvožđe(III)-hlorid, hloridna kiselina i amonijak. Hloridnu kiselinu i amonijak upotrebiti samo u krajnjem slučaju kao sredstvo za neutralizaciju.

Rastvori: 3% rastvor borne kiseline, 1% rastvor kalijum-permanganata, 4% rastvor sirćetne kiseline, 1% rastvor sublimata, 10% rastvor tinkture joda.

Hemijska sredstva: etanol, etar, hloroform, natrijum-hlorid, natrijum-bikarbonat.

Sredstvo protiv opekotina: borvazelin, mast i gel; sterilni zavojni materijal, makaze i pinceta.

L i t e r a t u r a

1. Kolthoff, I.M., Sandell, E.B.: *Anorganska kvantitativna analiza*, Zagreb, Školska knjiga, 1961.
2. Vogel, A.J.: *A Text-book of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*, Fourth Edition, London, Longmans, 1954.
3. Vogel, A.J.: *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis*, III Ed, London, Longmans, 1961.
4. Pavković-Filipović, Z.: *Osnovi analitičke hemije*, Beograd, Naučna knjiga, 1955.
5. Hojman, J.: *Analitička hemija*, I i II deo, Beograd, Naučna knjiga, 1962.
6. Rekalj, V.J., Dragojević, M.D.: *Analitička hemija*, Beograd, Zavod za izdavanje udžbenika SRS, 1969.
7. Šušteršič, N.: *Anorganska kvantitativna analiza*, II izdanje, Zagreb, Školska knjiga, 1973.
8. Vajgand, V.: *Kvantitativna hemijska analiza (Volumetrija)*, Beograd, Savez studenata PMF, 1964.
9. Janjić, T.: *Osnovi opšte kvantitativne analitičke hemije*, Beograd, Naučna knjiga, 1969.
10. Šemičkin, F.M.: ..., *Analitičeskaja himija*, Moskva, Visšaja škola, 1973.
11. Rikovski, I.: *Praktikum iz analitičke hemije*, Beograd, Građevinska knjiga, 1972.
12. Trpinac, P.: *Hemijski praktikum za studente medicine i stomatologije*, Beograd, Naučna knjiga, 1976.
13. Fritz, J.S., Schenk, G.H.: *Quantitative Analytical Chemistry*, II print, Boston, 1966.
14. Skoog, D.A., West, D.M.: *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Second edition, London - New York - Sydney - Toronto, Holt, Rinehart and Winston, 1974.
15. Mišović, J. i drugi: *Analitička hemija*, IV izdanje, Beograd, Savez studenata Tehnološkog fakulteta, 1972.
16. Jovanović, M.S., Vučurović, B.D.: *Kratak kurs analitičke hemije - Kvantitativna analiza*, Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet, 1978.

Dr BRANISLAVA STANKOVIĆ, dr JELENA JORGOVIĆ-KREMZER, SOKA DRAKULIĆ-ĐINĐIĆ:
ANALITIČKA HEMIJA za II razred medicinske škole • Dvanaesto izdanje 2012. godina • Izdavač:
ZAVOD ZA UDŽBENIKE, BEOGRAD, Obilićev venac 5 • www.zavod.co.rs • Likovni urednik:
BILJANA SAVIĆ • Lektori: ROSANDA VUČIČEVIĆ, SELMA ČOLOVIĆ • Korice: BRANISLAV
STANKOVIĆ • Grafički urednik: MIROSLAV RADIĆ • Korektor: TATJANA JANKOVIĆ • Obim:
11½ štamparskih tabaka • Format: 16,6 x 23,6 cm • Štampa: 1909 MINERVA, Subotica
