



UNIVERZITET U BANJOJ LUCI  
MEDICINSKI FAKULTET



VESNA ANTUNOVIĆ

# ANALITIČKA HEMIJA 2

praktikum sa teorijskim osnovama



Banja Luka, 2026



Univerzitet u Banjoj Luci



Medicinski fakultet

VESNA ANTUNOVIĆ

# ANALITIČKA HEMIJA 2

praktikum sa teorijskim osnovama

Banja Luka, 2026.

Autor:  
Dr Vesna Antunović, docent  
Univerzitet u Banjoj Luci, Medicinski fakultet

ANALITIČKA HEMIJA 2  
praktikum sa teorijskim osnovama

Izdavači:  
Univerzitet u Banjoj Luci, Medicinski fakultet Univerziteta u Banjoj Luci,  
Univerzitetski grad, Bulevar vojvode Petra Bojovića 1A, Banja Luka

Recezeni:  
Dr Aleksandar Lolić, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

Dr Dragana Blagojević, vanredni profesor  
Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet

Lektor:  
dr Jelena Janjić

ISBN broj:

CIP:

Odlukom Senata Univerziteta u Banjoj Luci broj 02/04-3.826-38/26 od 26.03.  
2026. godine ovaj udžbenik je odobren kao univerzitetska nastavna literatura.

Zabranjeno preštampavanje i fotokopiranje. Sva prava zadržava autor.

Mjesto i godina: Banja Luka, 2026.

Elektronsko izdanje

## PREDGOVOR

Ovaj praktikum namijenjen je studentima koji predmet Analitička hemija 2 slušaju u okviru Studijskog programa Farmacija na Medicinskom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci. Takođe, može poslužiti i studentima srodnih fakulteta koji izučavaju slične nastavne sadržaje.

Praktikum predstavlja rezultat dugogodišnjeg iskustva u izvođenju laboratorijske nastave na predmetima koje obuhvata Katedra za analitičku hemiju. Pored detaljnih uputstava za praktično izvođenje vježbi, sadrži i teorijske osnove koje omogućavaju dublje razumijevanje fenomena i principa kvantitativne hemijske analize.

Sadržaj praktikuma usklađen je s planom i programom predmeta Analitička hemija 2. Poseban naglasak stavljen je na klasične metode analize – gravimetriju i volumetriju, s ciljem da studenti steknu fundamentalna znanja iz oblasti analitike i razviju sposobnost primjene stečenih znanja u laboratorijskom radu i budućoj profesionalnoj praksi.

## Sadržaj

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. OPŠTE NAPOMENE PRI RADU U LABORATORIJI.....</b>                       | <b>1</b>  |
| 1.1. PRANJE LABORATORIJSKOG POSUĐA.....                                     | 1         |
| 1.2. PLANIRANJE EKSPERIMENTA I EFIKASNOST U LABORATORIJSKOM RADU .....      | 2         |
| 1.3. REAGENSI I KLASIFIKACIJA PREMA ČISTOĆI.....                            | 3         |
| 1.4. ZAŠTITA NA RADU U LABORATORIJI.....                                    | 3         |
| <b>2. OBRADA REZULTATA KVANTITATIVNE ANALIZE .....</b>                      | <b>7</b>  |
| 2.1. ZNAČAJNE CIFRE .....   | 8         |
| 2.2. PRAVILA ZAOKRUŽIVANJA .....  | 9         |
| <b>3. OSNOVNI PRINCIPI GRAVIMETRIJSKE ANALIZE .....</b>                     | <b>10</b> |
| 3.1. LABORATORIJSKO POSUĐE I PRIBOR U GRAVIMETRIJI.....                     | 16        |
| 3.2. GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE GVOŽĐA .....                                | 20        |
| 3.3. GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE SULFATA .....                               | 23        |
| 3.4. GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE NIKLA .....                                 | 26        |
| <b>4. OSNOVNI PRINCIPI VOLUMETRIJSKE ANALIZE .....</b>                      | <b>29</b> |
| 4.1. LABORATORIJSKO POSUĐE U VOLUMETRIJI.....                               | 37        |
| 4.2. PRORAČUN U VOLUMETRIJI .....   | 46        |
| 4.3. KISELINSKO-BAZNE METODE .....  | 51        |
| 4.3.1. ACIDIMETRIJA .....   | 56        |
| 4.3.1.1. PRIPREMA I STANDARDIZACIJA RASTVORA HLOOROVODONIČNE KISELINE ..... | 56        |
| 4.3.1.2. ODREĐIVANJE SADRŽAJA NATRIJUM-HIDROKSIDA .....                     | 60        |
| 4.3.1.3. ODREĐIVANJE SADRŽAJA KARBONATA .....                               | 62        |

|             |  |            |
|-------------|--|------------|
| 4.3.1.4.    | ODREĐIVANJE SADRŽAJA KARBONATA I<br>HIDROGENKARBONATA U SMJESI.....              | 67         |
| 4.3.1.5.    | ODREĐIVANJE SADRŽAJA NATRIJUM-HIDROKSIDA I NATRIJUM-<br>KARBONATA U SMJESI ..... | 70         |
| 4.3.2.      | ALKALIMETRIJA.....   | 73         |
| 4.3.2.1.    | PRIPREMA I STANDARDIZACIJA RASTVORA NATRIJUM-<br>HIDROKSIDA.....                 | 73         |
| 4.3.2.2.    | ODREĐIVANJE SADRŽAJA SUMPORNE KISELINE .....                                     | 77         |
| 4.3.2.3.    | ODREĐIVANJE SADRŽAJA FOSFORNE KISELINE.....                                      | 79         |
| <b>4.4.</b> | <b>TALOŽNE METODE .....</b>  | <b>82</b>  |
| 4.4.1.      | PRIPREMA STANDARDNOG RASTVORA SREBRO-NITRATA.....                                | 84         |
| 4.4.1.1.    | ODREĐIVANJE SADRŽAJA HLORIDA METODOM PO MORU.....                                | 86         |
| <b>4.5.</b> | <b>OKSIDO-REDUKCIONE METODE (REDOKS METODE) .....</b>                            | <b>89</b>  |
| 4.5.1.      | PERMANGANOMETRIJA .....  | 91         |
| 4.5.1.1.    | PRIPREMA I STANDARDIZACIJA RASTVORA $KMnO_4$ .....                               | 93         |
| 4.5.1.2.    | ODREĐIVANJE GVOŽĐA METODOM PO CIMERMAN-RAJNHARTU<br>(ZIMMERMAN-REINHARDT) .....  | 96         |
| 4.5.2.      | INDIREKTNA JODIMETRIJA (JODOMETRIJA).....  | 99         |
| 4.5.2.1.    | PRIPREMA I STANDARDIZACIJA RASTVORA NATRIJUM-<br>TIOSULFATA.....                 | 100        |
| 4.5.2.2.    | ODREĐIVANJE SADRŽAJA BAKRA .....   | 104        |
| <b>4.6.</b> | <b>KOMPLEKSOMETRIJSKE METODE.....</b>  | <b>106</b> |
| 4.6.1.      | PRIPREMA STANDARDNOG RASTVORA EDTA .....   | 109        |
| 4.6.1.1.    | ODREĐIVANJE SADRŽAJA CINKA .....   | 111        |
| 4.6.1.2.    | ODREĐIVANJE SADRŽAJA KALCIJUMA I MAGNEZIJUMA U<br>SMJESI .....                   | 113        |

# 1. OPŠTE NAPOMENE PRI RADU U LABORATORIJI

Rad u hemijskoj laboratoriji zahtijeva visok stepen **odgovornosti, pedantnosti i urednosti**. Svaki eksperiment mora se izvoditi pažljivo, prema jasno definisanim uputstvima, uz stalnu primjenu mjera **bezbjednosti** i pravilno rukovanje hemikalijama i laboratorijskim priborom.

**Pedantnost i urednost** su osnovni preduslovi uspješnog laboratorijskog rada. Radno mjesto treba uvijek održavati čistim i organizovanim. Pribor i instrumenti se prije i poslije upotrebe moraju oprati, osušiti i pravilno odložiti. Reagensi se koriste isključivo u potrebnim količinama, bez nepotrebnog rasipanja i miješanja nepoznatih supstanci.

Posebna pažnja mora se posvetiti **bezbjednosti na radu**. Laboratorijski mantil, zaštitne naočale i rukavice obavezni su pri radu sa hemikalijama. U laboratoriji je zabranjeno unošenje hrane i pića, kao i korišćenje telefona

**Reagensi** se čuvaju u jasno označenim reagens bocama. Prilikom rada potrebno je provjeriti oznaku i koncentraciju reagensa, te izbjegavati direktan kontakt sa kožom i udisanje pare. U slučaju prosipanja, kontaminirano mjesto odmah se briše i neutralizuje prema uputstvu odgovornog lica u laboratoriji.

U slučaju povrede, čak i manjih razmjera (posjekotine, opekotine ili udisanja pare), neophodno je odmah obavijestiti odgovorno lice ili nastavnika. Povrede se saniraju pomoću pribora iz ormarića prve pomoći, a ako je potrebno, traži se medicinska pomoć. Prikrivanje povreda ili nastavak rada sa povredom strogo je zabranjeno.

Po završetku rada, svi korišćeni materijali i otpad odlažu se u za to predviđene posude, posuđe se pere, laboratorijski sto se briše, a prostor ostavlja uredan i spreman za sljedeći rad.

## 1.1. PRANJE LABORATORIJSKOG POSUĐA

Pravilno pranje laboratorijskog posuđa predstavlja osnovni preduslov tačnosti i pouzdanosti eksperimentalnih rezultata. Nepotpuno očišćeno posuđe može dovesti do kontaminacije uzoraka i hemijskih reakcija koje narušavaju valjanost mjerenja.

Stakleno posuđe (čaša, erlenmajerice i mjerni sudovi) pere se deterdžentom i običnom vodom. Pipete, birete i posude sličnog oblika mogu se prati deterdžentom ali najbolje **rastvorom za pranje** jakih oksidacionih svojstava,

što omogućava da se nečistoće rastvora i tako puno jednostavnije uklone. Nakon pranja deterdžentom, posuđe se prvo ispiru običnom, česmenskom vodom, a zatim destilovanom vodom i ostavlja se da se osuši. Posuđe je čisto kada na unutrašnjim zidovima ne zaostaju kapljice vode. Ukoliko zaostaju, to znači da površina stakla nije čista. Zaostale kapljice na zidovima posude utiču na ukupnu zapreminu rastvora dok nečistoće mogu da iskrive meniskus tečnosti i tako otežaju tačno očitavanje zapremine.

Za uklanjanje nečistoća sa staklenog posuđa može se koristiti i rastvor azotne kiseline kao i aceton ili etanol a sve u zavisnosti od vrste onečišćenja. Stakleno posuđe zaprljano smeđim, mrkim slojem  $MnO_2$  pere se rastvorom neke tehničke kiseline u koju se dodaje vodonik peroksid. Rastvor se priprema tako što se na 100 mL neke tehničke kiseline (hlorovodonične, azotne, ili sumporne) razblaženja 1 : 1, dodaje 5 mL koncentrovanog vodonik-peroksida. Ranije se kao rastvor za pranje tvrdokornih nečistoća koristila hrom-sumporna kiselina. Za njenu pripremu koristio se kalijum- ili natrijum-dihromat. Međutim, radi njegovih izrazito negativnih karakteristika, kao što su dokazano kancerogeno dejstvo i negativan uticaj na životnu sredinu, danas se koriste bezbjednije alternative.

## 1.2. PLANIRANJE EKSPERIMENTA I EFIKASNOST U LABORATORIJSKOM RADU

Uspješan laboratorijski rad započinje **dobrim planiranjem eksperimenta**. Svaki student treba prije početka rada da se upozna s teorijskom osnovom, ciljem i postupkom eksperimenta. Planiranje podrazumijeva pripremu svih potrebnih hemikalija, pribora i posuđa, kao i jasno definisane korake koji će se pratiti tokom rada. Precizno planiran eksperiment omogućava racionalno korišćenje vremena, materijala i reagensa.

**Efikasnost u laboratoriji** ne znači brzinu, već sposobnost da se eksperiment izvede pažljivo, sistematski i bez nepotrebnog gubljenja vremena. To se postiže logičnim redosljedom radnih operacija, dobrom organizacijom radnog prostora i kontinuiranom pažnjom. Svaki korak treba unaprijed razmotriti, a bilješke o zapažanjima, mjerama i rezultatima voditi uredno i u realnom vremenu.

Efikasan rad doprinosi ne samo tačnosti rezultata, već i sigurnosti u laboratoriji, jer smanjuje rizik od grešaka, prosipanja reagensa i nezgoda.

Dobro planiran i organizovan eksperiment odraz je profesionalnog pristupa naučnom radu.

### 1.3. REAGENSI I KLASIFIKACIJA PREMA ČISTOĆI

Reagensi su hemijske supstance koje se koriste za izvođenje hemijskih reakcija, analizu uzoraka ili pripremu rastvora u laboratorijskom radu. Njihova **čistoća** direktno utiče na tačnost i pouzdanost eksperimentalnih rezultata, pa se hemikalije klasifikuju prema stepenu čistoće, tj. prema sadržaju nečistoća dozvoljenom za određenu namjenu:

- **Tehnička čistoća** – reagensi koji sadrže veći procenat nečistoća; koriste se u pripremnim postupcima, sintezama i tehničkim procesima gdje visoka čistoća nije presudna. Kod analitičkih određivanja koriste se jedino kao sredstva za pranje. Masovno se koriste u industriji.
- **Hemijska čistoća** (lat. *purum*; čist) – nešto niža čistoća od p. a. (lat. *pro analysi*; za anлізу) koristi se u opštim laboratorijskim radovima za hemijske reakcije, ali ne u analitici.
- **Analitička čistoća** (lat. *pro analysi*; p. a. ) – označava reagente višeg stepena čistoće, pogodne za kvantitativne i kvalitativne analize. Sadržaj nečistoća je minimalan i tačno naveden na pakovanju.
- **Farmaceutska čistoća** – hemikalije koje ispunjavaju zahtjeve farmakopeja, namijenjene upotrebi u farmaceutskoj industriji i ispitivanju lijekova. Nije dovoljno za upotrebu u analitičkoj hemiji.
- **HPLC ili LC-MS čistoća** – posebno pročišćene supstance namijenjene analitičkim tehnikama visoke osjetljivosti, kao što su tečna i gasna hromatografija.

Prilikom izbora reagensa potrebno je obratiti pažnju na **oznake čistoće, rok upotrebe i uslove čuvanja**. Korišćenje odgovarajuće klase čistoće obezbjeđuje pouzdane rezultate i sprečava se unošenje neželjenih varijabli u eksperimentalni postupak.

### 1.4. ZAŠTITA NA RADU U LABORATORIJI

Laboratorijski rad podrazumijeva upotrebu različitih hemikalija od kojih su neke izuzetno toksične i samim tim predstavljaju rizik po zdravlje i bezbjednost studenata i zaposlenih. Eksperimentalni rad dodatno








podrazumijeva laboratorijske operacije - kao što su upotreba plamena, izrazito visokih temperature i upotreba gasa. Zbog svega navedenog, rad u hemijskoj laboratoriji zahtijeva visok stepen pažnje i odgovornosti.

Prije početka rada neophodno je upoznati se sa pravilima bezbjednosti, uputstvima za rukovanje opremom i svojstvima hemikalija koje će se koristiti. Osnovno pravilo u laboratoriji je da se ne preduzima nijedna radnja koja bi mogla dovesti u opasnost bilo koga prisutnog u laboratoriji.

Reagensi se moraju koristiti u minimalno potrebnim količinama i u prostorijama s odgovarajućom ventilacijom. Rad sa opasnim hemikalijama treba uvijek obavljati u digestoru.

Pri prenosu i razblaživanju kiselina i baza treba raditi polako i pažljivo. Svi reagensi moraju biti jasno označeni etiketom sa nazivom, koncentracijom i datumom pripreme. Ne smije se vraćati višak hemikalije u originalnu bocu, niti se smiju miješati nepoznate supstance. Nakon završetka rada, sve posude se zatvaraju, posuđe se pere, a radni sto ostavlja čist i uredan.

Hemikalije se označavaju prema međunarodnom sistemu GHS (eng. *Globally Harmonized System*). Svaka etiketa sadrži piktograme i upozorenja o opasnosti:

-  **Toksično** – otrovno pri udisanju, dodiru ili gutanju;
-  **Zapaljivo** – lako se pali u dodiru s plamenom ili toplotom;
-  **Štetno / Iritantno** – izaziva nadražaj kože, očiju ili disajnih puteva;
-  **Biološka opasnost** – prisustvo mikroorganizama koji mogu izazvati infekciju;
-  **Korozivno** – razara tkiva i metale (kisljine i baze);
-  **Eksplzivno** – može eksplodirati pod određenim uslovima;
-  **Opasno po životnu sredinu** – štetno za vodene organizme.

Ove oznake su vidljive na bocama, ambalaži i sigurnosno-tehničkim listovima, koji sadrže detaljna uputstva o rukovanju, skladištenju i odlaganju hemikalija.

Ukoliko i pored svih preduzetih mjera predostrožnosti ipak dođe do povreda neophodno je zbrinjavanje rana i povrijeđenih.

### **Opekotine od vatre**

Opekotine nastaju djelovanjem plamena, vrelih predmeta ili pare. U laboratoriji se najčešće javljaju pri nepažljivom rukovanju grijačima, plamenicima ili vrućim staklenim posuđem.

Postupak kod povrede:

- Povrijeđeno mjesto odmah rashladiti tekućom hladnom vodom.
- Ne skidati odjeću ako je zalijepljena za kožu.
- Kod manjih opekotina na ranu nanijeti borvazelin ili ulje za opekotine, a kod većih opekotina ne nanositi masti ili ulja.
- Kod težih opekotina, ranu samo prekriti sterilnom gazom i potražiti medicinsku pomoć.

### **Povrede od kiseline**

Kiseline izazivaju hemijske opekotine na koži i sluznicama.

Postupak:

- Povrijeđeno mjesto odmah obilno isprati hladnom tekućom vodom.
- Nakon ispiranja može se primijeniti blaga neutralizacija 1 M rastvorom natrijum-hidrogenkarbonata (soda bikarbona).
- Ako je kiselina dospjela u oči – odmah i dugo ispirati vodom i obavezno potražiti ljekarsku pomoć.

### **Povrede od baze**

Baze (lužine) prodiru dublje u tkivo od kiselina i uzrokuju teže oštećenje.

Postupak kod povrede:

- Mjesto kontakta odmah isprati obilno hladnom vodom.
- Zatim se može koristiti blaga neutralizacija razblaženim rastvorom sirćetne ili borne kiseline koncentracije oko 0,5 M.
- Kod povreda oka ili većih površina kože – hitno ljekarsko zbrinjavanje.

### **Trovanje gasom**

Udisanje otrovnih gasova (npr. hlora, sumpor-dioksida, amonijaka, ugljen-monoksida) može biti opasno po život.

Postupak kod povrede:

- Povrijeđenog odmah izvesti na svjež vazduh.
- Ako ne diše, započeti vještačko disanje.

- Ne davati ništa na usta.
- Odmah pozvati hitnu pomoć i obezbijediti mir i toplotu do dolaska ljekara.

## 2. OBRADA REZULTATA KVANTITATIVNE ANALIZE

U kvantitativnoj hemijskoj analizi cilj je odrediti količinu određene supstance u uzorku sa što većom tačnošću i preciznošću. Nakon eksperimentalnog rada, dobijeni rezultati se obrađuju statistički kako bi se procijenila njihova pouzdanost i preciznost mjerenja.

Osnovni pojmovi koji se tiču rezultata kvantitativne analize su:

- **Tačnost** (eng. *accuracy*): pokazuje koliko je izmjerena vrijednost bliska stvarnoj (prihvaćenoj) vrijednosti.
- **Preciznost, reproducibilnost** (eng. *precision*): pokazuje međusobno slaganje pojedinačnih rezultata serije mjerenja, bez obzira na njihovu tačnost.
- **Slučajna greška** (eng. *random error*): varira nepredvidivo od mjerenja do mjerenja; može biti pozitivna ili negativna i smanjuje se povećanjem broja ponavljanja.
- **Sistematska greška** (eng. *systematic error*): ima stalnu veličinu i pravac; uzrokovana je neispravnim instrumentom, nečistoćom reagensa ili pogrešnim postupkom.
- **Gruba greška** (eng. *gross error*): posljedica je nepažnje, pogrešnog očitavanja, miješanja uzoraka i sličnih propusta; takvi rezultati se odbacuju.

Rezultati kvantitativnih mjerenja se obično ponavljaju više puta, a zatim se računa **aritmetička sredina (prosječna vrijednost)**:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

Odstupanje pojedinačnih rezultata od srednje vrijednosti izražava se pomoću **standardne devijacije (s)**:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Manja standardna devijacija ukazuje na veću preciznost rezultata.

**Relativna greška (Er)** koristi se za procjenu tačnosti mjerenja:

$$E_r = \frac{(x_{izmjerena} - x_{stvarna})}{x_{stvarna}} \times 100\%$$

## 2.1. ZNAČAJNE CIFRE

Rezultat mjerenja se prikazuje sa onoliko **značajnih cifara** koliko to opravdava preciznost upotrijebljenog instrumenta.

Kod određivanja značajnih cifara izvjesni problemi mogu nastati kod pisanja nule, jer nula može, a i ne mora biti značajna cifra. Nula je značajna cifra ukoliko je dio broja, kao u primjeru 2,0204 g ili 20,05 mL. Nula je u datim primjerima omeđena drugim ciframa i u takvim slučajevima uvijek je značajna.

Kada je nula samo sa desne strane omeđena ciframa onda nije značajna. U primjeru mase filter-papira koja iznosi 0,0012 g postoje dvije značajne cifre a to su 1 i 2. Nule sa lijeve strane služe da se pokaže na kojem decimalnom mjestu stoje značajne cifre. Broj se može zapisati i kao  $1,2 \cdot 10^{-3}$  i u tom slučaju nema zabune oko značajnih cifara. Prateći ovo objašnjenje možemo zaključiti da brojevi 0,012 g, 0,00012 g i 0,000012 g takođe imaju po dvije značajne cifre.

Kada je nula samo sa lijeve strane omeđena drugim ciframa onda može, a i ne mora biti značajna. Ako se neka masa iznosi tačno 0,0100 g onda su i dvije nule nakon jedinice značajne i treba ih uvijek pisati jer one govore o tačnosti ovog mjerenja. Analogno tome, ukoliko je u titraciji utrošeno tačno 25 mililitara standardnog rastvora onda to treba zapisati kao 25,00 mL, gdje su obje nule značajne cifre. Primjer kada nula nije značajna cifra je kada zapreminu rastvora od 1,0 L želimo da izrazimo u mililitrima i ona tada iznosi 1 000 mL. Broj značajnih cifara se ovde ne mijenja, i dalje imamo dvije značajne cifre jer treća i četvrta cifra kod broja 1 000 nisu poznate i u ovom slučaju izražavaju samo red veličine i nisu značajne.

## 2.2. PRAVILA ZAOKRUŽIVANJA

Rezultat analize uvijek se izražava samo sa značajnim ciframa, a cifre koje nisu značajne se odbacuju. Pravila zaokruživanja su:

1. Ukoliko se iza posljednje značajne cifre koja ostaje u rezultatu nalazi cifra veća od pet, posljednja značajna cifra u rezultatu se povećava za jedan. Na primjer, broj 30,0679 zaokružen na četiri značajne cifre iznosi 30,07.
2. Ukoliko se iza posljednje značajne cifre koja ostaje u rezultatu nalazi cifra manja od pet, posljednja značajna cifra u rezultatu ostaje nepromijenjena. Na primjer, broj 30,0622 zaokružen na četiri značajne cifre iznosi 30,06.
3. Ukoliko se iza posljednje značajne cifre koja ostaje u rezultatu nalazi cifra pet postoje dva slučaja:
  - a) Ako se iza broja pet nalaze cifre koje nisu nula onda se posljednja značajna cifra povećava za jedan. Tako se broj 30,0351 zaokružuje na 30,04.
  - b) Ako se iza broja pet ne nalaze druge cifre ili su one nula, zaokruživanje se vrši na najbliži parni broj. Primjeri zaokruživanja su:  $30,425 = 30,42$ ;  $30,475 = 30,48$ .

### 3. OSNOVNI PRINCIPI GRAVIMETRIJSKE ANALIZE

**Gravimetrijska analiza** ili **gravimetrija** je najstarija metoda kvantitativne hemijske analize. Ova metoda analize usavršena je još tokom 19. vijeka i razvijena je za većinu elemenata Periodnog sistema elemenata.

Gravimetrija se zasniva na mjerenju mase ispitivane supstance koja se u toku analize izdvaja iz uzorka u elementarnom obliku ili u obliku jedinjenja poznatog hemijskog sastava. Izdvajanje ispitivane supstance se najčešće vrši taloženjem u obliku teško rastvornog jedinjenja.

Ovu metodu odlikuje vrlo visoka tačnost određivanja. Međutim, nedostatak je dugotrajnost postupka koji se sastoji od niza delikatnih radnji za čije obavljanje je potrebna tačnost, pedantnost i strpljenje. Zbog svega navedenog gravimetrija se sve manje koristi, a mijenjaju je brže i jednostavnije metode: volumetrija i instrumentalne metode. Gravimetriju je pogodno koristiti u slučaju manjeg broja uzoraka kod kojih je potrebno postići vrlo visoku tačnost određivanja.

Da bi se neka taložna reakcija koristila kod gravimetrijskog određivanja neophodno je da ispuni određene uslove:

- reakcija određivanja mora da bude kvantitativna, to jest taloženje mora da bude kvantitativno tako da u rastvoru iznad taloga ne ostaje više od  $10^{-6}$  mol/L ispitivane supstance,
- poželjno je da izdvojeni talog bude kristalan, kako bi se lakše filtrirao,
- izdvojeni talog mora biti dovoljno čist,
- mjereni oblik mora da bude jedinjenje poznatog hemijskog sastava,
- poželjno je da talog koji se mjeri nije higroskopan i da ne reaguje sa kiseonikom i ugljen-dioksidom iz vazduha,
- poželjno je i da molekulska masa jedinjenja koje se mjeri bude što veća jer se tako greška mjerenja mase značajno smanjuje.

Operacije u gravimetrijskoj analizi imaju određeni redosljed a to je:

1. taloženje,
2. filtracija i ispiranje,
3. sušenje i žarenje,
4. mjerenje mase,
5. izračunavanje rezultata analize.

## Taloženje

Ispitivana supstanca se uz pomoć taložnog reagensa prevodi u slabo rastvorno jedinjenje. Taložni reagensi mogu biti **specifični** i **selektivni**. Specifični taložni reagensi talože samo ispitivani jon, ali oni su vrlo rijetki. Zato se uglavnom koriste selektivni reagensi koji mogu da istalože cijelu grupu jona. U gravimetrijskoj analizi to nije poželjno pa se joni koji se talože istim taložnim reagensom moraju ukloniti iz ispitivanog rastvora ili maskirati (npr. prevesti u neko kompleksno jedinjenje iz koga se ne mogu istaložiti).

Taloženje se izvodi u staklenoj čaši uz miješanje i na povišenoj temperaturi. Taložni reagens dodaje se polako, u tankom mlazu, niz zidove čaše, kako bi se izbjeglo prosipanje i prskanje rastvora. Da li smo taloženje izveli do kraja provjerava se tako što se pusti da se talog slegne a zatim se lagano, u bistri dio tečnosti iznad taloga, dodaje taložni reagens. Ako se rastvor zamuti, taloženje nije završeno. U protivnom, ako rastvor ostaje bistar taloženje je završeno. Taložni reagens se uvijek dodaje u malom višku kako bismo obezbijedili kvantitativno taloženje i smanjili rastvorljivost taloga. Veliki višak taložnog reagensa bi izazvao suprotan efekat (povećao rastvorljivost taloga, soni efekat).

Uslovi pod kojima izvedemo operaciju taloženja utičaću na osobine nastalog taloga, koji može biti koloidni i kristalni.

**Koloidni talozi** su oni kod kojih je prečnik čestica 1–100 nm. Zbog izuzetno malih dimenzija čestica taloga, specifična površina je velika pa je velika kontaktna površina sa matičnim rastvorom. Ovo su vrlo izražene pojave koje se dešavaju na granici faza čvrsto-tečno, a jedna od značajnih je adsorpcija drugih jona i molekula iz rastvora što dovodi do onečišćenja taloga. Zbog toga je talog prije filtracije neophodno ispirati, najbolje nekim rastvorom elektrolita. Pogodne za upotrebu su amonijumove soli koje se adsorbuju na površini taloga, a zatim u toku termičke obrade ispare.

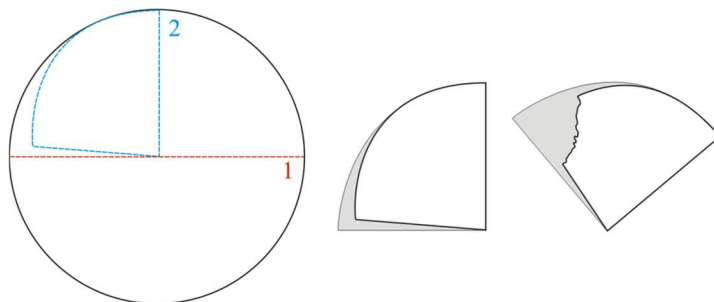
**Kristalni talozi** nastaju u dva uzastopna procesa: stvaranje centra kristala i rast kristala. Relativne brzine ova dva procesa određuju veličinu kristala. Kristalni, krupnozrnasti talozi su najpoželjniji u gravimetrijskoj analizi jer se najlakše filtriraju. Oni nastaju kada se taloženje vrši u uslovima povećane rastvorljivosti (povišena temperatura i pH ukoliko ima takav uticaj na rastvorljivost taloga) uz lagani dodatak taložnog reagensa i konstantno miješanje. Međutim, postoje talozi koje odlikuje izuzetno mala rastvorljivost,

kao što je npr. barijum-sulfat, i kod kojih je nemoguće izbjeći nastanak sitnozrnastog taloga. Ovakvi talozi moraju da odstoje kako bi nastali krupniji kristali. Ovu pojavu nazivamo **starenje taloga**. Krupnije čestice nastaju zato što se talog u toku stajanja, zbog dinamičke ravnoteže, rastvara pa zatim ponovo stvara uz formiranje krupnijih kristala. Ako se starenje odvija pri povišenoj temperaturi, onda ovaj proces nazivamo **digestija**.

### **Filtracija i ispiranje taloga**

Za proces filtracije taloga, u gravimetrijskoj analizi se koristi **kvantitativni filter-papir i lončići za filtraciju**, koji mogu biti porcelanski ili stakleni. Izbor zavisi od karakteristika taloga, kao i od toga da li talog nakon filtracije treba sušiti ili žariti.

Ako se talog poslije filtracije i ispiranja žari onda se za filtraciju koristi kvantitativni filter-papir. **Kvantitativni filter-papir** pripremamo tako što ga presavijamo tačno na polovinu, a zatim još jedanput na četvrtinu, ali tako da se dvije polovine ne podudaraju potpuno (Slika 1). Ovako pripremljen filter-papir stavlja se u lijevak. Gornji rub filter papira mora biti oko 0,5 cm ispod gornje ivice lijevka. Filter-papir se zatim pokvasi destilovanom vodom i pažljivo pritisne uz zid lijevka. Voda koja prolazi kroz cijev lijevka mora je u potpunosti ispuniti (bez ostataka mjehurova vazduha). Lijevak, koji stoji na stalku, namješta se tako da duži dio koso zasječene cijevi stoji uz ivicu čaše u koju će curiti filtrat. Cijev lijevka ni u jednom momentu ne smije biti zaronjena u filtrat.



**Slika 1.** Priprema filter-papira

Talog se filtrira **dekantacijom**, to jest tako da se prvo odvaja matični rastvor i to preko staklenog štapića, a na kraju se prenese i sam talog. Jednom kada se stakleni štapić stavi u čašu u kojoj se vrši taloženje ne smije se više vaditi i spuštati na sto, jer bi se tako izgubio dio ispitivane supstance. U toku filtracije, filter-papir se puni najviše do  $\frac{2}{3}$  njegove visine u lijevku.



Slika 2. Filtracija taloga

Kada je dekantovanje završeno počinje **ispiranje** preostalog taloga u čaši. Dodaje se mala količina rastvora za ispiranje, promiješa se staklenim štapićem, a zatim se čaša ostavi na stolu da se talog slegne (zgodno je čašu blago nasloniti, npr. na obrnuto okrenuto satno staklo) i nakon toga se ponovo izvrši dekantacija rastvora za ispiranje. Postupak ispiranja taloga u čaši ponovi se najmanje tri puta i tek tada se talog prenosi na filter-papir. Prenošenje taloga vrši se uz pomoć rastvora za ispiranje tako što se doda dovoljna zapremina na talog u čaši, a zatim se talog i rastvor brzo promiješaju i pažljivo prenese preko staklenog štapića na filter papir. Postupak se ponavlja dok se sve čestice taloga ne prenese. Dio zaostalih čestica po zidovima čaše može se skinuti tako što se upotrijebi mali komadić filter papira, kojim se zatim, uz pomoć staklenog štapića, čestice odvoje od zidova čaše i prenese zajedno sa komadićem papira na lijevak. Nakon prebacivanja taloga na lijevak počinje njegovo ispiranje na lijevku. Ispiranje je efikasnije ukoliko se koriste manje zapremine rastvora za ispiranje u više navrata. Cilj ispiranja je oslobađanje od stranih jona koji

predstavljaju onečišćenje. Da bismo se uvjerali da smo ispiranje uspješno obavili provjerava se prisustvo stranog jona u filtratu. Ako smo se, na primjer, htjeli osloboditi hloridnih jona onda se, nakon što smo ispiranje taloga na lijevku ponovili 7–8 puta, uzme dio filtrata iz lijevka u epruvetu, nakon posljednjeg ispiranja, i doda  $\text{AgNO}_3$ . Ukoliko dođe do bijelog zamućenja znači da ispiranje još nije završeno. Ako je filtrat nakon dodatka  $\text{AgNO}_3$  bistar, talog je čist i ispiranje je završeno.

Ako će se talog nakon filtracije sušiti, a ne žariti, u tom slučaju koristimo **filter lončić**. Filter lončići se prije upotrebe pripremaju tako što se kuvaju u tehničkoj HCl, zatim u česmenskoj i na kraju u destilovanoj vodi. Nakon kuvanja, ispiraju se destilovanom vodom. Poslije pranja, lončići se suše (stakleni) ili žare (porcelanski) do konstantne mase. Filter lončići se postavljaju na vakuum bocu uz pomoć gumenog prstena. Proces filtracije preko filter lončića je potpuno isti kao i kada se koristi filter papir.

### **Sušenje i žarenje taloga**

Sušenje podrazumjeva zagrijavanje taloga na temperaturu do  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , a žarenje zagrijavanje na temperature od  $250$  do  $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Filter papir pažljivo se vadi iz lijevka, umota tako da se ne pocijepa i smješta u porcelanski lončić koji je prethodno žaren do konstantne mase. Prvo se vrši spaljivanje filter-papira tako što se lončić sa talogom postavi na šamotni trougao iznad plamenika. Lončić se pozicionira pod uglom od  $45^\circ$ . Spaljivanje se obavlja pažljivo, sve vrijeme pazeći da se papir ne zapali. Kada je filter-papir potpuno ugljenisan, crne boje, gasovi se više ne razvijaju, spaljivanje je završeno i lončić se mašicama prebacuje u peć za žarenje i žari do konstantne mase. Nakon što protekne vrijeme potrebno za žarenje, lončić se vadi mašicama, prebacuje u eksikator, hladi 30 minuta i mjeri. Poslije prvog mjerenja ponovo se žari, hladi i mjeri sve do postizanja konstantne mase.

Ako se filtracija obavljala uz pomoć lončića, onda se talog suši na temperaturi od  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , vadi mašicama i prebacuje u eksikator, gdje se hladi i zatim mjeri masa. Sušenje, hlađenje i mjerenje se ponavlja do postizanja konstantne mase.

### **Mjerenje mase**

Mjerenje mase u gravimetriji vrši se na analitičkoj vagi. Svim lončićima koji se koriste u eksperimentu potrebno je odrediti masu tako što se oni prethodno,

prazni, suše ili žare pod istim uslovima (vrijeme i temperatura) kao i talog. Sušenje i žarenje u gravimetriji se obavlja do konstantne mase. To znači da se postupak termičke obrade, hlađenja i mjerenja mase ponavlja sve dok se masa u dva uzastopna mjerenja praktično više ne mijenja tj. razlika maksimalno može biti  $\pm 0,2$  mg.

### **Izračunavanje rezultata analize**

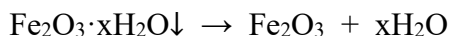
Izračunavanje rezultata gravimetrijske analize objasnićemo na primjeru određivanja gvožđa radi lakšeg razumijevanja:

Određivanje mase praznog lončića (dovođenje do konstantne mase):

- ✓ prvo mjerenje nakon žarenja i hlađenja – 20,5673 g,
- ✓ drugo mjerenje nakon žarenja i hlađenja – 20,5668 g,
- ✓ treće mjerenje nakon žarenja i hlađenja – 20,5670 g.

**Masa praznog lončića je 20,5669 g** (uzima se srednja vrijednost mjerenja koja zadovoljavaju uslov preciznosti).

Gvožđe se taloži u obliku hidratisanog gvožđe-oksida sa promjenljivim sadržajem vode,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Nakon žarenja dobija se  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



što ujedno predstavlja i mjereni oblik.

Određivanje mase lončića sa talogom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (dovođenje do konstantne mase):

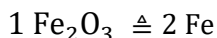
- ✓ prvo mjerenje nakon žarenja i hlađenja – 20,9907 g,
- ✓ drugo mjerenje nakon žarenja i hlađenja – 20,9902 g,
- ✓ treće mjerenje nakon žarenja i hlađenja – 20,9900 g.

**masa lončića sa talogom je 20,9901 g.**

**Masa taloga poslije žarenja:  $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 20,9901 - 20,5669 = 0,4232$  g**

Masu gvožđa izračunaćemo uz pomoć **gravimetrijskog faktora**. Gravimetrijski faktor predstavlja odnos molekularnih masa traženog oblika i mjerenog oblika, poštujući pri tome njihov stehiometrijski odnos.

Stehiometrijski odnos između traženog oblika i mjenenog oblika u ovom konkretnom slučaju je:



Pa će gravimetrijski faktor biti:

$$F(\text{Fe}) = \frac{2 \cdot A(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,85}{159,70} = 0,6994$$

Gravimetrijski faktor za jedan tip određivanja uvijek je isti.

**Masa gvožđa preko gravimetrijskog faktora je:**

$$m(\text{Fe}) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot F(\text{Fe}) = 0,4232 \text{ g} \cdot 0,6994 = 0,2960 \text{ g}$$

### 3.1. LABORATORIJSKO POSUĐE I PRIBOR U GRAVIMETRIJI

**Čaše** su izrađene od stakla i obično se koriste zapremine 250, 400 ili 600 mL. Koristimo visoku formu.

**Kvantitativni lijevak** odlikuje konus čiji je ugao 60°.

**Filter-lončići** mogu biti porcelanski sa poroznim dnom ili stakleni sa dnom od sinterovanog stakla. Filtracija se obavlja uz pomoć vakuuma koji ne treba da bude previše jak kako bi rastvor neko vrijeme ostao u kontaktu sa talogom.

**Porcelanski lončići** se koriste za rad na visokim temperaturama (oko 1 000 °C), a proizvode se sa različitom poroznošću kojoj odgovaraju oznake: A1, A2, A3 i A4. Što je broj manji, manji je i prečnik pora.

**Stakleni filter-lončići** koriste se za filtraciju taloga koji će se kasnije sušiti (do 300 °C). Izrađuju se sa različitim stepenom poroznosti kojima odgovaraju oznake: G1, G2, G3 i G4. Veći broj označava manji prečnik pora. Ovi stakleni lončići zovu se i Guč (eng. *Gooch*) lončići prema američkom hemičaru Frenku Ostinu Guču (eng. *Frank Austin Gooch*) koji ih je prvi upotrijebio (Slika 3).



**Slika 3.** Stakleni filter-lončić (Guč)

**Filter-papir** koji se koristi kod gravimetrijske analize je kvantitativni, jer je nakon žarenja njegova masa zanemarljiva (manja od 0,0001 g). Filter-papiri se komercijalno proizvode tako da mogu imati različit prečnik i različitu poroznost.

Kolutovi filter-papira su uglavnom prečnika: 5, 7, 9, 11, 12 i 12,5 cm. Veličina filter-papira se bira na osnovu količine taloga, a poroznost na osnovu veličine čestica taloga.

Prema poroznosti kvantitativni filter-papiri mogu biti:

- **crna traka** (koristi se za želatinozne taloge, taloge najkrupnijih čestica),
- **bijela traka** (koristi se za taloge srednje veličine čestica),
- **plava traka** (koristi se za sitnozrnaste taloge).

**Lončići za žarenje** (njem. *der Tiegl*) služe za žarenje taloga na plamenu ili u peći za žarenje. Izrađuju se od različitih materijala: gvožđa, kvarca, zlata, srebra, nikla, ali najveću upotrebu imaju oni od porcelana (Slika 4) i platine. Porcelanski lončići koriste se na temperaturi do 1 200 °C. Ovi lončići se ne mogu koristiti pri radu sa HF i topljenju sa alkalnim karbonatima. U slučaju kada ne možemo koristiti porcelanski lončić, koristi se platinski. Treba voditi računa da se platina rastvara u carskoj vodi i u rastvorima oksidacionih sredstava, a takođe se ne može koristiti za određivanje olova, bakra, srebra i cinka.



**Slika 4.** Porcelanski lončići za žarenje

**Eksikator** je posuda od ojačanog stakla koji predmete štiti od vlage i prašine (Slika 5). Na samo dno eksikatora stavlja se sredstvo za sušenje (dehidrataciono sredstvo) koje uklanja vlagu iz eksikatora. Najčešće se kao dehidrataciona sredstva koriste silika gel, anhidrovani kalcijum-sulfat, anhidrovani kalcijum-hlorid itd. Kada se dehidrataciono sredstvo zasiti vlagom treba ga zamijeniti ili osušiti pa zatim opet vratiti u eksikator. U eksikatoru se vrši hlađenje lončića nakon sušenja/žarenja, kako onih praznih, tako i onih sa talogom.



**Slika 5.** Eksikator

Eksikator se zatvara staklenim poklopcem sa šlifom koji se premaže sa vakuum masti koja omogućava hermetičko zatvaranje. Kada se nakon žarenja, lončići smjeste u eksikator, ne treba ga odmah zatvarati jer bi tada došlo do „skakanja poklopca”, a nakon toga vakuumiranja. Eksikator se tada ne može otvoriti. Umjesto zatvaranja, u početku treba kratko vrijeme prevlačiti poklopac preko posude eksikatora u horizontalnoj ravni pa tek zatim zatvoriti. Postoje i eksikator koji na poklopcu imaju ventil za vazduh koji onemogućava vakuumiranje. Nakon što zatvorimo eksikator, ventil nekoliko minuta držimo otvorenim, a zatim ga zatvaramo. Eksikator se nikada ne drži otvoren.

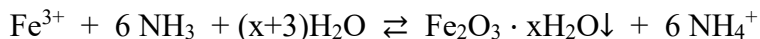
Poklopac pomjeramo tek toliko da uzmemo lončić iz njega i zatim ga odmah zatvaramo.

**Mašice** služe za prenošenje lončića. Ako prenosimo zagrijane posude onda i mašice treba zagrijati, dok za ohlađene posude nije potrebno zagrijavanje mašica.

**Analitička vaga** masu mjeri na četiri decimale (sa tačnošću  $\pm 0,1$  mg). Analitička vaga treba da stoji u posebnoj prostoriji na kamenom stolu koji onemogućava vibracije. Temperatura u prostoriji treba da je konstantna i da iznosi 25 °C. Vaga ne treba da stoji blizu prozora i radijatora. U blizini vage ne treba držati hemikalije i vodu jer bi oni mogli izazvati koroziju. Tačnu masu predmeta koji mjerimo možemo dobiti jedino ako je on iste temperature kao i vaga. Predmete koje mjerimo smještamo na sredinu tase. Dok vršimo mjerenje, vratanca vage moraju biti zatvorena.

### 3.2. GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE GVOŽĐA

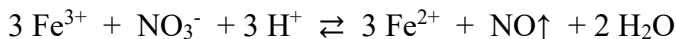
Gvožđe(III)-joni se iz rastvora talože amonijakom pri čemu nastaje teško rastvorni hidratizirani oksid gvožđa:



Hidratizirani oksid gvožđa  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ima promjenljivi sadržaj vode, u toku žarenja se prevodi u  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i to je oblik u kojem se mjeri:



Ukoliko su u rastvoru, prije taloženja, prisutni Fe(II)-joni treba ih postupkom oksidacije, azotnom kiselinom, prevesti u Fe(III)-jone. U protivnom, u toku taloženja nastaje  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , koji ima značajno veću rastvorljivost nego  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Reakcija oksidacije Fe(III)-jona azotnom kiselinom je:



Taloženje Fe(III)-jona vrši se amonijakom, a ne natrijum-hidroksidom ili kalijum-hidroksidom, jer se adsorbovani katjoni na površini taloga mnogo teže uklanjaju u postupku ispiranja, za razliku od amonijum jona, koji ispare u toku termičke obrade taloga.

Iako ima veoma nisku rastvorljivost ( $4,8 \cdot 10^{-5}$  mg/L), talog  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  je koloidan i podložan peptizaciji pa se taloženje izvodi uz prisustvo elektrolita  $\text{NH}_4\text{OH}$  kako bi se dobio stabilniji talog, smanjene adsorpcijske moći i koji se zatim lakše filtrira.

Zagrijavanje rastvora koji sadrže Fe(III)-soli dovodi do hidrolize i stvaranja sluzavog taloga po zidovima čaše. Hidroliza se može izbjeći dodatkom hlorovodonične kiseline u rastvor pa se taloženje Fe(III)-jona vrši iz kiselih, zagrijanih rastvora. Na početku taloženja,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  je u obliku hidro-sola, ali zagrijavanjem uz elektrolit koagulira u želatinoznu masu. Produženo zagrijavanje i starenje taloga nisu poželjni, jer talog postaje sluzav i teško se filtrira.

Gravimetrijskom određivanju gvožđa smeta prisustvo jona koji talože sa amonijakom, a to su Al(III)-jon i Cr(III)-jon. Takođe, ne smiju biti prisutni

fosfati, silikati i arsenati, jer oni sa Fe(III)-jonima grade teško rastvorne soli kao i supstance koje sa jonima gvožđa obrazuju kompleksne soli.

#### Neophodni reagensi

NH<sub>4</sub>Cl (g)

NH<sub>4</sub>OH (1 : 1)

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 1% rastvor

AgNO<sub>3</sub> i HNO<sub>3</sub>, rastvori za ispitivanje hlorida

#### Neophodan pribor i posuđe

odmjerni sud, 250 mL

trbušasta pipeta, 50 mL

čaša, 400 mL

čaša, 250 mL

stakleni štapić

satno staklo

kvantitativni lijevak

stalak za lijevak

kvantitativni filter papir „crna traka“

lončić za žarenje

eksikator

#### **Postupak:**

Rastvor za analizu, koji se nalazi u odmjernom sudu od 250 mL, dopuni se do oznake i promućka. Trbušatom pipetom se prenese odgovarajući alikvot u čašu od 400 mL. Važno je napomenuti da se pipeta prethodno ispere rastvorom za analizu pa se tek nakon toga prenosi alikvot! U čašu se zatim dodaje NH<sub>4</sub>Cl (2 g) i 200 mL vruće destilovane vode. Gvožđe se zatim taloži dodatkom rastvora NH<sub>4</sub>OH (1 : 1) u tankom mlazu, niz zidove čaše uz stalno miješanje sve dok se ne počne osjećati karakteristični miris na amonijak. Pusti se da se talog malo slegne a zatim se vrši filtracija kroz naborani filter-papir „crna traka“ procesom dekantacije. Kada je dekantacija završena, vrućim rastvorom NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> vrši se ispiranje taloga u čaši. Zapremina od oko 100 mL amonijum-nitrata doda se na talog u 3–4 porcije i nakon svakog dodavanja vrši se dekantacija. Zatim se talog kvantitativno prenese na filter-papir i nastavi ispiranje sve do negativne reakcije na hloridne jone. Kada se talog ocijedi

prenosi se u umotanom filter-papiru u prethodno izžaren i izmjereno, lončić za žarenje. Pažljivo se spali filter-papir, pazeći pri tome da se ne pojavi plamen, a zatim se vrši žarenje na 900 °C u peći za žarenje. Nakon žarenja, lončić sa talogom, toplim mašicama prenosi se u eksikator i hladi u trajanju od oko 30 minuta. Kada je talog ohlađen, lončić se iz eksikatora uzima mašicama i prenosi na analitičku vagu i mjeri.

Zadatak:

Izračunati masu (g) gvožđa u zapremini odmjernog suda u kome je dobijen uzorak! Masu izraziti na četiri decimale.

Masa se računa pomoću gravimetrijskog faktora:

$$F(\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{2 \cdot A(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \cdot 55,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{159,70 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,6994$$

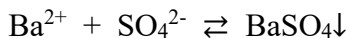
$$m(\text{Fe}) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 0,6994$$

Rezultat analize izraziti kao:

$m(\text{Fe}) / \text{zapr. odmjernog suda} = \underline{\quad}, \underline{\quad} \underline{\quad} \underline{\quad} \text{ g}$

### 3.3. GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE SULFATA

Određivanje se zasniva na reakciji:



Nakon žarenja talog ne mijenja oblik, mjeri se u obliku  $\text{BaSO}_4$ . Taložni reagens je rastvor barijumove soli:  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Na ovaj način može se odrediti i sumpor, kao i joni koji grade nerastvorne sulfata:  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$ . Rastvorljivost barijum-sulfata iznosi 2,44 g/L te se ona mora smanjiti što se vrši dodatkom taložnog reagensa u višku.

Talog barijum-sulfata je izuzetno sitan. Da bi se dobili veći kristali taloženje se radi pri povišenoj temperaturi, uz polagano dodavanje taložnog reagensa i iz kisele sredine.

I pored svih preduzetih mjera za ukрупnjavanje čestica taloga, za filtraciju se koristi najgušći filter-papir „plava traka“.

Prilikom određivanja sulfata u rastvoru ne smiju biti prisutni: nitrati, hlorati, alkalni metali, aluminijum, kalcijum, hrom(III)-jon i Fe(III)-jon. Navedeni joni lako koprecipituju.

Barijum-sulfat adsorbuje vodu, ali ona ispari prilikom žarenja.

#### Neophodni reagensi

rastvor  $\text{BaCl}_2$ , 10%

rastvor  $\text{HCl}$ , 2 mol/L

$\text{AgNO}_3$  i  $\text{HNO}_3$ , rastvori za ispitivanje hlorida

#### Neophodan pribor i posuđe

odmjerni sud, 250 mL

trbušasta pipeta, 50 mL

čaša, 400 ili 600 mL

čaša, 250 mL

čaša, 50 mL

menzura, 10 mL

stakleni štapić

satno staklo

kvantitativni lijevak

stalak za lijevak  
kvantitativni filter-papir „plava traka“  
lončić za žarenje  
eksikator

**Postupak:**

Rastvor za analizu, koji se nalazi u odmjernom sudu od 250 mL, dopuni se do oznake i promućka. Trbušatom pipetom se prenese odgovarajući alikvot u čašu od 400 mL. Važno je napomenuti da se pipeta prethodno ispere rastvorom za analizu pa se tek nakon toga prenosi alikvot! Rastvor u čaši se razblaži do približno 250 mL i doda se 5 mL HCl. Ovako pripremljen rastvor zagrije se do ključanja. Odmjeri se 10 mL taložnog reagensa i prenese u čašu od 50 mL i zatim zagrije. Nakon zagrijavanja obje čaše se prenese na radni sto i tada započne taloženje. Taložni reagens se dodaje izuzetno polagano, kap po kap, uz neprekidno miješanje (proces taloženja treba da traje 10 minuta). Kada je taloženje završeno i talog se slegao, izvrši se provjera kvantitativnosti taloženja tako što se niz zidove čaše u tankom mlazu doda taložni reagens u bistri dio rastvora iznad taloga. Ako rastvor ostane bistar taloženje je potpuno, a ako se pojavi zamućenje doda se još taložnog reagensa. Nakon završenog taloženja čašu, u koju je uronjen stakleni štapić, prekriti satnim staklom i ostaviti preko noći u cilju digestije taloga. Nakon digestije, vrši se filtracija dekantacijom. Nakon obavljene dekantacije talog se ispira u čaši destilovanom vodom (2 – 3 puta) i kvantitativno prenosi na lijevak gdje se nastavlja ispiranje do negativne reakcije na hloride (dodatkom  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{HNO}_3$  u filtrat koji izlazi iz lijevka). Kada se talog ocijedi, prenosi se, u umotanom filter-papiru, u prethodno izžaren i izmjeran lončić za žarenje. Pažljivo se spali filter-papir, pazeći pri tome da se ne pojavi plamen, a zatim se vrši žarenje na  $900\text{ }^\circ\text{C}$  u peći za žarenje. Nakon žarenja, lončić sa talogom, toplim mašicama prenosi se u eksikator i hladi u trajanju od oko 30 minuta. Kada je talog ohlađen, lončić se iz eksikatora uzima mašicama i prenosi na analitičku vagu i mjeri.

Zadatak:

Izračunati masu (g) sulfata u zapremini odmjernog suda u kome je dobijen uzorak! Masu izraziti na četiri decimale.

Masa se računa pomoću gravimetrijskog faktora:

$$F(\text{SO}_4^{2-}/\text{BaSO}_4) = \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{233,43 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,4113$$

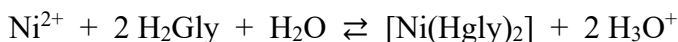
$$m(\text{SO}_4^{2-}) = m(\text{BaSO}_4) \cdot 0,4113$$

Rezultat analize:

$m(\text{SO}_4^{2-})$  / zapr. odmjernog suda = \_\_, \_\_ \_\_ \_\_ \_\_ g

### 3.4. GRAVIMETRIJSKO ODREĐIVANJE NIKLA

Gravimetrijsko određivanje nikla vrši se taloženjem dimetilglioksimom (H<sub>2</sub>Gly) uz dodatak amonijaka iz rastvora Ni<sup>2+</sup> soli. Nastaje talog nikel-dimetilglioksima, malina crvene boje, prema reakciji:



Taloženje se obično vrši pri pH = 5–10, jer se nikel-dimetilglioksim rastvara u kiseloj, kao i jako baznoj sredini. Talog se još rastvara u alkoholu i vreloj vodi. Dimetilglioksim je bijeli, kristalni prah koji ima vrlo slabu rastvorljivost u vodi pa se za taloženje koristi njegov 1 % alkoholni rastvor. Zbog slabe rastvorljivosti u vodi ne smije se dodati veliki višak taložnog reagensa jer tako dolazi do njegovog taloženja u obliku bijelih kristala (postprecipitacije).

Talog nikel-dimetilglioksima je kristalan, amorfan i ima negativnu karakteristiku da se penje uz zidove čaše. Zbog voluminoznosti taloga, u uzorku se ne smije nalaziti više od 50 mg nikla.

Da bi se postigla kvantitativnost taloženja dodaje se amonijak u malom višku koji neutrališe prisutne H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> - jone.

Kako bi se dobio talog krupnijih čestica, pogodan za filtraciju, taložni reagens se dodaje u topli i slabo kiseli rastvor Ni<sup>2+</sup> soli, a tek zatim se dodaje amonijak u višku. Dodavanjem rastvora dimetilglioksima u hladan, amonijačni rastvor Ni<sup>2+</sup> soli dobija se voluminozni talog koji se teško filtrira.

Za filtraciju se koristi stakleni guč najveće gustine (G3 ili G4) uz upotrebu vakuuma. Ispiranje se vrši vodom, a prilikom filtracije treba paziti da rastvor uvijek prekriva talog u guču.

Nakon filtracije talog se suši na maksimalno 130 °C, jer ga više temperature razlažu. Sastav taloga se ne mijenja do 170 °C.

#### Neophodni reagensi

rastvor HCl, (1 : 1)

dimetilglioksim, 1% alkoholni rastvor

rastvor NH<sub>3</sub>, (1 : 4)

AgNO<sub>3</sub> i HNO<sub>3</sub>, rastvori za ispitivanje hlorida

#### Neophodan pribor i posuđe

odmjerni sud, 250 mL  
trbušasta pipeta, 50 mL  
čaša, 400 ili 600 mL  
menzura, 50 mL  
stakleni štapić  
satno staklo  
stakleni guč, G4  
vakuum boca  
eksikator

**Postupak:**

Rastvor za analizu, koji se nalazi u odmjernom sudu od 250 mL, dopuni se do oznake i promućka. Trbušatom pipetom se prenese alikvot u čašu od 400 mL i razblaži sa oko 200 mL destilovane vode. Važno je napomenuti da se pipeta prethodno ispere rastvorom za analizu pa se tek nakon toga prenosi alikvot! Rastvor se zakiseli sa nekoliko kapi HCl (lakmus), a zatim zagrijava do temperature oko 80 °C. U zagrijani rastvor dodaje se taložni reagens (25 mL) uz stalno miješanje. Da bi taloženje bilo kvantitativno, kiselina se neutrališe dodatkom amonijaka, kap po kap do alkalne reakcije (do pojave karakterističnog mirisa na amonijak). Nakon taloženja, čaša sa talogom se ostavlja na toplom mjestu oko sat vremena i povremeno miješa. Stakleni štapić je sve vrijeme uronjen u čašu i ne smije se vaditi i spuštati na sto, jer se tako iznosi dio taloga. Filtracija se vrši kroz prethodno osušen i izmjeren guč G4 dekantacijom. Ispiranje se vrši toplom vodom prvo u čaši sa ukupno 50–60 mL mlake vode, u 2–3 porcije, a zatim se talog kvantitativno prenese u guč i nastavi ispiranje do negativne reakcije na hloridne jone. Suši se u sušnici na 120 °C do konstantne mase, hladi u eksikatoru i mjeri na analitičkoj vagi.

**Zadatak:**

Izračunati masu (g) nikla u zapremini odmjernog suda u kome je dobijen uzorak! Masu izraziti na četiri decimale.

Masa se računa pomoću gravimetrijskog faktora:

$$F (\text{Ni}/\text{Ni}(\text{HGly})_2) = \frac{M (\text{Ni})}{M (\text{Ni}(\text{HGly})_2)} = \frac{58,69}{288,92} = 0,2032$$

$$m(\text{Ni}^{2+}) = m(\text{Ni}(\text{Hgly})_2) \cdot 0,2032$$

Rezultat analize:

$m(\text{Ni}^{2+})$  / zapr. odmjernog suda = \_\_, \_\_ \_\_ \_\_ \_\_ g

***Napomene:***

- ✓ Talog nikel-dimetilgloksima se rastvara u vreloj vodi, te se ne smije suviše vrelo filtrirati niti ispirati vreloom vodom.
- ✓ Ako se u uzorku nalazi veća količina nikla, talog se rastvara u hlorovodoničnoj kiselini i ponovo taloži amonijakom. Na ovaj način znatno se povećava čistoća taloga.

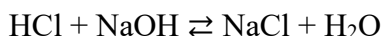
## 4. OSNOVNI PRINCIPI VOLUMETRIJSKE ANALIZE

Volumetrijske metode spadaju u grupu klasičnih metoda kvantitativne hemijske analize. Ime je nastalo prema latinskoj riječi *volumen*, što u prevodu znači zapremina. Zasnivaju se na tačnom mjerenju zapremine reagensa potrebnog za potpunu hemijsku reakciju sa određivanom supstancom. Osnovna tehnika koja se koristi u volumetriji zove se **titracija**. Titracija se izvodi tako što se rastvor poznate koncentracije, koji se nalazi u bireti, u kapima dodaje u rastvor određivane supstance koja se nalazi u erlenmajer tikvici. Rastvor koji se sipa u biretu i kojim se vrši titracija naziva se **titrans**, a rastvor koji se titriše i čiji se sadržaj određuje zove se **titrand**. Rastvor u erlenmajer tikvici se sve vrijeme miješa kružnim pokretima. Titracija se izvodi sve do trenutka kada se dogodi neka vidljiva promjena u rastvoru određivane supstance (npr. promjena boje rastvora). Koncentracija rastvora koji se koriste u volumetriji se nekada izražava u obliku titra (T). **Titar (T)** predstavlja masu rastvorene supstance u gramima (g) ili miligramima (mg) u 1 mL rastvora. Zbog svega navedenog za volumetriju se ponekada koristi izraz **titrimetrija**. Različiti tipovi reagenasa se mogu koristiti kao titransi. To mogu biti kiseline, baze, taložni reagensi, kompleksirajući agensi, oksidaciona i redukciona sredstva. U zavisnosti od vrste reakcije koja se odigrava u toku titracije između titransa i određivane supstance, volumetrijske metode dijelimo u četiri grupe (postoje podjele i unutar grupa):

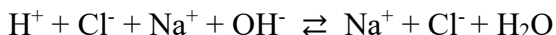
- kiselinsko-bazne metode,
- taložne metode,
- kompleksometrijske metode ili kompleksometrija,
- oksido-redukционе ili redoks metode.

Sušтина svih metoda volumetrijske analize, i pored razlika, uvijek je ista, a to je da je količina supstance koja se nalazi u određenoj zapremini dodatog standardnog rastvora **stehiometrijski ekvivalentna** količini određivane supstance. Moment u kojem su komponente stehiometrijski izreagovale zove se **ekvivalentna tačka** ili **tačka ekvivalencije (TE)** i predstavlja teoretski kraj titracije. Trenutak u kojem se uoči kraj titracije zove se **završna tačka titracije (ZTT)**.

Da bismo pobliže objasnili dostizanje ekvivalentne tačke, uzećemo za primjer reakciju između hlorovodonične kiseline i natrijum-hidroksida:



HCl, NaOH i NaCl su jaki elektroliti i u vodenim rastvorima su u potpunosti disosovani na jone pa se reakcije između njih (pri čemu zanemarujemo hidrataciju protona) može prikazati na sljedeći način:

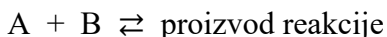


Kada poništimo istovrsne jone koji se nalaze sa lijeve i sa desne strane reakcije, a to su aprotični joni jake kiseline i jake baze, ostaju samo joni koji prema Arenijusovoj teoriji kiseline i baza karakterišu kiseline ( $\text{H}^+$  joni), odnosno baze ( $\text{OH}^-$  joni):



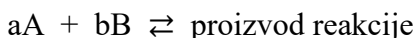
Ekvivalentna tačka se dostiže kada je cjelokupna količina  $\text{H}^+$  jona izreagovala sa cjelokupnom količinom  $\text{OH}^-$  jona što odgovara jednakim zapreminama hlorovodonične kiseline i natrijum-hidroksida uz uslov da su u pitanju rastvori iste koncentracije.

Za primjer možemo uzeti opštu reakciju:



Tačka ekvivalencije je dostignuta onog momenta kada je cjelokupna količina supstance A izreagovala sa cjelokupnom količinom supstance B.

U slučaju reakcije u kojoj stehiometrijski odnos između supstanci koje reaguju nije 1 : 1 imamo:



tačka ekvivalencije je dostignuta kada je svaki mol supstance A odreagovao sa  $b/a$  molova supstance B.

Jedna određena titracija ima uvijek istu **tačku ekvivalencije** te ona kao takva predstavlja teorijski pojam, dok je trenutak kada se uočava promjena **završna tačka titracije**. Titraciju zaustavljamo kada se dogodi neka vidljiva, fizička promjena u erlenmajer tikvici. To je najčešće promjena boje rastvora, ali može biti i promjena boje taloga, nastajanje ili nestajanje (rastvaranje) taloga, nastajanje sekundarnog taloga itd. Da bismo uspješno odredili završnu tačku titracije koristimo pomoćni reagens koji se zove **indikator**. Vizuelno određivanje ZTT ponekad se postiže pomoću samog titrovanog sistema (tzv. samoindikacija). Kod titracije standardnim rastvorom  $\text{KMnO}_4$  prva kap reagensa u višku oboji titrovani rastvor u svijetloružičasto. Kod najvećeg broja titracija, u rastvor koji se titruje, dodaje se indikator, u maloj količini, koji promjenom nekog svog svojstva (najčešće boje) ukazuje na završetak titracije. Indikatori nemaju značajan uticaj na tok glavne reakcije, ali uzrokuju promjenu koja se vizuelno da lako uočiti. Dakle, određivanje završne tačke titracije zavisi od izbora indikatora i ljudskog faktora.

Od izuzetne važnosti je pravilan izbor indikatora. On se bira na osnovu poznavanja hemijske reakcije koja se odvija u toku titracije. Bilo bi idealno kada bi se tačka ekvivalencije i završna tačka titracije potpuno poklapale, međutim, u praksi je to vrlo teško izvesti. Zato se bira indikator koji određuje završnu tačku titracije što bliže tački ekvivalencije. Što su vrijednosti TE i ZTT približnije to je tačnost volumetrijske analize veća. Relativna greška titracije predstavlja odstupanje završne tačke titracije od tačke ekvivalencije i može se predstaviti izrazom:

$$\text{Relativna greška titracije} = \frac{V_{\text{ZTT}} - V_{\text{ETT}}}{V_{\text{ETT}}}$$

$V_{\text{ZTT}}$  – zapremina titransa u završnoj tački titracije,

$V_{\text{ETT}}$  – zapremina titransa u ekvivalentnoj tački titracije.

Neki od osnovnih uslova koje indikator mora ispuniti su:

- visoka osjetljivost, s obzirom na to da i oni učestvuju u hemijskoj reakciji ( $10^{-4} - 10^{-5}$ ),
- tok indikatorske reakcije ne smije ometati glavnu reakciju,
- brzo uspostavljanje ravnoteže indikatorske reakcije.

Prema vrsti hemijske reakcije koja se odigrava u toku titracije, indikatori se dijele na:

- kiselinsko-bazne indikatore,
- redoks-indikatore,
- metalohromne indikatore,
- indikatore taložnih reakcija koji mogu biti različitog tipa.

### **Uslovi za izvođenje volumetrijske analize**

Da bi se neka reakcija koristila u volumetrijskoj analizi mora zadovoljavati sljedeće uslove:

- 1. Reakcija mora biti praktično ireverzibilna.** Reakcija se mora odigravati kvantitativno, a konstanta ravnoteže reakcije mora biti velika. Da bi volumetrijsko određivanje bilo moguće potrebno je da je povratna reakcija zanemarljiva.
- 2. Moment završetka reakcije mora biti uočljiv.** Neophodno je da za reakciju određivanja postoji odgovarajući indikator koji će odrediti završnu tačku titracije koja je što bliža tački ekvivalencije, jer se titracioni rastvor dodaje u ekvivalentnoj količini u odnosu na određivanu supstancu.
- 3. Reakcija mora biti brza.** Titracija se obavlja uz stalno dodavanje titracionog rastvora u kapima koje prate jedna drugu i takođe uz stalno posmatranje i praćenje promjena koje se dešavaju u erlemajer tikvici. To znači da je potrebno da se reakcija dogodi momentalno. Ukoliko bi se reakcija odvijala sporo, praćenje promjena, kao i sama titracija bi bila duga i naporna i dovođila bi do situacije u kojoj je rastvor obično pretitrisan. U nekim situacijama moguće je u toku volumetrijskog određivanja koristiti katalizator.
- 4. Reakcija mora da bude specifična.** Ostale reakcije koje se odvijaju u toku procesa titracije ne smiju da ometaju tok glavne reakcije. Ako se u rastvoru nalaze supstance koje ometaju glavnu reakciju potrebno ih je maskirati ili ukloniti.
- 5. Koncentracije reaktanata moraju da budu dovoljno visoke.** Svaka kvantitativna metoda određivanja ima svoju tačnost i granicu

kvantifikacije. Da bi se uopšte moglo vršiti volumetrijsko određivanje neke supstance, potrebno je da njena koncentracija u uzorku ima odgovarajuću vrijednost. Ako je sadržaj određivane supstance u uzorku ispod 100 µg/g nije moguće vršiti njeno određivanje volumetrijski. Potrebna je neka instrumentalna metoda.

### **Standardni rastvori**

Kao titraciona sredstva koriste se **standardni rastvori**. Standardni rastvori su oni rastvori kojima je koncentracija tačno i precizno određena na četiri značajne cifre (npr. 0,4000 mol/L). Tačnost volumetrijske analize direktno zavisi od tačnosti kojom je određena koncentracija standardnog rastvora, jer se izračunavanja u volumetriji vrše na osnovu utrošene zapremine standardnog rastvora poznate koncentracije. Greška učinjena u toku postupka određivanja koncentracije titransa, provlači se kroz dalji tok analize sve do samog proračuna, te je stoga od izuzetne važnosti pažljivo pripremanje i određivanje tačne koncentracije standardnog rastvora.

Postoje dva načina kako se pripremaju standardni rastvori, a to su **direktni i indirektni**.

Koji od ova dva načina biramo za pripremu standardnog rastvora zavisi od osobina hemijske supstance od kojih se taj rastvor priprema.

**Direktni način** pripreme standardnog rastvora izvodimo ako je supstanca koja se koristi za pripremu standardnog rastvora **primarni standard (primarna standardna supstanca)**.

**Primarne standardne supstance** su supstance koje zadovoljavaju sljedeće uslove:

- hemijski čista supstanca (sa najmanje 99,98% supstance). To su hemikalije sa oznakom p.a.,
- stehiometrijski definisan sastav,
- postojanost pod uticajem spoljnih faktora (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ili H<sub>2</sub>O),
- relativno velika molekulska masa kako bi greška pri mjerenju bila što manja,
- mogućnost mjerenja na analitičkoj vagi sa tačnošću od 0,1 mg i
- postojanost u rastvoru.

**Direktni način** pripreme standardnog rastvora izvodi se odmjeravanjem određene mase **primarne standardne supstance** na analitičkoj vagi sa tačnošću od  $\pm 0,0001$  g. Supstanci je prethodno uklonjena higroskopna vlaga sušenjem. Izmjeri se masa supstance, za standardne rastvore pogodno je u čaši od 100 mL, zatim se kvantitativno (bez ostatka) prenese u odmjerni sud, rastvori u maloj zapremini rastvarača što je vrlo često destilovana voda. Tek kada smo se uvjerali da je sva odmjerena supstanca rastvorena, odmjerni sud se dopuni do crte i dobro promućka radi izjednačavanja koncentracije u cijeloj zapremini suda. Svaka kap je bitna! Koncentracija rastvora se dobije direktno, računskim putem znajući zapreminu rastvora u kojoj je rastvorena odmjerena masa primarne standardne supstance.

Na ovaj način mogu se pripremiti standardni rastvori sljedećih supstanci:  $\text{KBrO}_3$ , EDTA,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  i drugih. Ovako dobijeni standardni rastvori zovu se i **primarni standardni rastvori**.

**Primarne standardne supstance** su vrlo rijetke i nema ih mnogo. U analitičkoj praksi je poznata upotreba komercijalno pripremljenih standardnih rastvora (TitriVal, TitriSol i dr.). Komercijalni naziv zavisi od proizvođača. Rastvor reagensa ili određena masa nalaze se u staklenoj ili plastičnoj ampuli. Ampula, ukoliko je staklena, presječe se testericom, a ukoliko je plastična, probije na gornjem ili donjem dijelu staklenim štapićem. Kada se sadržaj ampule istrese u odmjerni sud od 1 000 mL i sud dopuni vodom do marke i dobro promućka, dobija se standardni rastvor koncentracije označene na ampuli, najčešće 0,1000, 0,5000 ili 1,0000 mol/L.

Ukoliko supstanca, od koje je potrebno pripremiti standardni rastvor, ne zadovoljava kriterijume po kojima se definiše kao primarni standard, koristi se **indirektni način** pripreme standardnog rastvora. U ovom slučaju, prvo se priprema rastvor približne koncentracije u odnosu na željenu, a zatim se pristupa postupku određivanja tačne koncentracije tog rastvora. Postupak određivanja tačne koncentracije rastvora naziva se **standardizacija**. Standardizacija se izvodi uz pomoć primarne standardne supstance tako što se određena masa ili zapremina rastvora primarne supstance titriše rastvorom približne koncentracije. Važno je da odmjerena masa primarnog standarda mora biti optimalna u pogledu mjerenja na analitičkoj vagi, ali i zapremine rastvora koja se troši u titraciji. U praksi se masa, odnosno zapremina primarne standardne supstance odmjerava tako da utrošak titracionog sredstva bude oko  $\frac{2}{3}$  zapremine birete. Ova zapremina se smatra optimalnom zato što je

dovoljno velika da se relativna greška titracije svede na minimum (male zapremine prouzrokuju veće greške titracije), a sa druge strane je i dovoljno mala da se ne troši previše hemikalije.

Kod postupka standardizacije razlikujemo dvije metode:

- **Metoda alikvota rastvora.** Određena masa primarnog standarda se izmjeri na analitičkoj vagi, kvantitativno prenese u odmjerni sud, rastvori i dopuni do marke. Zatim se od ovako pripremljenog rastvora uzima dio zapremine (aliquot) koji se titriše rastvorom približne koncentracije, koji želimo da standardizujemo. Urade se najmanje tri ovakve titracije, pri čemu razlika između paralelnih titracija ne smije biti veća od 0,10 mL. Na osnovu koncentracije rastvora primarne supstance i zapremine rastvora utrošene u toku titracije računa se tačna koncentracija.
- **Metoda odvojenih proba.** Na analitičkoj vagi odmjeri se određena masa primarne standardne supstance i kvantitativno prenese u erlenmajer tikvicu. Supstanca se zatim rastvori u odgovarajućoj količini rastvarača i titriše rastvorom koji standardizujemo. Postupak se ponavlja sa najmanje tri odvojene odvage primarne standardne supstance kako bi rezultati bili pouzdani. Na osnovu tačno odmjerene mase primarnog standarda, poznate stehiometrije reakcije i utrošene zapremine rastvora u titraciji, izračunava se tačna koncentracija standardizovanog rastvora, a konačna vrijednost određuje se kao srednja vrijednost rezultata svih titracija.

Obje ove metode imaju svoje prednosti i nedostatke. Metoda alikvota rastvora se izvodi brže, jer svaki put odmjeravamo istu zapreminu rastvora za titraciju, dok je metoda odvojenih proba tačnija, jer svaki put titrišemo drugačiju masu supstance, a ne zapreminu, a mjerenje mase je tačnije od mjerenja zapremine.

### **Poređenje gravimetrije i volumetrije**

Gravimetrija je najstarija metoda hemijske analize i razvijena je za većinu elemenata periodnog sistema. Odlikuje je i visoka tačnost, veća nego što je karakteristično za rezultate dobijene volumetrijskom analizom. Ipak, kao osnovni nedostatak gravimetrije navodi se njena dugotrajnost. Da bismo dobili rezultat u gravimetriji neophodno je proći kroz niz dugotrajnih i delikatnih

operacija koje su gotove nakon više sati, a nerijetko i više dana. Sa druge strane, kod volumetrije imamo samo jednu operaciju, a to je titracija i ona traje svega nekoliko minuta.

Dalje, kod gravimetrije reagens se dodaje u višku, dok kod volumetrije to nije slučaj, već se reagens dodaje u tačno određenoj količini koja je ekvivalentna količini određivane supstance.

Kod gravimetrijske analize određivana supstanca se izdvaja iz rastvora, najčešće prevođenjem u slabo rastvorno jedinjenje, dok kod volumetrije nema izdvajanja određivane supstance.

Zbog brzine određivanja volumetrijska analiza koristi se kad god je to moguće uprkos većoj grešci određivanja, jer se odgovornim i pažljivim radom kroz praksu ta razlika u tačnosti može svesti na minimum.

### **Podjela volumetrijskih metoda**

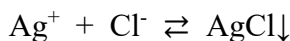
Podjela volumetrijskih metoda izvršena je na osnovu tipa reakcije koja se odigrava između standardnog rastvora i određivane supstance. Volumetrijske metode, uobičajeno se dijele u četiri grupe:

1. **Metode neutralizacije ili kiselinsko-bazne metode.** Zasnivaju se na reakciji između kiselih i baznih supstanci.



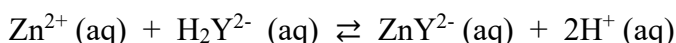
Metode kod kojih se kao titrans koristi kiselina nazivaju se jednim imenom **acidimetrija**, a metode kod kojih se kao titraciono sredstvo koristi baza nazivaju se **alkalimetrija**.

2. **Taložne metode** koje se zasnivaju na reakcijama taloženja pri čemu nastaje teško rastvorno jedinjenje – talog. Najznačajnija u praksi je metoda kod koje se kao titrans koristi standardni rastvor  $\text{AgNO}_3$ . Metoda se zove **argentometrija**. Navešćemo primjer reakcije argentometrijskog određivanja hlorida:

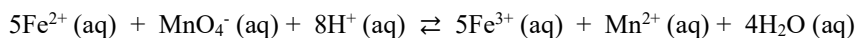


Metoda se još može koristiti za određivanje jona kao što su: Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> i CNS<sup>-</sup>.

- 3. Kompleksometrijske metode.** Metode su zasnovane na stvaranju vrlo stabilnih kompleksa između jona metala i kompleksirajućeg agensa. Kao kompleksirajući agensi koriste se aminopolikarbonske kiseline i njihove soli. U upotrebi je uglavnom etilendiaminotetrasirćetna kiselina (EDTA) ili njena natrijumova so. Navedene metode se koriste za određivanje metalnih jona: Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup>. Primjer reakcije određivanja Zn<sup>2+</sup> jona je:



- 4. Oksido-redukcione ili redoks metode.** Ove metode zasnivaju se na redoks reakcijama pri čemu dolazi do razmjene elektrona između titracionog sredstva i određivane supstance. Najčešće su u upotrebi metode gdje se kao standardni rastvor koristi neka supstanca sa izraženim oksidacionim osobinama. Ove metode se dalje dijele na osnovu titracionog sredstva. Redoks metoda kod koje se kao titrans koristi KMnO<sub>4</sub>, naziva se permanganometrija:



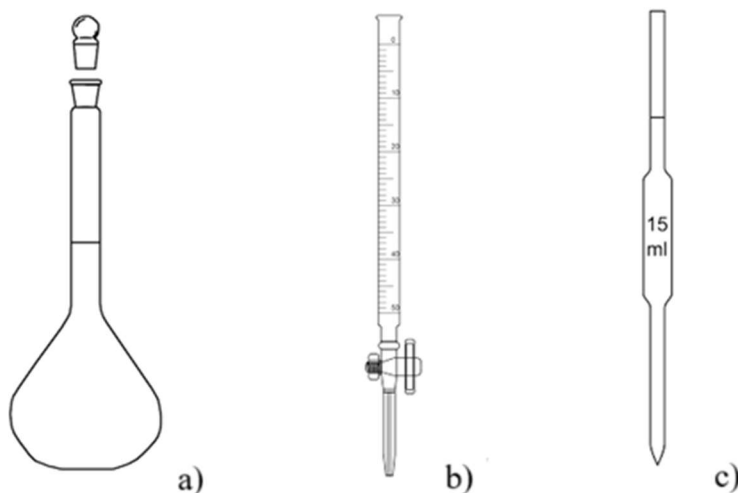
#### 4.1. LABORATORIJSKO POSUĐE U VOLUMETRIJI

Kako bi analiza bila uspješno izvedena, a rezultati tačni i reproduktivni neophodno je da laboratorijsko posuđe bude **besprijekorno čisto**. Laboratorijsko posuđe se najprije pere česmenskom vodom i deterdžentom, zatim se ispirira česmenskom vodom i na kraju destilovanom vodom najmanje tri puta. Da je posuđe čisto znamo tako što kada ga ispiramo destilovanom vodom, voda ravnomjerno kvasi zidove.

Tačnost volumetrijske analize u mnogome zavisi od tačnosti kojom se mjeri zapremina rastvora. Za pouzdano mjerenje zapremine koriste se graduisane, to jest kalibrisane volumetrijske ili mjerne posude koje mogu biti kalibrisane **na uliv** i **na izliv**. Na posudama je uvijek označena i temperatura pa je

zapremina jednaka onoj koja je naznačena na posudi samo na datoj temperaturi kalibracije. Posude za mjerenje zapremine u volumetriji su sljedeće:

- a) odmijerna tikvica,
- b) bireta,
- c) pipeta (1. prenosna, trbušasta; 2. graduisana).



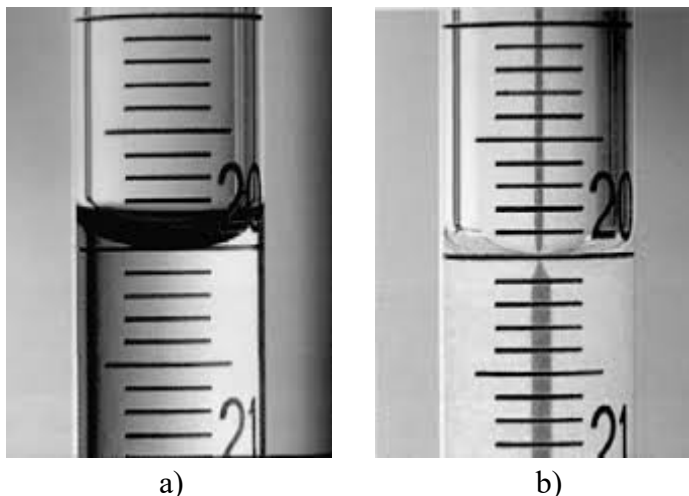
**Slika 6.** Volumetrijski sudovi: a) odmijerna tikvica; b) bireta; c) trbušasta pipeta

**Odmijerna tikvica** (normalni sud, volumetrijska boca, mjerni sud, meskolben) (Slika 6 pod a) je stakleni sud sa ravnim dnom, kruškastog oblika, a na uskom vratu se nalazi oznaka do koje treba dopuniti sud kako bi u njemu bila zapremina koja je naznačena na sudu. Odmijerna tikvica ima stakleni zatvarač od brušenog stakla ili rebrasti plastični. Odmjerne tikvice mogu biti različite zapreminame. Služe za pripremu standardnih rastvora i razblaživanje rastvora do poznate zapremine. Kako bi odmijerna tikvica bila ispravno dopunjena neophodno je držati sud za vrh, iznad marke, toliko čvrsto da ne ispadne, ali opet i toliko labavo da slobodno zauzima vertikalni položaj. Tikvicu je potrebno držati toliko visoko da marka bude u ravni očiju kako bi se činila kao jedna ravna crta. Dopunjavanje se vrši sve dok donji meniskus tečnosti ne dodiruje marku. Na kraju mjernu tikvicu zatvoriti i rastvor promućkati

prevrtanjem suda nekoliko puta, kako bi se koncentracija rastvora izjednačila u cijeloj zapremini. U slučaju da je donji meniskus tečnosti iznad marke, rastvor prosuti, tikvicu oprati i ponoviti postupak. Ako se prilikom rastvaranja supstance događa egzotermna reakcija, odnosno oslobađa se toplota i rastvor se zagrijava, neophodno je prije dopunjavanja odmjernog suda sačekati da temperatura rastvora padne na sobnu i tek onda dopunjavati sud. Pripremljeni rastvori se ne čuvaju u odmjernim tikvicama, nego se nakon pripreme prebacuju u reagens bocu. Bocu uvijek prethodno isprati malom zapreminom rastvora, čak iako se čini da je reagens boca suva. Prije upotrebe rastvor promućkati kako bi se kondenzovana voda sprala sa zidova i pomiješala sa rastvorom. Rastvor u odmjernim tikvicama se ne smije zagrijavati, jer toplota može promijeniti zapreminu odmjerne tikvice.

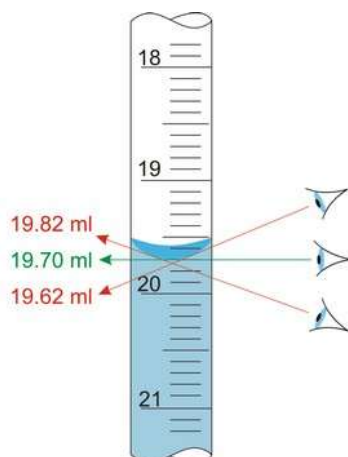
**Bireta** je staklena posuda koja se koristi za titraciju u volumetriji (Slika 6 pod b). Može se koristiti za tačno odmjeravanje zapremine rastvora. Sastoji se od graduisane cijevi podijeljene po dužini na mililitre i desete dijelove mililitra. Na donjem dijelu birete je slavina koja se završava kapilalom. Izrađuju se birete različite zapremine, ali najčešće su u upotrebi one od 25 i 50 mL. U toku rada bireta je pričvršćena na stativ pri čemu se vodi računa da stoji u pravilnom uspravnom položaju. Iskošeni položaj doveo bi do greške prilikom očitavanja zapremine. Podrazumijeva se da bireta mora biti čista, ali ne i suva. Prije upotrebe, bireta se ispere prvo destilovanom vodom pa zatim dva-tri puta malom zapreminom rastvora kojom će bireta biti napunjena, ali svaki put se ostavi dovoljno vremena da se tečnost slije niz zidove birete. Time se uklanja zaostala voda i sprječava razblaživanje standardnog rastvora. U toku ispiranja provjeri se da li slavina na bireti curi. Ukoliko je to slučaj, slavina se odvrtnjem rastavi, pažljivo obriše krpom i namaže mašću za birete u vrlo tankom sloju, pazeći pri tom da mast ne uđe u otvor kojim prolazi rastvor. Zatim se slavina ponovo vrati na mjesto. Dok se bireta puni rastvorom, ukoliko je potrebno može se koristiti mali stakleni lijevak (prethodno opran i osušen). Rastvor u biretu usuti tako da površina tečnosti za par centimetara prelazi nulti podiok birete. Prije 'podešavanja nule' provjeriti da li su se mjehuri vazduha zadržali negdje u bireti i ukoliko jesu potrebno ih je ukloniti, jer će voditi pogrešnom mjerenju zapremine. Nakon toga, obavezno skinuti lijevak i pažljivo ispuštati rastvor do nultog podioka. Nivo tečnosti se podešava u

zavisnosti od vrste birete koja se koristi, a najčešće se koriste birete po Moru (njem. *Mohr*) i po Šelbahu (njem. *Schellbach*).



Slika 7. Birete: a) po Moru; b) po Šelbahu

U bireti po Moru nivo tečnosti je konkavan (Slika 7 pod a). Kada je rastvor u bireti providan čita se onaj podiok koji dodiruje donji meniskus tečnosti. Ako je tečnost u bireti tamna i neprozirna očitava se gornji nivo tečnosti, jer se donji meniskus ne vidi (npr. rastvor kalijum-permanganata). Bireta po Šelbahu (Slika 7 pod b), izgleda slično kao i bireta po Moru, ali je način očitavanja nivoa tečnosti različit. Sa prednje strane birete po Šelbahu nalaze se podioci kao i kod birete po Moru. Sa zadnje strane, cijelom dužinom, proteže se bijela traka kroz čiju sredinu prolazi plava traka. Ova traka je kod prazne birete neprekidna. Kada se u bireti nalazi tečnost, površina tečnosti, zbog prelamanja svjetlosti, razdvaja plavu traku na dva konusa koja se međusobno dodiruju svojim vrhovima. Upravo na tom mjestu očitava se zapremina, odnosno na onom podioku koji prolazi na mjestu doticanja konusa. **NIVO OČITAVANJA TEČNOSTI MORA UVIJEK BITI U VISINI OČIJU POSMATRAČA!** U suprotnom će, zbog paralakse, očitavanje biti pogrešno (Slika 8).



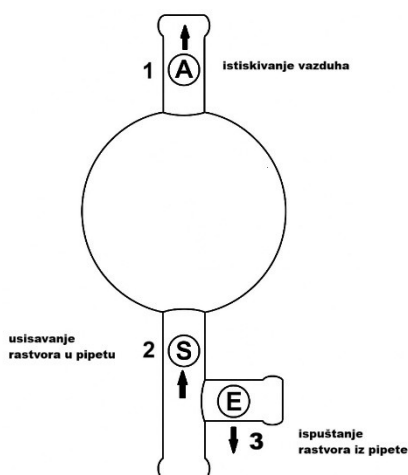
**Slika 8.** Očitavanje zapremine tečnosti u bireti u zavisnosti od položaja oka

Na bireti se tačno čitaju mililitri i deseti dijelovi mililitra. Stoti dijelovi mililitra se očitavaju približno, dijeleći desete dijelove mililitra na još deset dijelova. To znači da se zapremina uvijek očitava na dvije decimale! Veoma je važno da se zapremina tačno očita, jer netačno očitavanje (i pored ostalih precizno odrađenih operacija) može dovesti do greške od 0,5%. Rastvor se iz birete ne smije ispuštati brzo tj. tečnost ne smije isticati u mlazu nego **u kapima**.

**Pipete** mogu biti graduisane i trbušaste (prenosne). Koriste se za odmjeravanje zapremine. Postupak odmjeravanja tačne zapremine pipetom naziva se **pipetiranje**. **Trbušasta pipeta** (Slika 6 pod c) služi za tačno odmjeravanje samo jedne zapremine. Zove se još i prenosna pipeta. Sastoji se od tanke staklene cijevi na čijoj sredini se nalazi proširenje. Na tom proširenju napisana je zapremina pipete i obično temperatura kalibracije (najčešće 20 °C). Staklena cijev se završava kapilalom iz koje tečnost sporo ističe. U gornjem dijelu staklene cijevi nalazi se kružna oznaka, to jest marka do koje treba puniti pipetu. Prije upotrebe, prenosna pipeta se uvijek ispira rastvorom koji se mjeri. **Graduisanom pipetom** se mogu mjeriti različite zapremine tečnosti. Pošto je pipeta kalibrisana na izliv, graduacija raste od vrha ka dnu, to jest na vrhu se nalazi marka koja označava nulu. Graduisana pipeta se koristi za manje tačno mjerenje zapremine.

**Kako se izvodi pipetiranje?** Pipeta se drži za gornji kraj srednjim prstom i palcem. Kažiprst služi za kontrolisanje isticanja tečnosti iz birete i njime se poklapa gornji kraj pipete. Prilikom uvlačenja rastvora u pipetu potrebno je

voditi računa da je vrh pipete dovoljno uronjen u rastvor. Naime, prilikom povlačenja tečnosti u pipetu dolazi do spuštanja nivoa tečnosti u posudi iz koje se pipetira rastvor pa tako vrh pipete može u jednom momentu ostati iznad nivoa tečnosti. U toj situaciji vazduh ulazi u pipetu pri čemu postoji opasnost i da rastvor iz pipete uđe u usta. Rastvor se u pipetu povlači iznad crte koja označava 0 mL, a onda se, držeći pipetu uspravno, a crtu u visini očiju, laganim opuštanjem kažiprsta, ne dizanjem, ispušta rastvor sve dok donji meniskus tečnosti ne nalegne na crtu. Prilikom isticanja tečnosti iz pipete, donji kraj se prisloni uz zid suda u koji se ispušta rastvor. Na ovaj način izbjegava se rasprskavanje rastvora sa strane i njegov gubitak. Kada prestane isticanje rastvora, potrebno je držati donji kapilarni dio pipete uz zid suda još desetak sekundi kako bi rastvor u potpunosti istekao iz pipete, ali ni u kom slučaju zaostalu kap u pipeti ne izduvavati. Ono malo tečnosti što zaostaje u pipeti zbog kapilarnih sila ne čini grešku mjerenja jer su pipete kalibrisane na izliv, a tačna zapremina se izmjeri upravo bez izduvavanja posljednje kapi. Ukoliko se vrši pipetiranje razblaženih rastvora, i ukoliko je to bezbjedno, pipetiranje se može vršiti povlačenjem rastvora ustima. U svakom drugom slučaju koriste se nastavci za pipete. Najčešće je u upotrebi gumeni nastavak koji se zove **propipeta** (Slika 9). Propipeta se koristi tako što se prvo pritiska ventil A. Na taj način se istiskuje vazduh iz loptice. Zatim se pritiska ventil S, jer on služi za povlačenje rastvora u pipetu i konačno, ventil E, kojim se istiskuje tečnost iz pipete.



Slika 9. Propipeta

## **Ostalo posude u volumetriji**

**Mjerni cilindri ili menzure** su staklene posude cilindričnog oblika sa graduacijom sa prednje strane. Koriste se za približno mjerenje zapremine rastvora (pufera, indikatora i drugih pomoćnih rastvora). Tačnost mjerenja zavisi od širine cilindra. Što je širina veća, tačnost je manja i obrnuto. Pri laboratorijskoj upotrebi zapreminu menzure treba prilagoditi zapremini rastvora koji želimo da izmjerimo. Ako želimo da izmjerimo malu zapreminu pogrešno je uzeti menzuru velike zapremine, jer tako pravimo veću grešku mjerenja.

Pored opisanih sudova u volumetriji se koriste i **laboratorijske čaše i tikvice po Erlenmajeru (erlenmajer tikvica)**, koje su pomenute u prethodnom tekstu. Čaše i erlenmajeri su takođe graduirani, ali je podjela na njima približna i služi za planiranje eksperimenta i orijentaciono očitavanje zapremine.

**Vegeglasi** su mali sudovi od vatrostalnog stakla sa poklopcem od brušenog stakla. Služe za vaganje čvrstih supstanci, za sušenje i čuvanje supstanci. Poklopac sprječava onečišćenje supstance, vlaženje i isparavanje.

## **Kako se izvodi titracija?**

Prije svake titracije nivo rastvora u bireti potrebno je podesiti na nulu. Uvijek titrisati uz dobro osvjjetljenje (direktna sunčeva svjetlost je prejaka). Prije svake titracije nivo tečnosti se podesi na nulti podiok, jer se tako koristi uvijek isti dio birete (ovo je najbolji način da se eliminiše greška nejednake podjele birete). Rastvor za analizu se nalazi u erlenmajer tikvici. Prilikom titrisanja ispod erlenmajer tikvice staviti bijelu podlogu (npr. bijeli papir) da se lakše uoči promjena. Za vrijeme titrisanja erlenmajer neprekidno mućkati, jer se ne smije dozvoliti da se standardni rastvor nakupi na jednom mjestu. Dok jednom rukom okrećemo erlenmajer tikvicu, druga ruka je neprekidno na slavini da se u svakom momentu može regulisati isticanje tečnosti iz birete. Erlenmajer postaviti ispod birete tako da njen vrh ulazi 1 – 2 cm u vrat erlenmajera, ali da ne dodiruje zidove erlenmajera.

Uzorak titrisati najmanje tri puta. Prva titracija je samo orijentaciona. Prvu titraciju izvesti grubo, to jest otvoriti slavinu da tečnost ističe brzo kapajući. Kada se desi promjena, zatvoriti slavinu birete, sačekati par trenutaka i očitati utrošenu zapreminu rastvora. Kod druge titracije rastvor pustiti da ističe brzo kapajući sve dok se ne približimo utrošenoj zapremini iz prve titracije. Tada

zatvoriti slavinu, sačekati par trenutaka i zatim nastaviti dalje titraciju pažljivo dodajući standardni rastvor kap po kap, do promjene. Za utvrđivanje tačnog utroška zapremine standardnog rastvora uzeti srednju vrijednost utroška najmanje tri zapremine standardnog rastvora I TO SAMO U SLUČAJU AKO RAZLIKA IZMEĐU POJEDINIH TITRACIJA NIJE VEĆA OD  $\pm 0,10$  mL! Pri većim razlikama utrošenih zapremina mora se uraditi još jedna proba. Postupak ponavljati dok se ne dobiju tri rezultata koja se međusobno razlikuju najviše  $\pm 0,10$  mL. Nekad promjena boje indikatora nije jasna. U tom slučaju treba zatvoriti slavinu birete, očitati i zapisati utrošak, pa dodati jednu ili više kapi standardnog rastvora (svaki put zapisujući utrošak) sve dok se ne uoči promjena boje indikatora. Kada je titracija završena rastvor iz birete ispustiti, a biretu odmah oprati. RASTVOR NIKADA NE OSTAVLJATI U BIRETI!

### Standardi i kalibracija volumetrijskih sudova

Mjerno posuđe, koje se koristi u volumetriji, mora zadovoljiti određene standarde. Standarde može propisati svaka zemlja za sebe, a postoje i međunarodni standardi koje propisuje Međunarodna organizacija za standardizaciju (eng. *International Organization for Standardization, ISO*). Standardi propisuju zapreminu posuđa, vrstu stakla, granicu greške, način izrade, a za pipete i birete propisuje se i vrijeme potrebno za pražnjenje. Volumetrijsko posuđe na sebi nosi oznaku klase tačnosti. Postoje dvije klase: A i B. Za klasu B je dozvoljeno dvostruko veće odstupanje u odnosu na klasu A.

**Tabela 1.** Dozvoljena odstupanja za prenosne pipete klase A

|                            |       |      |      |      |      |
|----------------------------|-------|------|------|------|------|
| Zapremina pipete (mL)      | 5     | 10   | 25   | 50   | 100  |
| Dozvoljeno odstupanje (mL) | 0,005 | 0,01 | 0,03 | 0,04 | 0,06 |

**Tabela 2.** Dozvoljena odstupanja za birete klase A

|                            |      |      |      |      |
|----------------------------|------|------|------|------|
| Zapremina birete (mL)      | 5    | 10   | 50   | 100  |
| Dozvoljeno odstupanje (mL) | 0,02 | 0,02 | 0,06 | 0,10 |

**Tabela 3.** Dozvoljena odstupanja za odmjerne sudove klase A

|                               |      |      |      |      |       |
|-------------------------------|------|------|------|------|-------|
| Zapremina odmjernog suda (mL) | 5    | 25   | 100  | 250  | 1 000 |
| Dozvoljeno odstupanje (mL)    | 0,02 | 0,03 | 0,07 | 0,15 | 0,40  |

Kalibracija odmjernog suda znači provjeru koliko se eksperimentalna zapremina razlikuje od nominalne zapremine, tj. one na koju je taj sud baždaren. Volumetrijski sudovi su baždareni za temperaturu od 20 °C, međutim, zapremina volumetrijskih sudova se mijenja sa temperaturom. Zbog odstupanja temperature u laboratoriji potrebno je izvršiti kalibraciju sudova. Za vodene rastvore, na temperaturi oko 20 °C, ova odstupanja su zanemarljiva zbog malog koeficijenta širenja stakla i vode.

Opšti princip koji se koristi pri kalibraciji zasniva se na određivanju mase destilovane vode koja se nalazi u volumetrijskom sudu (odmjerna tikvica) ili je ispuštena iz njega (bireta i pipeta) na određenoj temperaturi.

Ekperimentalna zapremina suda računa se preko mase vode u vakuumu:

$$V_{\text{exp}} = \frac{m_{\text{vak}}}{\rho_t}$$

$V_{\text{exp}}$  = zapremina destilovane vode (mL),

$m_{\text{vak}}$  = masa vode u vakuumu (g),

$\rho_t$  = gustina vode na temperaturi mjerenja (g/mL), (Tabela 4).

Masa vode u vakuumu ( $m_{\text{vak}}$ ) izračunava se iz formule:

$$m_{\text{vak}} = 1,8821 \cdot m_v$$

a ako uvrstimo u prethodnu formulu dobijamo:

$$V_{\text{exp}} = m_v \cdot \frac{1,8821}{\rho_t}$$

Razlika između nominalne zapremine ( $V_n$ ) i eksperimentalne zapremine ( $V_{\text{exp}}$ ) predstavlja korekcionu zapreminu ( $\Delta V$ ).

**Tabela 4.** Gustina vode na različitim temperaturama

| t<br>(°C) | $\rho_t$<br>(g/mL) | t<br>(°C) | $\rho_t$<br>(g/mL) | t<br>(°C) | $\rho_t$<br>(g/mL) | t<br>(°C) | $\rho_t$<br>(g/mL) |
|-----------|--------------------|-----------|--------------------|-----------|--------------------|-----------|--------------------|
| 15        | 0,9913             | 20        | 0,99823            | 25        | 0,99707            | 30        | 0,99567            |
| 16        | 0,99897            | 21        | 0,99802            | 26        | 0,99681            | 31        | 0,99537            |
| 17        | 0,99880            | 22        | 0,99780            | 27        | 0,99654            | 32        | 0,99505            |
| 18        | 0,99862            | 23        | 0,99756            | 28        | 0,99626            |           |                    |
| 19        | 0,99843            | 24        | 0,99732            | 29        | 0,99597            |           |                    |

### Tehnika vaganja na analitičkoj vagi

U prethodnom tekstu je naglašena važnost tačnog odmjeravanja zapremine. Međutim, nema svrhe tačno odmjeravati zapreminu rastvora ukoliko se posebna pažnja ne obrati na mjerenje mase supstance koja je potrebna za njegovu pripremu.

Ukoliko je potrebno izvagati **oko 0,1 g**, to u praksi znači da se mjeri masa koja je između 0,0900 g i 0,1100 g. Sve vrijednosti ispod i iznad pomenutih nisu zadovoljavajuće. „Izmjeriti tačno 0,1 g” u praksi znači izmjeriti 0,1000 g supstance, što oduzima previše vremena.

Uzorci se vrlo rijetko mjere direktno na tasu vage. U te svrhe se koristi satno staklo, posuda za vaganje (vegeglas ili lađica).

Kada se poslije vaganja uzorak prenosi u sud mora se biti izuzetno pažljiv. Sav trud oko vaganja će biti uzaludan ukoliko prilikom prenošenja supstance bude gubitaka. Ukoliko je supstanca vagana na satnom staklu, lijevom rukom se uhvati ivica stakla, drži se u nagnutom položaju iznad erlenmajera da čestice polako skliznu, a zaostale čestice treba isprati blagim mlazom vode iz boce štrcaljke kako supstanca ne bi prskala sa strane.

Ukoliko se supstanca prenosi u odmjerni sud, na vrh suda se stavi lijevak u koji se sipa izvagani materijal. Ukoliko su čestice previše krupne, onda se prvo rastvore u čaši, a zatim se rastvor kvantitativno prenese u odmjerni sud.

## 4.2. PRORAČUN U VOLUMETRIJI

Kvantitativni sadržaj rastvora može se izraziti na više načina. **Količinska koncentracija** (*c*) ima osnovnu jedinicu mol/L. Količinsku koncentraciju možemo prikazati na sljedeći način:

Primjer:  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L} = 0,1 \text{ M HCl}$

Često se u praksi koristi **procentna koncentracija** koja predstavlja udio supstance (izražen masom ili zapreminom) u 100 g uzorka – **težinska procentna koncentracija**, odnosno udio supstance (izražen zapreminom) u 100 mL uzorka – **zapreminska procentna koncentracija**.

**Količina supstance ( $n$ )** je jedna od osnovnih nezavisnih fizičkih veličina čija je jedinica mol. Osnovna jedinica, mol, definisana je kao količina supstance koja sadrži toliki broj elementarnih jedinki supstance koliko ima atoma ugljenika u 0,012 kg čistog izotopa  $^{12}\text{C}$ .

Izračunavanje u volumetriji polazi od osnovne činjenice da su u **ekvivalentnoj tački izreagovale međusobno ekvivalentne količine ispitivane supstance i standardnog rastvora**. Na osnovu stehiometrijske jednačine:



mogu da se definišu količine izreagovanih reaktanata!

Količina supstance koja učestvuje u reakciji može da se izračuna na sljedeći način:

$$n = V(\text{mL}) \cdot c\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \cdot 10^{-3}\left(\frac{\text{L}}{\text{mL}}\right)$$

ako se zapremina  $V_A$  rastvora supstance A, čija je koncentracija  $c_A$  (mol/L) titriše standardnim rastvorom supstance B, koncentracije  $c_B$  (mol/L), i ako se u završnoj tački utroši  $V_B$  rastvora supstance B, onda na osnovu stehiometrijskog odnosa, koji je definisan hemijskom reakcijom u toku titracije slijedi:

$$n_A : n_B = \mathbf{a : b}$$

$$V_A \cdot c_A \cdot 10^{-3} : V_B \cdot c_B \cdot 10^{-3} = \mathbf{a : b}$$

Gdje su:  $n_A$  i  $n_B$  (mol) količine supstanci A i B u odgovarajućim zapreminama  $V_A$  i  $V_B$  (mL), koje su utrošene do završne tačke titracije, dok  $a$  i  $b$ , predstavljaju stehiometrijske koeficijente reagujućih supstanci u datoj hemijskoj jednačini. Sređivanjem jednačine dobija se:

$$V_A \cdot c_A = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B$$

Zapremina supstance A ( $V_A$ ), je poznata jer se mjeri pipetom (sa tačnošću  $\pm 0,05$  mL). Koncentracija supstance B ( $c_B$ ), koja u ovom slučaju ima svojstva standardnog rastvora određena je i provjerena postupkom standardizacije (sa tačnošću  $\pm 0,0020$  mol/L). Zapremina ( $V_B$ ) se mjeri biretom (sa tačnošću  $\pm 0,05$  mL). Nepoznata koncentracija supstance A ( $c_A$ ) može se izračunati sa četiri decimale.

$$c_A = \frac{a \cdot V_B \cdot c_B}{b \cdot V_A} \quad \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$$

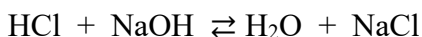
Ukoliko je potrebno izračunati masu supstance A ( $m_A$ ), slijedi:

$$\frac{m_A}{M_A} : V_B \cdot c_B = a : b$$

$$m_A = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B \cdot M_A$$

Brojčane vrijednosti se uzimaju sa četiri ili pet značajnih cifara. Brojčana vrijednost za masu supstance se daje sa tačnošću analitičke vage  $\pm 0,0001$  g.

**Primjer 1.** Zapremina od 25,30 mL hlorovodonične kiseline, koncentracije od 0,1055 mol/L, utroši se za titraciju 25,00 mL rastvora NaOH. Izračunati koncentraciju NaOH.



Iz reakcije slijedi:

$$n(\text{HCl}) : n(\text{NaOH}) = 1 : 1$$

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

to jeste:

$$c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 10^{-3} = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 10^{-3}$$

što daje obrazac:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{V(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{23,30 \text{ mL} \cdot 0,1055 \text{ mol/L}}{25,00 \text{ mL}} = 0,1068 \text{ mol/L}$$

**Primjer 2.** Izračunati masu oksalne kiseline ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) koja se titriše standardnim rastvorom NaOH, koncentracije 0,1000 mol/L. Pri titraciji se troši 35,00 mL rastvora NaOH.



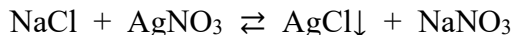
$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) : n(\text{NaOH}) = 1 : 2$$

$$\frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} : c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 1 : 2$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{1}{2} \cdot c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1575 \text{ g}$$

**Primjer 3.** Uzorak natrijum-hlorida ima zapreminu 250 mL. Za analizu je uzeto 20 mL i titracija vršena standardnim rastvorom srebro-nitrata koncentracije 0,1075 mol/L. U toku titracije utrošeno je 15,35 mL standardnog rastvora srebro-nitrata. Izračunati masu NaCl u početnoj zapremini uzorka!



$$n(\text{NaCl}) : n(\text{AgNO}_3) = 1 : 1$$

$$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3)$$

$$\frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{mL}}$$

$$m(\text{NaCl}) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot 10^{-3} \cdot M(\text{NaCl})$$

$$m(\text{NaCl}) = 0,1075 \text{ mol/L} \cdot 15,35 \text{ mL} \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot 58,46 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{NaCl}) = 0,09647 \text{ g (masa natrijum-hlorida u 20 mL uzorka)}$$

Preračunavanje mase natrijum-hlorida koja se nalazi u početnoj zapremini uzorka (250 mL)!

$$0,09647 \text{ g} : 20\text{mL} = x \text{ (g)} : 250\text{mL}$$

$$x = 1,2059\text{g}$$

**Rezultat analize:**  $m(\text{NaCl}) = 1,2059\text{g}$  u 250 mL uzorka.

### 4.3. KISELINSKO-BAZNE METODE

#### **Osnovi kiselinsko-baznih titracija**

Kiselinsko-bazne titracije zasnovane su na uzajamnom dejstvu kiselina i baza. Izraz kiselina i baza odnosi se na supstance koje daju kiselu, odnosno baznu reakciju u vodenom rastvoru. Ovde spadaju:

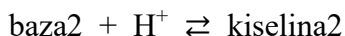
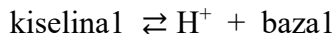
**Kiseline:** HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> itd.

**Baze:** NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> itd.

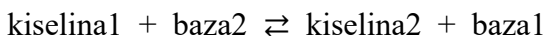
**Soli** (koje hidrolizuju u vodenom rastvoru): Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, NH<sub>4</sub>Cl, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> itd.

**Acidimetrija** i **alkalimetrija** su nazivi metoda prema tipu standardnog rastvora koji se koristi za određivanje. Ukoliko se određuje baza kao standardni rastvor koristi se kiselina i u tom slučaju metodu nazivamo acidimetrija. Za određivanje kiselina kao standardni rastvor koristimo baze i u tom slučaju metoda se naziva alkalimetrija.

Protolitička teorija kiselina i baza nam govori da su kiseline one supstance koje otpuštaju protone, dok su baze supstance koje primaju protone. Kako protoni ne mogu postojati sami u rastvoru, odvijaće se dvije polureakcije:



i zbirno:

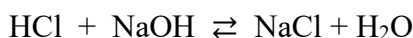


Članovi jednog kiselinsko-baznog para nazivaju se kiselina i njena konjugovana baza odnosno baza i njena konjugovana kiselina. Ukoliko je jedna kiselina jača, slijedi da je baza iz njenog konjugovanog para slabija i obrnuto. U zavisnosti od vrijednosti konstante ravnoteže, ravnoteža navedene reakcije biće pomjerena na lijevu ili desnu stranu.

Naziv **neutralizacija**, koji se vrlo često koristi za ovakve reakcije nije najpogodniji, jer se neutralna sredina dobija samo u slučaju da reaguju vodeni rastvori jakih kiselina i jakih baza i tada se reakcija svodi na sljedeću reakciju:



Možemo navesti i konkretan primjer ukoliko titrišemo jaku bazu natrijum-hidroksid, jakom kiselinom, hlorovodoničnom kiselinom, u tački ekvivalencije nastaje neutralna so natrijum-hlorid:

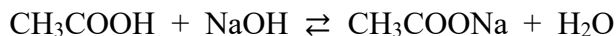


ili ispravnije napisano, pošto su HCl, NaOH i NaCl jaki elektroliti i u vodenom rastvoru disosuju u potpunosti:

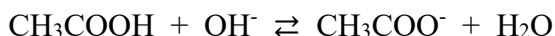


U tački ekvivalencije nastaje neutralna so natrijum-hlorid koja ne hidrolizuje i pH vrijednost u tački ekvivalencije iznosi sedam. U svakom drugom slučaju, kada su u tritraciju uključene slaba kiselina ili slaba baza, pH u tački ekvivalencije ima drugu vrijednost. Vrijednost pH u tački ekvivalencije zavisi od prirode i koncentracije kiselina i baza koje učestvuju u reakciji titracije.

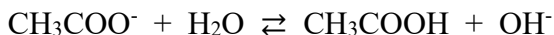
U slučaju kada se sirćetna kiselina titriše natrijum-hidroksidom odvija se reakcija:



Sirćetna kiselina je slaba kiselina sa kiselinskom konstantom koja iznosi  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . Vrijednost ove konstante nam govori da se u vodenom rastvoru ovo jedinjenje nalazi pretežno u molekulskom obliku i da samo manji dio molekula disosuje. Sa druge strane natrijum-hidroksid, kao jaka baza je potpuno disosovan te je ispravnije pisati:



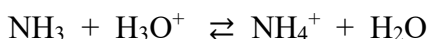
U tački ekvivalencije nastaje so – CH<sub>3</sub>COONa koja podliježe hidrolizi tako što protični acetatni jon reaguje sa vodom pri čemu nastaje slaba sirćetna kiselina i višak hidroksilnih jona, dajući tako rastvor čija je pH vrijednost veća od sedam:



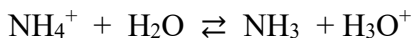
U primjeru titracije slabe baze, kao što je amonijak, jakom kiselinom, kao što je hlorovodonična kiselina, nastaje takođe so koja hidrolizuje:



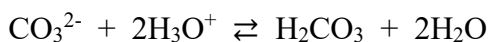
Kao i u prethodnom slučaju navedenu reakciju ćemo ispravnije zapisati kao:



Amonijak je slaba baza sa konstantom ravnoteže  $1,8 \cdot 10^{-5}$  te se u rastvoru većim dijelom nalazi u molekulskom obliku, za razliku od HCl koja je kao jaka kiselina u potpunosti disosovana. U tački ekvivalencije nastaje so, amonijum-hlorid koja podliježe hidrolizi na taj način što se gradi slaba baza (NH<sub>3</sub>) i višak hidronijum jona (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), što čini da u tački ekvivalencije pH vrijednost bude manja od sedam:

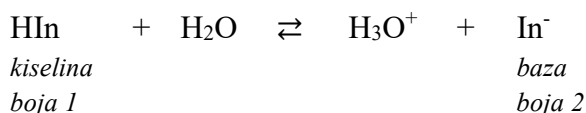


Soli kiselina i baza koje hidrolizuju moguće je odrediti volumetrijski. Na primjer, vodeni rastvor natrijum-karbonata koji se koristi uobičajeno za standardizaciju hlorovodonične kiseline, reaguje bazno jer potiče od jake baze i slabe kiseline. Pri potpunoj reakciji sa hlorovodoničnom kiselinom nastaje slaba karbonatna kiselina te je i rastvor u tački ekvivalencije slabo kiseo:

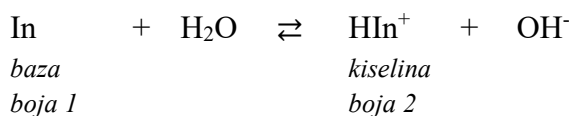


### Indikatori kod kiselinsko-baznih titracija

Kod kiselinsko-baznih titracija koriste se indikatori koji uglavnom predstavljaju slabe organske kiseline ili baze. Karakteristika ovih indikatora je da su njihov molekularni i jonski oblik različito obojeni. Koncentracija molekularnog i jonskog oblika indikatora zavisi od koncentracije  $\text{H}_3\text{O}^+$  jona u rastvoru u kome se indikator nalazi. Disocijaciju indikatora kiselih i baznih karakteristika možemo prikazati na sljedeći način:



i



gdje HIn i In predstavljaju redom simbole indikatora kiselog i baznog karaktera u molekularnom obliku, dok  $\text{In}^-$  i  $\text{HIn}^+$  predstavljaju njihove pripadajuće jonske oblike. U zavisnosti od koncentracije  $\text{H}_3\text{O}^+$  jona u rastvoru, mijenja se i koncentracija molekularnog oblika, a srazmjerno njemu mijenja se i koncentracija jonskog oblika.

Kiselinsko-bazne indikatore možemo podijeliti na **dvobojne** i **jednobojne**. Molekularni i jonski oblik kod dvobojnih indikatora su različito obojeni, dok je kod jednobojnih indikatora karakteristično to da je jedan od oblika bezbojan. Najpoznatiji dvobojni indikator je metiloranž koji u kiseljoj sredini daje crvenu, dok u baznoj sredini daje žutu boju rastvora. Primjer jednobojnog kiselinsko-baznog indikatora je fenolftalein, koji je u kiseljoj sredini bezbojan, a u baznoj crvenoljubičast.

Indikator ne mijenja boju kontinuirano niti u jednoj pH vrijednosti. Indikator boju mijenja u intervalu pH koji nazivamo **interval promjene boje** ili **interval prelaza** i on se približno dešava unutar dvije pH jedinice. Interval prelaza boje metiloranža je u opsegu pH vrijednosti od 3,1 do 4,4 dok je kod fenolftaleina taj interval od 8 do 9,8. Interval prelaza boje zavisi od karakteristika indikatora, a ne zavisi od prirode kiseline i baze. Takođe, ovaj

interval ne zavisi od ukupne koncentracije indikatora u rastvoru, jer se sa promjenom koncentracije molekuskog oblika indikatora srazmjerno mijenja i koncentracija jonskog oblika i obrnuto. Ipak, titracije se izvode u razblaženim rastvorima, jer se prelaz boje tako bolje uočava pa je u radu potrebno dodati svega dvije-tri kapljice indikatora.

### 4.3.1. ACIDIMETRIJA

#### 4.3.1.1. PRIPREMA I STANDARDIZACIJA RASTVORA HLOOROVODONIČNE KISELINE

##### **Priprema rastvora HCl približne koncentracije 0,1 mol/L**

Hlorovodonična kiselina je jaka jednobazna kiselina koja nema osobine primarnog standarda. Zbog toga se prvo priprema rastvor približne koncentracije koja će biti oko 0,1 mol/L pa se zatim pristupa postupku standardizacije. Komercijalna hlorovodonična kiselina od koje se priprema rastvor predstavlja tečnost u kojoj se nalazi 36% čiste HCl pa je prvo neophodno izračunati koju zapreminu je potrebno odmjeriti da bi se pripremio rastvor približne koncentracije.

Na originalnom pakovanju nalaze se sljedeći podaci:

$\rho = 1,19 \text{ g/mL}$ , min. 36%,  $M_r = 36,46$

Zadatak je pripremiti 1 L rastvora čija će koncentracija biti oko 0,1 mol/L!

Da bismo pripremili zadani rastvor neophodno je izračunati koliko mililitara koncentrovane kiseline treba odmjeriti!

U ovakvim situacijama, kada se razblažuje koncentrovana kiselina, vrijedi:

$$n_1 = n_2$$

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

$c_1$  = količinska koncentracija koncentrovane kiseline od koje pripremamo rastvor

$V_1$  = zapremina koncentrovane kiseline (ona koju moramo odmjeriti)

$c_2$  = zadana količinska koncentracija kiseline

$V_2$  = zadana zapremina kiseline

$c_1$  računamo iz podataka koji se nalaze na etiketi na boci:

$$c_1 = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})}}{\frac{m(\text{rastvora})}{\rho(\text{rastvora})}} = \frac{\frac{36 \text{ g}}{36,46 \text{ g/mol}}}{\frac{100 \text{ g}}{1,19 \text{ g/mL}}} = \frac{36 \text{ g} \cdot 1,19 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 10^3 \frac{\text{mL}}{\text{L}}}{100 \text{ g} \cdot 36,46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 11,75 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

i zatim uvrstimo podatke u gornju formulu:

$$11,75 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot V_1 = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L}$$

$$V_1 = 0,0085 \text{ L} = 8,5 \text{ mL}$$

Neophodni reagensi  
koncentrovana HCl

Neophodni pribor i posuđe  
odmjerna tikvica od 1000 mL  
menzura ili prenosna pipeta od 10 mL  
propipeta

Postupak:

Menzurom ili pipetom na kojoj se nalazi **propipeta** odmjeri se nešto veća zapremina koncentrovane kiseline od izračunate (za oko 0,5 mL), prebaci se u odmjerni sud od 1 L (u koji se prethodno sipa oko 100 mL destilovane vode; voda se nikada ne sipa direktno na koncentrovanu kiselinu zbog mogućnosti naglog oslobađanja toplote), destilovanom vodom dopuni do marke i dobro promućka. Rastvor se zatim iz odmjernog suda prebaci u reagens bocu i obilježi signaturom. Na signaturi mora biti naznačena formula, približna koncentracija, volumetrijski faktor i datum pripremanja kiseline.

### **Standardizacija rastvora hlorovodonične kiseline natrijum-karbonatom**

Postupkom standardizacije određuje se egzaktna (tačna) koncentracija pripremljene kiseline uz pomoć određivanja volumetrijskog faktora. Primarne standardne supstance koje se najčešće koriste za standardizaciju hlorovodonične kiseline su natrijum-karbonat i natrijum-tetraborat (boraks). Ovdje ćemo opisati postupak standardizacije hlorovodonične kiseline natrijum-karbonatom metodom odvojenih proba.

### Neophodni reagensi

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , čvrsti, prethodno žaren i osušen  
metiloranž (0,05 %)

### Neophodno posuđe i pribor

kašičica

tri erlenmajer tikvice od 250 mL

špric boca sa destilovanom vodom

bireta od 50,00 mL

### Postupak:

Kao primarni standard za standardizaciju kiseline, koristi se hemijski čist (p. a.), **bezvodni  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**  ( $M = 106 \text{ g/mol}$ ), koji se prethodno žari na  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ , a zatim suši na  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od dva sata. Za izvođenje postupka standardizacije naprave se najmanje tri odvage od po 0,15–0,2 g. Vaganje se vrši na analitičkoj vagi, tačno na četiri decimale. Masa odmjerene supstance se zapiše u radnu svesku. Supstanca se pažljivo (**kvantitativno, što znači bez ostatka**) prenese u erlenmajer od 250 mL, rastvori u oko 100 mL destilovane vode te se u rastvor dodaju 2 – 3 kapi indikatora **metiloranža**. **Žuto** obojeni rastvor se titriše pripremljenim rastvorom HCl koji se dodaje iz birete u kapima uz neprekidno miješanje rastvora u erlenmajeru do prelaza boje u **blijedonarandžastu**. Na bireti se očita utrošena zapremina HCl za svaku odvagu i zabilježi. Rade se najmanje tri paralelne titracije, a ako su odstupanja među faktorima značajna, onda se radi i više:

$m_1 (\text{Na}_2\text{CO}_3) = \text{___, ___ g}$  ;  $V_1 (\text{HCl}) = \text{___, ___ mL}$

$m_2 (\text{Na}_2\text{CO}_3) = \text{___, ___ g}$  ;  $V_2 (\text{HCl}) = \text{___, ___ mL}$

$m_3 (\text{Na}_2\text{CO}_3) = \text{___, ___ g}$  ;  $V_3 (\text{HCl}) = \text{___, ___ mL}$

Izračunavanje volumetrijskog faktora

Pošto titraciju izvodimo uz metiloranž do promjene boje u blijedonarandžastu u rastvoru se odvija sljedeća reakcija:



#### 4.3.1.2. ODREĐIVANJE SADRŽAJA NATRIJUM-HIDROKSIDA

Rastvor natrijum-hidroksida nepoznate koncentracije određuje se standardnim rastvorom hlorovodonične kiseline uz indikator metiloranž, a određivanje se zasniva na reakciji:



##### Neophodni reagensi

standardni rastvor HCl

metiloranž

##### Neophodno posuđe i pribor

odmjerna tikvica od 200 ili 250 mL

3 erlenmajer tikvice od 250 mL

trbušasta pipeta od 20 ili 25 mL

bireta

##### Postupak:

Odmjerni sud od 250,00 mL, koji sadrži rastvor NaOH, dopuni se do oznake destilovanom vodom i dobro promućka. Trbušastom pipetom se prenese 25,00 mL (20 mL) rastvora u erlenmajer od 250 mL, razblaži destilovanom vodom do oko 100 mL i doda 2–3 kapi indikatora metiloranža. Rastvor se titriše standardnim rastvorom HCl do promjene žute boje indikatora u narandžastu. Izvrše se najmanje tri titracije i pod uslovom da su utrošene zapremine **u granicama ±0,10 mL** izračuna se srednja vrijednost utroška kiseline,  $V_{sr}$  (HCl).

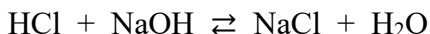
##### ***Napomena:***

- ✓ Voda se dodaje bez prethodnog mjerenja zapremine direktno iz špric boce. Erlenmajer tikvica ima marke koje označavaju odgovarajuću zapreminu i vodeći se njima potrebno je kod svake probe sipati približno istu zapreminu kako bi boja indikatora svaki put imala isti intenzitet. Sama zapremina dodate vode nije ključni faktor za tačnu analizu.

Zadatak:

Izračunati masu (g) NaOH u zapremini odmjerne tikvice u kojoj je dobijen uzorak! Masu izraziti na četiri decimale.

Proračun se vrši na osnovu hemijske reakcije:



iz koje je tačka ekvivalencije:

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

$$m(\text{NaOH}) = V(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

gdje je:

$c(\text{HCl})$  = približna koncentracija titransa (mol/L)

$F(\text{HCl})$  = volumetrijski faktor HCl

$V(\text{HCl})$  = zapremina HCl koja se utroši u titraciji (mL)

$V(\text{NaOH})$  = zapremina NaOH koja se titriše

$M(\text{NaOH})$  = 40 g/mol

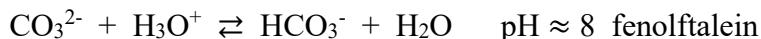
$R$  – razblaženje koje se računa iz odnosa zapremine odmjerne tikvice u kojoj je dobijen uzorak za analizu (mL) i zapremine alikvota (mL)

Rezultat analize:

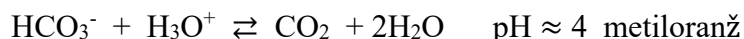
$m(\text{NaOH}) / \text{zapr. odmjernog suda} = \underline{\quad}, \underline{\quad} \underline{\quad} \underline{\quad} \text{ g}$

#### 4.3.1.3. ODREĐIVANJE SADRŽAJA KARBONATA

Karbonati kao što su  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , određuju se titracijom standardnim rastvorom hlorovodonične kiseline. Titracija hlorovodoničnom kiselinom protiče u dva stepena, što znači da se postižu dvije ekvivalentne tačke uz dva različita indikatora, fenolftalein i metiloranž:



$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl})$$



$$n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{HCl})$$

U prvoj tački ekvivalencije karbonat se prevodi u hidrogenkarbonat. Pri ovoj titraciji koristi se indikator fenolftalein. Pošto je natrijum-karbonat bazna so (npr. za  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$  pH je 11,66) rastvor se prije početka titracije boji tamnoružičasto. Titracija se izvodi do obezbojenja kada nastaju hidrogenkarbonati (pH = 8,31). Zapremina rastvora hlorovodonične kiseline, koja se utroši uz fenolftalein uobičajeno se označava sa ***p***.

Dalje titraciju nastavljamo uz metiloranž kada se hidrogenkarbonati prevode u ugljenu kiselinu (koja je nestabilna i ubrzo se raspada na  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$ ). Zapreminu HCl koju smo potrošili uz metiloranž označavamo sa ***m***.

Ukupna zapremina HCl koja je potrošena u titraciji uz oba indikatora, da bi se karbonati preveli u ugljenu kiselinu, označava se sa ***M***.

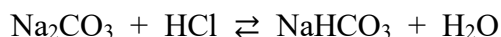
Iz ovoga slijedi da je:

$$M = p + m$$

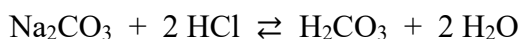
Kod hemijski čistog natrijum-karbonata, a i prema teoriji, zapremine HCl koje se utroše uz dva indikatora su jednake ( $p = m$ ). To je produžena titracija i u tom slučaju u isti rastvor u kome se prethodno obezbojio fenolftalein dodajemo metiloranž i nastavljamo titraciju do postizanja blijedonarandžaste boje.

Takođe, titracija se može sprovesti i kao posebna tako što se u jednoj erlenmajer tikvici titracija radi samo uz fenolftalein, a u drugoj se obavlja titracija istog rastvora uz metiloranž. Prema teoriji, u ovakvim okolnostima je  $2p = m = M$ .

U rastvoru u koji smo dodali fenolftalein odigrava se prevođenje karbonata do hidrogenkarbonata:



Kada se karbonat titrira samo uz metiloranž, do prelaska boje u blijedonarandžastu, dešava se reakcija:



Odnosno, karbonati se prevode u ugljenu kiselinu pri čemu ne možemo uočiti momenat u kojem nastaju hidrogenkarbonati jer nam to metiloranž ne omogućava.

Kako se u drugom stepenu postiže intenzivnija promjena pH vrijednosti onda se određivanje natrijum-karbonata obavlja najčešće samo uz metiloranž. Zato se i standardizacija HCl uz  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  obavlja uz metiloranž. Razlog je uspostavljanje hemijske ravnoteže na način da se favorizuje nastanak slabe ugljene kiseline koja je nestabilna i ubrzo se raspada na  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Neophodni reagensi

standardni rastvor HCl

fenolftalein

metiloranž

#### Neophodno posuđe i pribor

odmjerna tikvica od 200 ili 250 mL

3 erlenmajer tikvice od 250 mL

trbušasta pipeta od 20 ili 25 mL

bireta

Postupak (za produženu titraciju):

Odmjerni sud od 250,00 mL, koji sadrži rastvor  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dopuni se do oznake destilovanom vodom i dobro promućka. Trbušastom pipetom se prenese 25,00 mL (20 mL) rastvora u erlenmajer od 250 mL, razblaži destilovanom vodom do oko 100 mL.

Ukoliko određivanje vršimo produženom titracijom, onda u erlenmajer dodamo 2–3 kapi fenolftaleina i rastvor se titriše standardnim rastvorom HCl do obezbojenja. Zapiše se utrošak HCl koji je dobijen u ovoj titraciji (***p***). Zatim se u istu erlenmajericu doda metiloranž i titracija nastavlja do prelaska boje iz žute u narandžastu. Zapremina utrošena u ovoj titraciji označi se sa ***m***. Izvrše se najmanje tri istovjetne titracije i pod uslovom da su utrošene zapremine **u granicama  $\pm 0,10$  mL** izračuna se srednja vrijednost utrošaka kiseline,  $p_{\text{sr}}$  i  $m_{\text{sr}}$ .

Zadatak:

Izračunati masu (g)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u zapremini odmjerne tikvice u kojoj je dobijen uzorak! Masu izraziti na četiri decimale.

Proračun kreće od reakcija:

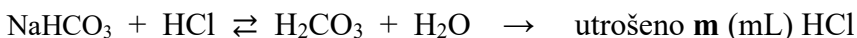
uz fenolftalein:



prva tačka ekvivalencije:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) = p(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl})$$

uz metiloranž:



druga tačka ekvivalencije:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl})$$

gdje je:

$c(\text{HCl})$  = približna koncentracija titransa (mol/L)

$p(\text{HCl})$  = zapremina HCl koja se utroši uz fenolftalein (mL)

$m(\text{HCl})$  = zapremina koja se utroši uz metiloranž (mL)

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ g/mol}$

Postupak (za posebnu titraciju):

Odmjerni sud od 250,00 mL, koji sadrži rastvor  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dopuni se do oznake destilovanom vodom i dobro promućka. Trbušastom pipetom se u dvije erlenmajer tikvice prenese po 25,00 mL (20 mL) rastvora, razblaži destilovanom vodom do oko 100 mL.

Zatim u jednu tikvicu dodamo 2–3 kapi fenolftaleina, a u drugu 2–3 kapi metiloranža i oba rastvora titrišemo standardnim rastvorom HCl. Zapišemo utroške za obje titracije (***p*** i ***m***). Izvrše se najmanje tri istovjetne titracije i pod uslovom da su utrošene zapremine **u granicama  $\pm 0,10$  mL** izračuna se srednja vrijednost utrošaka kiseline, ***p<sub>sr</sub>*** i ***m<sub>sr</sub>***.

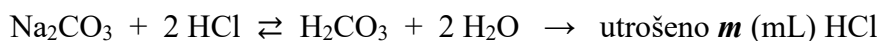
Uz fenolftalein odigra se uvijek ista reakcija:



prva tačka ekvivalencije:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) = p(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl})$$

Uz metiloranž u posebnoj titraciji reakcija kreće od početka i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se do kraja prevede u ugljenu kiselinu:



pri čemu je:

$$m = 2p = M$$

druga tačka ekvivalencije:

$$n(\text{HCl}) = n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl})$$

pa se masa natrijum-karbonata računa:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl}) \cdot \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

gdje je:

$c(\text{HCl})$  = približna koncentracija titransa (mol/L)

$F(\text{HCl})$  = volumetrijski faktor HCl

$m(\text{HCl})$  = zapremina HCl koja se utroši na prevođenje  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (mL)

$p(\text{HCl})$  = zapremina HCl koja se utroši na prevođenje  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u  $\text{NaHCO}_3$  (mL)

$R$  = razblaženje (zapremina odmjernog suda/zapremina alikvota)

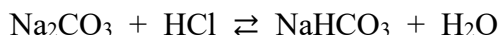
Rezultat analize:

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / \text{zapr. odmjernog suda} = \text{___, ___ ___ ___ g}$

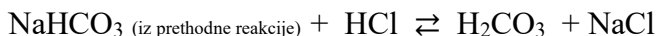
#### 4.3.1.4. ODREĐIVANJE SADRŽAJA KARBONATA I HIDROGENKARBONATA U SMJESI

Ukoliko se u rastvoru nalaze prisutni karbonati i hidrogenkarbonati određivanje se vrši sukcesivnom titracijom hlorovodoničnom kiselinom uz dva indikatora: fenolftalein i metiloranž.

U reakciji uz fenolftalein, utroši se  $p$  (mL) HCl:



U reakciji uz metiloranž, utroši se  $m$  (mL) HCl:



Kao što je prikazano u prethodnim reakcijama, tokom titracije u prisustvu fenolftaleina natrijum-karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) se prevodi u natrijum-hidrogenkarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), pri čemu se utroši  $p$  mL rastvora HCl. Titracija se zatim nastavlja uz metiloranž, kada se novonastali hidrogenkarbonat, kao i onaj koji je već bio prisutan u početnom uzorku, prevodi u ugljenu kiselinu ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Da bi svi prisutni hidrogenkarbonati bili potpuno prevedeni u ugljenu kiselinu, neophodno je još  $m$  mL HCl. Za ovakav sistem u kojem su prisutni karbonati i hidrogenkarbonati karakteristično je da je zapremina kiseline koja se utroši uz metiloranž uvijek veća od zapremine koja se utroši uz fenolftalein ( $m > p$ ).

##### Neophodni reagensi

standardni rastvor HCl

fenolftalein

metiloranž

##### Neophodno posuđe i pribor

odmjerna tikvica od 200 ili 250 mL

tri erlenmajer tikvice od 250 mL

trbušasta pipeta od 20 ili 25 mL  
bireta

**Postupak:**

Odmjerni sud od 250,00 mL, koji sadrži smjesu NaHCO<sub>3</sub> i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dopuni se do oznake destilovanom vodom i dobro promućka. Trbušastom pipetom se prenese 25,00 mL (20 mL) rastvora u erlenmajer od 250 mL, razblaži destilovanom vodom do oko 100 mL. U erlenmajer dodamo 2–3 kapi fenolftaleina i rastvor se titriše standardnim rastvorom HCl do obezbojenja. Zapiše se utrošak HCl koji je dobijen u ovoj titraciji (*p*), a zatim se u istu erlenmajericu doda metiloranž i titracija nastavlja do prelaska boje iz žute u narandžastu. Zapremina utrošena u ovoj titraciji označi se sa *m*. Izvrše se najmanje tri istovjetne titracije i pod uslovom da su utrošene zapremine **u granicama ±0,10 mL** izračuna se srednja vrijednost utroška kiseline, *p<sub>sr</sub>* i *m<sub>sr</sub>*.

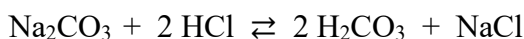
**Zadatak:**

Izračunati masu (g) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i NaHCO<sub>3</sub> u zapremini odmjerne tikvice u kojoj je dobijen uzorak! Masu izraziti na četiri decimale.

Da bi se odredila masa karbonata i hidrogenkarbonata, potrebno je utvrditi zapreminu HCl koja se troši na neutralizaciju svakog od njih.

- ✓ U prisustvu **fenolftaleina**, utroši se *p* mL HCl za reakciju u kojoj Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> prelazi u NaHCO<sub>3</sub>
- ✓ Za dalje prevođenje nastalog NaHCO<sub>3</sub> u H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> potrebno je još *p* mL HCl.
- ✓ **2*p*** – ukupna zapremina HCl potrebna za potpunu titraciju Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Potpuna reakcija Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sa HCl je:



tačka ekvivalencije:

$$n(\text{HCl}) = n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \mathbf{2p}(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl})$$

pa je masa natrijum-karbonata:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2p(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl}) \cdot \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

- ✓ u prisustvu **metiloranža**, utroši se dodatnih **m** mL HCl za neutralizaciju ukupno prisutnih hidrogenkarbonata. Od te zapremine:
- ✓ **p** mL odgovara hidrogenkarbonatu nastalom iz karbonata u prvoj reakciji,
- ✓ **(m - p)** mL troši se na hidrogenkarbonate koji su bili prisutni u početnom uzorku.



tačka ekvivalencije je:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaHCO}_3) = (\mathbf{m-p}) (\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl})$$

pa je masa natrijum-hidrogenkarbonata:

$$m(\text{NaHCO}_3) = 2p(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaHCO}_3) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

gdje je:

$c(\text{HCl})$  = približna koncentracija titransa (mol/L)

$F(\text{HCl})$  = volumetrijski faktor HCl

$2p(\text{HCl})$  = zapremina HCl koja se utroši na prevođenje  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (mL)

$\mathbf{m-p}(\text{HCl})$  = zapremina HCl koja se utroši na prevođenje  $\text{NaHCO}_3$  u  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (mL)

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ g/mol}$

$M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ g/mol}$

$R$  = razblaženje (zapremina odmjernog suda/zapremina alikvota)

Rezultat analize:

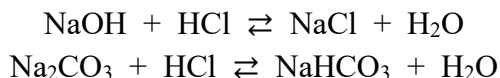
$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  / zapr. odmjernog suda = \_\_, \_\_ \_\_ \_\_ \_\_ g

$m(\text{NaHCO}_3)$  / zapr. odmjernog suda = \_\_, \_\_ \_\_ \_\_ \_\_ g

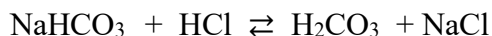
#### 4.3.1.5. ODREĐIVANJE SADRŽAJA NATRIJUM-HIDROKSIDA I NATRIJUM-KARBONATA U SMJESI

Kao i u prethodnom slučaju, određivanje sadržaja NaOH i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u smjesi vrši se sukcesivnom titracijom standardnim rastvorom HCl uz indikatore fenolftalein i metiloranž. U toku titracije dolazi do sljedećih reakcija:

Reakcija uz fenolftalein, utroši se *p* (mL) HCl:



Reakcije uz metiloranž, utroši se *m* (mL) HCl:



U prisustvu fenolftaleina, NaOH reaguje u potpunosti i nastaje NaCl dok se Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> prevodi u NaHCO<sub>3</sub>, odnosno izreaguje samo polovina početnog sadržaja Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Titracija se zatim nastavlja uz metiloranž, kada se novonastali hidrogenkarbonat prevodi u Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Za ovakav sistem u kojem su prisutni NaOH i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> karakteristično je da je zapremina kiseline koja se utroši uz fenolftalein uvijek veća od zapremine koja se utroši uz metiloranž (*p* > *m*).

##### Neophodni reagensi

standardni rastvor HCl

fenolftalein

metiloranž

##### Neophodno posuđe i pribor

odmjerna tikvica od 200 ili 250 mL

tri erlenmajer tikvice od 250 mL

trbušasta pipeta od 20 ili 25 mL

bireta

**Postupak:**

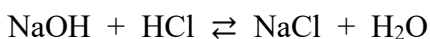
Odmjerni sud od 250,00 mL, koji sadrži smjesu NaOH i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dopuni se do oznake destilovanom vodom i dobro promućka. Trbušastom pipetom se prenese 25,00 mL (20 mL) rastvora u erlenmajer od 250 mL, razblaži destilovanom vodom do oko 100 mL. U erlenmajer se doda 2–3 kapi fenolftaleina i rastvor se titriše standardnim rastvorom HCl do obezbojenja. Zapiše se utrošak HCl koji je dobijen u ovoj titraciji (*p*), a zatim se u istu erlenmajericu doda metiloranž i titracija nastavlja do prelaska boje iz žute u narandžastu. Zapremina utrošena u ovoj titraciji označi se sa *m*. Izvrše se najmanje tri istovjetne titracije i pod uslovom da su utrošene zapremine **granicama ±0,10 mL** izračuna se srednja vrijednost utrošaka kiseline, *p<sub>sr</sub>* i *m<sub>sr</sub>*.

**Zadatak:**

Izračunati masu (g) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i NaOH u zapremini odmjerne tikvice u kojoj je dobijen uzorak! Masu izraziti na četiri decimale.

- ✓ *p* mL HCl troši se na polovinu količine Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i cjelokupnu količinu NaOH
- ✓ *m* mL troši se na drugu polovinu količine Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- ✓ (*p-m*) mL je zapremina HCl koja odgovara ukupnoj količini NaOH

Iz reakcije uz fenolftalein:

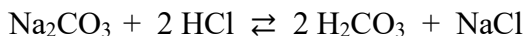


tačka ekvivalencije je:  $n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}) = (\mathbf{p-m}) (\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl})$

a masa se računa kao:

$$m(\text{NaOH}) = (\mathbf{p-m}) (\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

- ✓ **2*m*** (mL) je zapremina HCl koja odgovara ukupnoj količini Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u uzorku koji se titriše



tačka ekvivalencije:

$$n(\text{HCl}) = n(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2m(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl})$$

a masa se računa kao:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2m(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl}) \cdot F(\text{HCl}) \cdot \frac{1}{2} M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

gdje je:

$c(\text{HCl})$  = približna koncentracija titransa (mol/L)

$F(\text{HCl})$  = volumetrijski faktor HCl

$2m(\text{HCl})$  = zapremina HCl koja se utroši na prevođenje  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (mL)

$p\text{-}m(\text{HCl})$  = zapremina HCl koja se utroši na neutralizaciju NaOH (mL)

$M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  = 106 g/mol

$M(\text{NaOH})$  = 40 g/mol

$R$  = razblaženje (zapremina odmjernog suda/zapremina alikvota)

Rezultat analize:

$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  / zapr. odmjernog suda = \_\_, \_\_ \_\_ \_\_ g

$m(\text{NaOH})$  / zapr. odmjernog suda = \_\_, \_\_ \_\_ \_\_ g

***Napomena:***

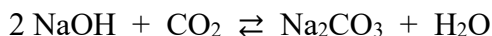
- ✓ Acidimetrijsko određivanje karbonata i bikarbonata u praksi je problematično zbog oslobađanja gasovitog  $\text{CO}_2$  zbog čega se dio supstance gubi, što dovodi do greške u rezultatu određivanja. Ovaj problem se može riješiti titracijom u zatvorenom sistemu pri čemu je potrebno koristiti svježije pripremljene rastvore.

## 4.3.2. ALKALIMETRIJA

### 4.3.2.1. PRIPREMA I STANDARDIZACIJA RASTVORA NATRIJUM-HIDROKSIDA

#### **Priprema rastvora NaOH približne koncentracije 0,1 mol/L**

Natrijum-hidroksid je supstanca koja nema odlike primarnog standarda. Higroskopan je i lako apsorbuje CO<sub>2</sub> iz vazduha gradeći natrijum-karbonat:



Zato se priprema rastvor približne koncentracije koji se zatim standardizuje nekim alkalimetrijskim standardom uz odgovarajući indikator. Rastvor se čuva u dobro zatvorenoj boci, najbolje polietilenskoj, jer jake baze nagrizzaju staklo pa je moguće onečišćenje rastvora silikatima.

Molarna masa natrijum-hidroksida je 40 g/mol, što znači da jedan litar rastvora koncentracije 0,1 mol/L sadrži 4 g natrijum hidroksida:

$$m(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 40 \text{ g/mol} = 4 \text{ g/L}$$

Natrijum-hidroksid nije primarni standard te je potrebno izmjeriti nešto veću masu od izračunate, oko 4,5 g.

#### Neophodni reagensi:

NaOH, granule

#### Neophodno posuđe i pribor:

odmjerni sud od 1 L

satno staklo

kašičica

tehnička vaga

#### Postupak:

Na tehničkoj vagi (sa tačnošću  $\pm 0,01$  g) odmjeri se oko 4,50 g NaOH. Zatim se supstanca prenese u odmjerni sud i rastvori destilovanom vodom. Nakon rastvaranja sud se dopuni do oznake, rastvor se promućka i nakon toga prenese

u čistu, plastičnu bocu i dobro zatvori zbog dejstva CO<sub>2</sub> iz vazduha. Boca se obilježi etiketom na kojoj su ispisani neophodni podaci. Ovako pripremljen rastvor sadrži karbonate i ne može biti dugo postojan.

### **Standardizacija rastvora natrijum-hidroksida rastvorom hlorovodonične kiseline poznate koncentracije**

Za standardizaciju pripremljenog rastvora NaOH približne koncentracije može se koristiti rastvor hlorovodonične kiseline poznate koncentracije. Kao indikator u tom slučaju koristi se metiloranž. Standardizaciju radimo metodom alikvota, pri čemu se titracija izvodi standardnim rastvorom HCl.

#### Neophodni reagensi

standardni rastvor HCl

rastvor NaOH približne koncentracije

metiloranž

#### Neophodno posuđe i pribor

tri erlenmajer tikvice od 250 mL

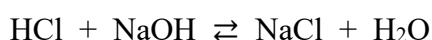
trbušasta pipeta od 20 ili 25 mL

bireta

#### Postupak:

Trbušastom pipetom prenijeti 25,00 mL rastvora u erlenmajer od 250 mL, razblažiti destilovanom vodom do oko 100 mL i dodati 2–3 kapi indikatora metiloranža. Rastvor se zatim titriše rastvorom HCl poznate koncentracije do promjene žute boje indikatora u narandžastu. Izvrše se najmanje tri titracije i pod uslovom da su utrošene zapremine **u granicama  $\pm 0,10$  mL** izračuna se srednja vrijednost utroška kiseline,  $V_{sr}$  (HCl).

Koncentracija se računa na osnovu reakcije:



A proračun dalje radimo na osnovu tačke ekvivalencije

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

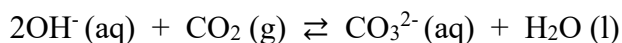


**Postupak:**

Izmjeri se na tehničkoj vagi 50 g hemijski čistog natrijum-hidroksida i rastvori u 50 mL destilovane vode i rastvor ostavi da stoji kako bi se izdvojio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Bistra tečnost iznad taloga je praktično bezkarbonatni NaOH koji se pipetom odmjeri (5–6 mL za 1 litar 0,1 mol/L rastvora) i razblaži prokuvanom i ohlađenom destilovanom vodom (bez  $\text{CO}_2$ ) i zatim standardizuje prema prethodno opisanoj proceduri.

**Napomena:**

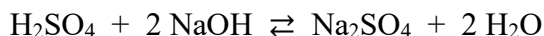
- ✓ Natrijum-hidroksid, u čvrstom stanju kao i u stanju rastvora, apsorbuje  $\text{CO}_2$  iz vazduha. Ovo se događa zato što jake baze reaguju sa  $\text{CO}_2$  i pri tome grade karbonate:



- ✓ Iz reakcije se vidi da se 2 mola NaOH troše na stvaranje jednog mola karbonata, te se može dogoditi da se promijeni utrošena zapremina baze u titraciji  $\text{H}_3\text{O}^+$  - jona. Da li će se ovo dogoditi zavisi od toga koji se indikator upotrebljava u titraciji kao i od njegovog intervala prelaza boje.

#### 4.3.2.2. ODREĐIVANJE SADRŽAJA SUMPORNE KISELINE

Sumporna kiselina je jaka dvobazna kiselina koja se određuje titracijom standardnim rastvorom natrijum-hidroksida uz indikator metiloranž:



Sumporna kiselina se može titrisati samo kao dvobazna kiselina, jer je drugi proton u toj mjeri disosovan ( $\text{pK}_2 = 1,94$ ) da se titriše kao jaka kiselina.

##### Neophodni reagensi

standardni rastvor NaOH

metiloranž

##### Neophodno posuđe i pribor

odmjerna tikvica od 200 ili 250 mL

tri erlenmajer tikvice od 250 mL

trbušasta pipeta od 20 ili 25 mL

bireta

##### Postupak:

Odmjerni sud od 250,00 mL, koji sadrži rastvor  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dopuni se do oznake destilovanom vodom i dobro promućka. Trbušastom pipetom se prenese 25,00 mL (20 mL) rastvora u erlenmajer od 250 mL, razblaži destilovanom vodom do oko 100 mL i dodaje 2–3 kapi indikatora metiloranža. Rastvor se boji u crveno. Rastvor se titriše standardnim rastvorom NaOH do promjene svijetlonarandžaste u žutu. Izvrše se najmanje tri titracije i pod uslovom da su utrošene zapremine **u granicama  $\pm 0,10$  mL** izračuna se srednja vrijednost utroška kiseline,  $V_{\text{sr}}$  (NaOH).

##### Zadatak:

Izračunati masu (g)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u zapremini odmjerne tikvice u kojoj je dobijen uzorak! Masu izraziti na četiri decimale.

Iz hemijske reakcije je vidljivo da jednom molu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  odgovaraju dva mola NaOH pa je u tački ekvivalencije:

$$n(\text{NaOH}) = n(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot F(\text{NaOH}) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

gdje je:

$c(\text{NaOH})$  = približna koncentracija titransa (mol/L)

$F(\text{NaOH})$  = volumetrijski faktor NaOH

$V(\text{NaOH})$  = zapremina NaOH koja se utroši u titraciji (mL)

$M(\text{H}_2\text{SO}_4)$  = 98,09 g/mol

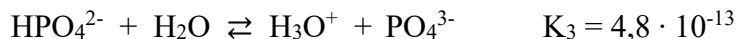
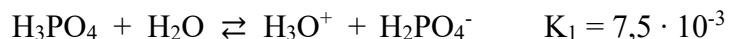
$R$  = razblaženje (zapremina odmjernog suda/zapremina alikvota)

Rezultat analize:

$m(\text{H}_2\text{SO}_4)$  / zapr. odmjernog suda = \_\_, \_\_ \_\_ \_\_ \_\_ g

#### 4.3.2.3. ODREĐIVANJE SADRŽAJA FOSFORNE KISELINE

Fosforna kiselina je trobazna kiselina koja u vodenom rastvoru disosuje u tri stepena:

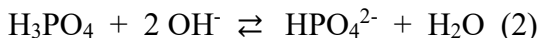


Moglo bi se očekivati da će se u toku titracije sa NaOH pojaviti tri ekvivalentne tačke prilikom nastajanja primarnog, sekundarnog i tercijarnog fosfata. Ipak, to se ne dešava jer je  $\text{HPO}_4^{2-}$  toliko slaba kiselina da prilikom njene tritracije ne dolazi do značajne promjene pH vrijednosti. Fosforna kiselina se u vodenom rastvoru ponaša kao dvobazna dajući dvije ekvivalentne tačke prilikom titracije.

Ukoliko se fosforna kiselina određuje kao jednobazna kiselina, pri čemu dolazi do stvaranja primarnog fosfata, kao indikator se koristi metiloranž, jer nastali rastvor primarnog fosfata ima pH vrijednost 4,66 (slabo kiselo):



Ako reakcija kiseline i baze u toku titracije ide do stvaranja sekundarnog fosfata:



kao indikator se koristi fenolftalein, jer rastvor sekundarnog fosfata ima pH vrijednost 9,76 (slabo bazno).

U daljem tekstu prikazan je postupak određivanja fosforne kiseline standardnim rastvorom NaOH uz indikator metiloranž:

### Neophodni reagensi

standardni rastvor NaOH

metiloranž

### Neophodno posuđe i pribor

odmjerna tikvica od 200 ili 250 mL

tri erlenmajer tikvice od 250 mL

trbušasta pipeta od 20 ili 25 mL

bireta

### Postupak:

Odmjerni sud od 250,00 mL, koji sadrži rastvor  $H_3PO_4$ , dopuni se do oznake destilovanom vodom i dobro promućka. Trbušastom pipetom se prenese 25,00 mL (20 mL) rastvora u erlenmajer od 250 mL, razblaži destilovanom vodom do oko 100 mL i dodaju se 2–3 kapi indikatora metiloranža. Rastvor postaje crven. Rastvor se titriše standardnim rastvorom NaOH do promjene svijetlonarandžaste boje u žutu dodatkom jedne kapi titransa. Izvrše se najmanje tri titracije i pod uslovom da su utrošene zapremine **u granicama  $\pm 0,10$  mL** izračuna se srednja vrijednost utroška kiseline,  $V_{sr}(\text{NaOH})$ .

### Zadatak:

Izračunati masu (g)  $H_3PO_4$  u zapremini odmjerne tikvice u kojoj je dobijen uzorak! Masu izraziti na četiri decimale.

Iz reakcije (1) je vidljivo da jednom molu  $H_3PO_4$  odgovara jedan mol NaOH pa je u tački ekvivalencije:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = V(\text{NaOH}) \cdot c(\text{NaOH}) \cdot F(\text{NaOH}) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

gdje je:

$c(\text{NaOH})$  = približna koncentracija titransa (mol/L)

$F(\text{NaOH})$  = volumetrijski faktor NaOH

$V(\text{NaOH})$  = zapremina NaOH koja se utroši u titraciji (mL)

$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ g/mol}$

R = razblaženje (zapremina odmjernog suda/zapremina alikvota)

Rezultat analize:

$m(\text{H}_3\text{PO}_4) / \text{zapr. odmjernog suda} = \text{___, ___ ___ ___ g}$

***Napomena:***

- ✓ Boja titrisanog rastvora se mijenja od crvene do narandžaste. Sljedeća kap titracionog sredstva narandžastu boju mijenja u žutu. Pouzdanije određivanje završne tačke titracije se može izvršiti ako se uzme ista zapremina  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  i doda ista zapremina rastvora metiloranža kao i titrisanom rastvoru. Ako boja dva poređena rastvora nije ista, rastvor je ili pretitrisan ili treba dodati još malo natrijum-hidroksida.

## 4.4. TALOŽNE METODE

### Osnovi taložnih titracija

Metode taložnih titracija zasnivaju se na stvaranju teško rastvornog jedinjenja/taloga u toku titracije. Da bi se reakcija u kojoj nastaje talog mogla koristiti za volumetrijska određivanja neophodno je da ispunjava sljedeće uslove:

- reakcija mora biti brza,
- talog koji nastaje mora da ima definisan stehiometrijski sastav,
- mora postojati odgovarajući indikator ili pogodan način za određivanje ZTT.

Taložne titracije se najčešće koriste za određivanje halogenida ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), karbonata, cijanida, tiocijanata i hromata, pri čemu se kao standardni rastvor koristi rastvor srebro-nitrata. Ove metode poznate su pod nazivom argentometrijske ili jednostavno argentometrija. Osim  $\text{AgNO}_3$  koriste se i drugi taložni reagensi kao standardni rastvori a to su rastvori soli  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  za određivanje sulfata, fosfata, halogenide i dr.

Prema načinu izvođenja, taložne metode se dijele na:

- direktne metode, kod kojih određivana supstanca reaguje sa standardnim rastvorom koji se dodaje iz birete do postizanja ZTT,
- indirektno metode, kod kojih se određivanje vrši uz dodatak viška standardnog rastvora koji se nakon taloženja određuje retitracijom sa nekim drugim standardnim rastvorom.

### Određivanje završne tačke titracije

Kod taložnih titracija indikator predstavlja supstancu koja reaguje sa jednim od reaktanata pri tome stvarajući talog ili kompleksno jedinjenje, najčešće uz promjenu boje. Da bi se postigla što manja greška titracije, reakcija u koju je uključen indikator mora da bude veoma blizu ekvivalentne tačke i da se odvija brzo.

Završna tačka titracije se kod taložnih metoda definiše po različitim principima:

- metoda bistrog tačke, bez upotrebe indikatora (posmatra se prva pojava bistrog rastvora iznad taloga),
- metoda stvaranja drugog taloga sa indikatorom neposredno nakon tačke ekvivalencije,
- metoda stvaranja obojenog kompleksa sa indikatorom neposredno nakon tačke ekvivalencije,
- metoda sa upotrebom adsorpcionog indikatora.

#### 4.4.1. PRIPREMA STANDARDNOG RASTVORA SREBRO-NITRATA

Ukoliko se za pripremu rastvora koristi supstanca čistoće p. a., rastvor srebro-nitrata možemo pripremiti kao **primarni standardni rastvor direktnom metodom**. Prethodno se primarni standard fino sprasi i suši na 110 °C u trajanju 1 – 2 h (ne duže) i ohladi u eksikatoru (zaštićen od svjetla).

Uobičajeno se za titraciju koristi standardni rastvor AgNO<sub>3</sub> koncentracije 0,1000 mol/L. Za pripremu ovog rastvora je potrebno izračunati masu AgNO<sub>3</sub> (M = 169,87 g/mol) koja je neophodna da bi se pripremio rastvor čija je koncentracija tačno 0,1000 mol/L, a zapremina 1 L:

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ L} = 0,1 \text{ mol}$$

$$m(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol} \cdot 169,87 \text{ g/mol} = 16,9870 \text{ g}$$

##### Neophodni reagensi:

AgNO<sub>3</sub>, (p. a)

##### Neophodno posuđe i pribor:

odmjerni sud od 1 000 mL

lijevak

kašičica

satno staklo

analitička vaga

##### Postupak:

Na analitičkoj vagi, sa tačnošću od  $\pm 0,0001$  g, odmjeri se odgovarajuća masa AgNO<sub>3</sub>. Supstanca se zatim kvantitativno prenese u odmjerni sud od 1 000 mL, sipa se destilovana voda (oko 2/3 zapremine suda najviše) i mućka do potpunog rastvaranja. Nakon toga rastvor se dopuni destilovanom vodom do marke, promućka i prebaci u reagens bocu od tamnog stakla. Na bocu se stavi etiketa sa potrebnim podacima o rastvoru i čuva se na tamnom mjestu.

Ukoliko se na analitičkoj vagi izmjeri masa koja se razlikuje od izračunate, potrebno je izračunati volumetrijski faktor rastvora prema sljedećoj formuli:

$$F(\text{AgNO}_3) = \frac{m_{\text{izmjereno}}(\text{AgNO}_3)}{16,9870 \text{ g}}$$

Volumetrijski faktor se izrazi na četiri decimale.

***Napomene:***

- ✓ Srebro-nitrat se raspada pod dejstvom svjetlosti. Provjera čistoće rastvora može se izvršiti tako što se u 10 mL 10% rastvora  $\text{AgNO}_3$  zakiseljenog sa 1 mL koncentrovane  $\text{HNO}_3$ , dodaju dvije kapi rastvora  $\text{KMnO}_4$  koncentracije 0,002 mol/L. Rastvor treba da ostane ružičast najmanje pet minuta.
- ✓ Za tačnija određivanja rastvor  $\text{AgNO}_3$  se može pripremiti i približne koncentracije, a zatim izvršiti standardizaciju standardnim rastvorom  $\text{NaCl}$  metodom po Moru, kako će dalje biti opisano.
- ✓ Natrijum-hlorid (p. a) je primarna standardna supstanca. Nije higroskopan, a za analizu se priprema tako što se prethodno osuši na 100 °C, a zatim na 250 °C u trajanju 1 – 2 sata. Za 100 mL standardnog rastvora  $\text{NaCl}$  koncentracije 0,1000 mol/L, potrebno je na analitičkoj vagi odmjeriti 0,5844 g.

#### 4.4.1.1. ODREĐIVANJE SADRŽAJA HLORIDA METODOM PO MORU

Određivanje hlorida metodom po Moru vrši se direktnom titracijom standardnim rastvorom  $\text{AgNO}_3$  prema reakciji:



Kao indikator se koristi rastvor kalijum-hromata ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) koji sa jonima srebra gradi talog srebro-hromata:

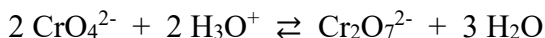


Talog  $\text{AgCl}\downarrow$  ima manju rastvorljivost u odnosu na  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$  i zato se on prvi taloži:

$$s(\text{AgCl}) = 1,33 \cdot 10^{-5} < s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,31 \cdot 10^{-4}$$

Ovo određivanje zasnovano je na fenomenu **frakcionog taloženja**: talog sa indikatorom nastaje neposredno nakon uspostavljanja tačke ekvivalencije, odnosno kada su svi prisutni hloridi prevedeni u talog  $\text{AgCl}$ .

Titracija se obavlja u neutralnoj i slabo baznoj sredini ( $\text{pH} = 7 - 10$ ). Sredina ne smije da bude kisela, jer se  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  rastvara u kiseljoj sredini. U kiselim rastvorima, kada je  $\text{pH}$  manja od 6,3 dolazi i do prelaska hromata u dihromate:



Ravnoteža prethodne reakcije je pomjerena u desno, a  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  koji nastaje je znatno rastvorljiviji od  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  te bi za indikatorsku reakciju u kiseljoj sredini trebala znatno veća koncentracija  $\text{Ag}^+$  jona, to jest završna tačka bi se dešavala suviše kasno, kada je rastvor pretitriran. U baznoj sredini ( $\text{pH} > 10$ ) taloži srebro-hidroksid, odnosno srebro-oksidi:



Potrebna kiselost u rastvoru se postiže dodatkom  $\text{NaHCO}_3$  i  $\text{KHCO}_3$ . Rastvor  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  koji se koristi kao indikator priprema se kao 5% vodeni rastvor. Treba imati u vidu da se sa povećanjem temperature povećava rastvorljivost  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  te se tako smanjuje osjetljivost indikatora. Titraciju je potrebno

izvoditi na sobnoj temperaturi kada je greška indikatora +0,1% pri titraciji rastvora hlorida koncentracije 0,1 mol/L.

#### Neophodni reagensi

standardni rastvor  $\text{AgNO}_3$ ,  $c = 0,1 \text{ mol/L}$

5% rastvor  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

#### Neophodno posuđe i pribor

odmjerna tikvica od 200 ili 250 mL

tri erlenmajer tikvice od 250 mL

trbušasta pipeta od 20 ili 25 mL

bireta

#### Postupak:

Uzorak hlorida, koji se nalazi u odmjernom sudu od 250 mL, dopuniti destilovanom vodom do oznake i dobro promućkati. Trbušastom pipetom od 25,00 mL rastvor se prenese u erlenmajer tikvicu od 250 mL i razblaži destilovanom vodom do 100 mL. Pomoću menzure se doda 3 mL (5%) rastvora indikatora  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  i titriše standardnim rastvorom srebro-nitrata. U početku titracije rastvor ima intezivno žutu boju koja potiče od  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Dodatkom standardnog rastvora  $\text{AgNO}_3$  rastvor u erlenmajeru se zamućuje zbog stvaranja  $\text{AgCl}\downarrow$ . Titraciju je u početku moguće obavljati uz brži dodatak srebro-nitrata, uz intezivno miješanje, sve dok se crvena boja srebro-hromata ne počne širiti kroz sadržaj u erlenmajeru. Titraciju lagano nastaviti uz dodatak titranta u kapima dok se ne postigne trajna promjena boje iz žute u oker. Titraciju ponoviti najmanje tri puta i pod uslovom da su utrošene zapremine **u granicama  $\pm 0,10 \text{ mL}$**  izračuna se srednja vrijednost utroška srebro-nitrata.

#### Zadatak:

Izračunati masu (g) hlorida u zapremini odmjerne tikvice u kojoj je dobijen uzorak! Masu izraziti na četiri decimale.

Iz reakcije titracije slijedi da jednom molu  $\text{AgNO}_3$  odgovara 1 mol  $\text{Cl}^-$  pa je u tački ekvivalencije:

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{Cl}^-) = n(\text{NaCl})$$

a masa je:

$$m(\text{Cl}^-) = V(\text{AgNO}_3) \cdot c(\text{AgNO}_3) \cdot F(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{Cl}^-) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

gdje je:

$c(\text{AgNO}_3)$  = približna koncentracija standardnog rastvora (mol/L)

$F(\text{AgNO}_3)$  = volumetrijski faktor  $\text{AgNO}_3$

$V(\text{AgNO}_3)$  = zapremina  $\text{AgNO}_3$  koja se utroši u titraciji (mL)

$M(\text{Cl}^-) = 35,5 \text{ g/mol}$

$R$  = razblaženje (zapremina odmjernog suda/zapremina alikvota)

Rezultat analize:

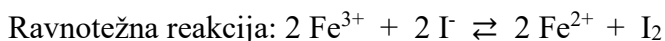
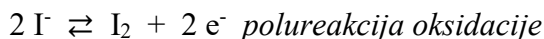
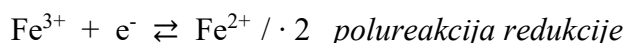
$m(\text{Cl}^-) / \text{zapr. odmjernog suda} = \underline{\quad}, \underline{\quad} \underline{\quad} \underline{\quad}$

#### 4.5. OKSIDO-REDUKCIONE METODE (REDOKS METODE)

##### Osnovi redoks metoda

Reakcije kod kojih dolazi do razmjene elektrona između oksidansa (oksidaciono sredstvo) i reducensa (redukciono sredstvo) nazivaju se oksido-redukcionim reakcijama. Supstanca koja otpušta elektrone se oksiduje (oksidacioni broj joj se povećava i ona sama je redukciono sredstvo), a supstanca koja prima elektrone se redukuje (oksidacioni broj joj se smanjuje i ona sama je oksidaciono sredstvo).

Broj otpuštenih i primljenih elektrona u reakciji mora biti jednak, što zahtijeva podešavanje molskog odnosa reaktanata tako da je broj elektrona koje otpušta reducens, jednak broju elektrona koje prima oksidans. Da bi se jasno prikazalo koja supstanca prima, a koja otpušta elektrone, redoks reakcija se prikazuje polureakcijama, npr.:



Stehiometrijski odnos supstanci u oksido-redukcionoj reakciji diktiran je brojem razmjenjenih elektrona.

Redoks ili elektrodni potencijal je kvantitativna mjera oksidacionog, odnosno redukcionog dejstva nekog redoks sistema. Redoks potencijal je potencijal koji se javlja između indiferentne, indikatorske elektrode od plemenitog metala (zlato, platina, paladijum) ili ugljenika, koja je uronjena u rastvor koji sadrži neki redoks sistem (npr.  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ). Veličina redoks potencija se računa uz pomoć Nernstovog izraza:

$$E = E^{\theta} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (\text{V})$$

gdje je:

$E^{\theta}$  – standardni redoks potencijal, V

R – gasna konstanta, 8,314 J/Kmol

T – temperatura rastvora, K

F – Faradejeva konstanta, 96487 C/mol

n – broj razmijenjenih elektrona

$a_{\text{ox}}$ ,  $a_{\text{red}}$  – aktiviteti oksidovanog i redukovanog oblika supstance u rastvoru

Poslije unošenja brojčanih vrijednosti konstanti i temperature,  $T = 298 \text{ K}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) u izraz, kao i prevođenja prirodnog u dekadni logaritam, Nernstov izraz ima oblik:

$$E = E^\theta + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (\text{V})$$

**Standardni redoks potencijal** predstavlja potencijal izmjeren na 298 K kada su aktiviteti oksidovanog i redukovanog oblika supstance jednaki. Ova veličina karakteristična je za svaki pojedinačni sistem i izražava njegovu oksido-redukcionu sposobnost.

### Podjela redoks metoda

Kao standardni rastvori kod redoks metoda koriste se oksidaciona sredstva ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$  itd.) i redukcionna sredstva ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$ ). Redoks metode se, na osnovu korišćenog titracionog sredstva, dijele na:

1. Permanganometriju (oksidaciono sredstvo  $\text{KMnO}_4$ ),
2. Jodimetriju i jodometriju (oksidaciono sredstvo  $\text{I}_2$  ili redukcionno sredstvo  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ),
3. Bromatometriju (oksidaciono sredstvo  $\text{KBrO}_3$ ),
4. Hromatometriju (oksidaciono sredstvo  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ),
5. Jodatometriju (oksidaciono sredstvo  $\text{KIO}_3$ ),
6. Cerimetriju (oksidaciono sredstvo  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ),
7. Titanometriju (redukcionno sredstvo  $\text{TiCl}_3$ ),
8. Askorbinometriju (redukcionno sredstvo askorbinska kiselina,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_8$ ) i dr.

### Redoks indikatori

**Oksidoredukcionni ili redoks indikatori** mijenjaju boju sa promjenom redoks potencijala koja se dešava u toku redoks reakcije. Promjena boje indikatora ne zavisi od osobina oksidacionog i redukcionog sredstva koji učestvuju u reakciji. Ovo su organske supstance koje se mogu povratno oksidovati i

redukovati, a boja indikatora je različita u oksidovanom i redukovanom obliku. Redoks indikator se za odgovarajuću titraciju bira na osnovu njegovog redoks potencijala i redoks potencijala u tački ekvivalencije.

**Specifični indikatori** su supstance koje u završnoj tački titracije reaguju sa jednim od učesnika reakcije gradeći pri tom obojeno jedinjenje čija pojava označava kraj titracije. Najpoznatiji indikator ove grupe je skrob koji sa jodom gradi adsorbiciono jedinjenje intezivno plave boje.

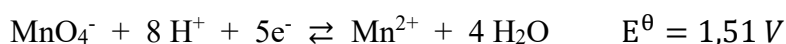
Kod redoks titracija postoje i slučajevi **samoindikacije**, odnosno titracije kod kojih se ne koristi indikator nego jedan od učesnika reakcije u završnoj tački titracije boji rastvor. Primjer samoindikacije je titracija nekog redukcionog sredstva kalijum-permanganatom u kiseloj sredini. Kalijum-permanganat se u toku ovakve titracije obezbojava, tačnije redukuje do  $Mn^{2+}$  jona koji je blijedoružičast, gotovo bezbojan. Kada se cjelokupna količina redukcionog sredstva istitriše, prva kap viška  $KMnO_4$  rastvor boji u ružičasto.

#### 4.5.1. PERMANGANOMETRIJA

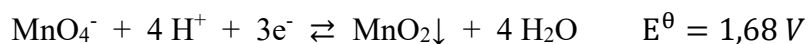
Permanganometrija obuhvata volumetrijske metode kod kojih se kao titraciono sredstvo koristi standardni rastvor kalijum-permanganata. Kalijum-permanganat se zbog visoke vrijednosti standardnog elektrodnog potencijala redoks para  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  koristi kao oksidaciono sredstvo, a intezivno ljubičasta boja rastvora daje mogućnost samoindikacije završne tačke titracije. Visok oksidacioni potencijal predstavlja prednost, ali istovremeno i nedostatak, jer permanganat može da oksiduje i hloride koji se često nalaze prisutni u rastvoru u kojem se nalazi određivana supstanca. Razlog njihovog prisustva je taj što se hlorovodonična kiselina koristi za rastvaranje mnogih uzoraka.

Kalijum-permanganat je jako oksidaciono sredstvo koje se u zavisnosti od pH vrijednosti rastvora, redukuje do različitih oksidacionih stanja:

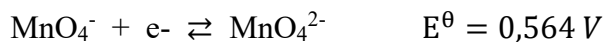
- jako kisela sredina,  $pH \leq 1$



- slabo kisela, neutralna i slabo bazna sredina, pH = 4-9



- jako bazna sredina, pH  $\approx$  14



Većina titracija odigrava se u jako kiseloj sredini jer je  $\text{KMnO}_4$  tada najjače oksidaciono sredstvo, razmjenjuje se najviše elektrona i najlakše se uočava kraj titracije.

#### 4.5.1.1. PRIPREMA I STANDARDIZACIJA RASTVORA $\text{KMnO}_4$

##### **Priprema rastvora $\text{KMnO}_4$ približne koncentracije 0,02 mol/L**

Kalijum-permanganat nije primarni standard pa je zato neophodno prvo pripremiti rastvor približne koncentracije koji se zatim standardizuje. Analitički čist  $\text{KMnO}_4$  sadrži talog  $\text{MnO}_2$ . Takođe, organske supstance prisutne u destilovanoj vodi, redukuju  $\text{KMnO}_4$  do  $\text{MnO}_2$ , koji dalje katalitički djeluje na dodatno razlaganje  $\text{KMnO}_4$ . Ovo razlaganje ubrzava i svjetlost. Zbog svega navedenog, rastvor  $\text{KMnO}_4$  nakon pripreme stoji 7 – 10 dana na tamnom mjestu kako bi se njegova koncentracija stabilizovala. Postupak pripreme se može skratiti tako što se rastvor u toku jednog sata zagrijava na temperaturi bliskoj tački ključanja. Nakon pripreme rastvor svakako treba profiltrirati kako bi se odstranio izdvojeni  $\text{MnO}_2$  i to kroz stakleni guč (G4). Filter-papir se ne može koristiti u ovu svrhu jer  $\text{KMnO}_4$  oksiduje celulozu. Procijeđeni rastvor se čuva u boci od tamnog stakla sa brušenim staklenim čepom (pluta i guma redukuju  $\text{KMnO}_4$ ).

Zadatak je pripremiti 1 L rastvora čija će koncentracija biti oko 0,02 mol/L!

Za pripremu 1 000 mL rastvora  $\text{KMnO}_4$  koncentracije 0,02 mol/L potrebno je:

$$n(\text{KMnO}_4) = 1000 \text{ mL} \cdot 0,02 \text{ mmol/mL} = 20 \text{ mmol}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = 20 \text{ mmol} \cdot 158,03 \text{ g/mol} = 3,166 \text{ g}$$

##### Neophodni reagensi

$\text{KMnO}_4$

destilovana voda

##### Neophodni pribor i posuđe

odmjerna tikvica od 1000 mL

tehnička vaga

satno staklo ili čaša za odvagu

kašičica

reagens boca od tamnog stakla

#### Postupak:

Na tehničkoj vagi se odmjeri nešto veća masa u odnosu na izračunatu (3,2–3,3 g) čistog kristalnog  $\text{KMnO}_4$  (vaganje na analitičkoj vagi nije potrebno jer  $\text{KMnO}_4$  nije primarno standardna supstanca). Odmjerena supstanca se rastvori u 1 L prokuvane destilovane vode i ostavi da stoji desetak dana. Poslije stajanja rastvor se procijedi kroz stakleni guč G4 da bi se odstranio eventualno izdvojeni talog mangan-dioksida. Rastvor  $\text{KMnO}_4$  čuva se od svjetlosti u tamnoj i dobro zatvorenoj boci.

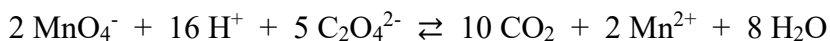
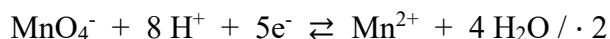
#### Standardizacija rastvora $\text{KMnO}_4$

Za standardizaciju  $\text{KMnO}_4$  koriste se sljedeće primarno standardne supstance:

- oksalna kiselina,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$
- natrijum-oksalat,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- arsen(III)-oksid,  $\text{As}_2\text{O}_3$
- metalno gvožđe
- Morova so,  $\text{FeSO}_4 \times (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$

Najpogodnija primarno standardna supstanca je  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Ova supstanca kristališe bez vode, nije higroskopna i suši se u sušnici na  $105\text{ }^\circ\text{C}$ . Relativno slabo se rastvara u vodi (3,7 g u 100 mL vode na  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) što je njen jedini nedostatak.

Jednačina redoks reakcije je:



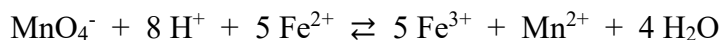
#### Postupak:

Na analitičkoj vagi se odmjeri 0,20–0,25 g  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134,014$  g/mol), prenese **kvantitativno** u erlenmajer od 250 mL i rastvori u oko 150 mL destilovane vode (mućkati sve dok se oksalat ne rastvori). Rastvoru se doda 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 4), pa se zagrije na oko  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (momentat pred ključanje, ne dozvoliti vrenje) i titriše pripremljenim rastvorom  $\text{KMnO}_4$ . Prve kapi permanganata obezbojavaju se sporo, a tokom dalje titracije obezbojavanje je brže, jer nastali  $\text{Mn}^{2+}$  joni katalitički djeluju na oksido-redukcionu reakciju. Po pravilu, uvijek treba sačekati da se rastvor obezboji, pa tek onda dodavati

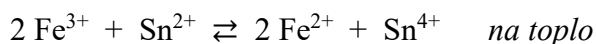


#### 4.5.1.2. ODREĐIVANJE GVOŽĐA METODOM PO CIMERMAN-RAJNHARTU (*ZIMMERMAN-REINHARDT*)

Permanganometrijsko određivanje gvožđa zasniva se na oksido-redukcionoj reakciji između gvožđe(II)-jona i kalijum-permanganata u jako kiseloj sredini:



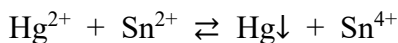
Gvožđe mora biti u oksidacionom stanju 2+ jer se jedino tako može odrediti permanganometrijski. Ukoliko je u određivanom rastvoru prisutan gvožđe(III)-jon, on se mora kvantitativno prevesti u gvožđe(II)-jon. Za redukciju je pogodan kalaj(II)-hlorid koji se dodaje u višku kako bi bili sigurni da je reakcija kvantitativna:



Višak kalaj(II)-hlorida se mora ukloniti kako se permanganat ne bi trošio na oksidaciju do kalaj(IV)-oksida. Pomenuti višak se uklanja živa(II)-hloridom koji se dodaje u višku:



Nakon dodatka živa(II)-hlorida formira se bjeličasti, svilenkasti talog živa(I)-hlorida (kalomel). Ispravno urađena analiza podrazumijeva mali višak kalaj(II)-hlorida. Ukoliko je višak  $\text{Sn}^{2+}$  jona veliki redoks reakcija se ne zaustavlja kod  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  nego se redukcija odigrava do elementarne žive (formira se crni talog):



Za postizanje kisele sredine preporučuje se dodatak sumporne kiseline. Podešavanje kiselosti hlorovodoničnom kiselinom se ne preporučuje jer permanganat hloridne jone oksiduje do hlora te se tako ne dobija tačan rezultat analize.

Ipak, većina ruda i minerala se rastvara u hlorovodoničnoj kiselini pa su hloridi svakako prisutni u analizi. U tom slučaju titracija se izvodi po metodi

Cimerman-Rajnharta koja podrazumijeva dodatak Cimerman-Rajnhartovog reagensa koji se sastoji od mangan(II)-sulfata, sumporne kiseline i fosforne kiseline. Dodatak ovog reagensa omogućava titraciju u prisustvu hlorida. Svaka od prisutnih supstanci u Cimerman-Rajnhartovom reagensu ima svoju ulogu:

- $\text{MnSO}_4$  sprječava oksidaciju hlorida tako što povećanjem koncentracije mangan(II)-jona snižava elektrodni potencijal redoks para  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ispod elektrodnog potencijala redoks para  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  i time oksidacija više nije moguća.
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  vezuje gvožđe(III)-jone u bezbojni fosfato-kompleks. Naime, gvožđe(III)-joni, koji nastaju u toku titracije permanganatom, su žuto obojeni. Nastanak žute boje otežava uočavanje ZTT. Takođe, vezivanje gvožđe(III)-jona dovodi do snižavanja njihove koncentracije, a samim tim i snižavanja redoks potencijala para  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  i time do veće razlike u odnosu na elektrodni potencijal redoks para  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  što doprinosi kvantitativnosti određivanja.
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  se dodaje zbog održavanja niske pH vrijednosti. U toku titracije troše se  $\text{H}^+$ -joni (iz reakcije se vidi da jedan potrošeni mol  $\text{MnO}_4^-$  troši 8 mola  $\text{H}^+$ -jona). Kada se kiselost ne bi održavala na  $\text{pH} \leq 1$ ,  $\text{MnO}_4^-$  se ne bi redukovao do  $\text{Mn}^{2+}$ .

Određivanje gvožđa po ovoj metodi ometa prisustvo jona arsena, molibdena, vanadijuma i volframa. Takođe, ne smiju biti prisutni ni joni čija boja ometa uočavanje ZTT.

#### Neophodni reagensi

standardni rastvor  $\text{KMnO}_4$ ,  $c = 0,02 \text{ mol/L}$

$\text{HCl}$  (1 : 1)

rastvor  $\text{SnCl}_2$ , svježe pripremljen

zasićeni rastvor  $\text{HgCl}_2$

Cimerman-Rajnhartov reagens

#### Neophodno posuđe i pribor

odmjerna tikvica od 200 ili 250 mL

tri erlenmajer tikvice od 250 mL

trbušasta pipeta od 20 ili 25 mL

tri menzure od 10 mL

Postupak:

Odmjerni sud od 250 mL, koji sadrži rastvor soli gvožđa, dopuni se do oznake i dobro promućka. Trbušastom pipetom od 25 mL prenese se uzorak u erlenmajer od 250 mL i menzutom doda 10 mL HCl (1 : 1), zagrije do ključanja (ne dozvoliti vrenje) i u kapima dodaje rastvor SnCl<sub>2</sub> do obezbojenja, a zatim još 1–2 kapi u višku. Rastvor se ohladi, razblaži do 150 mL destilovanom vodom i doda odjednom 10 mL zasićenog rastvora HgCl<sub>2</sub>; poslije stajanja od 2–3 minute izdvojiće se bjeličasti, svilenkasti talog Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ukoliko se talog ne pojavi probu treba odbaciti). Rastvoru se zatim doda 10 mL Cimerman-Rajnhartovog reagensa i titriše standardnim rastvorom KMnO<sub>4</sub> do pojave **slabo ružičaste boje koja se ne gubi u toku 10–20 sekundi**. Titraciju ponoviti najmanje tri puta i pod uslovom da su utrošene zapremine u granicama ±0,10 mL izračuna se srednja vrijednost utroška KMnO<sub>4</sub>.

Zadatak:

Izračunati masu (g) gvožđa u zapremini odmjerne tikvice u kojoj je dobijen uzorak! Masu izraziti na četiri decimale.

Iz hemijske reakcije slijedi da jednom molu KMnO<sub>4</sub> odgovara 5 mola Fe<sup>2+</sup> pa je u tački ekvivalencije:

$$n(\text{KMnO}_4) = n(\text{Fe}^{2+}) = 1 : 5$$

$$m(\text{Fe}^{2+}) = V(\text{KMnO}_4) \cdot c(\text{KMnO}_4) \cdot F(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

gdje je:

c (KMnO<sub>4</sub>) = približna koncentracija rastvora KMnO<sub>4</sub> (mol/L)

F (KMnO<sub>4</sub>) = volumetrijski faktor KMnO<sub>4</sub>

V (KMnO<sub>4</sub>) = zapremina KMnO<sub>4</sub> koja se utroši u titraciji (mL)

M (Fe<sup>2+</sup>) = 55,85 g/mol

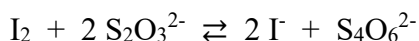
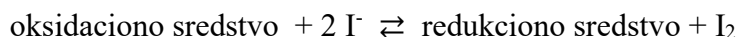
R = razblaženje (zapremina odmjernog suda/zapremina alikvota)

Rezultat analize:

m (Fe) / zapr. odmjernog suda = \_\_, \_\_ \_\_ \_\_ \_\_ g

#### 4.5.2. INDIREKTNA JODIMETRIJA (JODOMETRIJA)

Indirektnom jodimetrijskom titracijom određuju se jaka oksidaciona sredstva. Ove titracije se obično izvode u kiseloj sredini tako što se oksidacionom sredstvu dodaje jodid u višku. U toku redoks reakcije, oksidaciono sredstvo se redukuje, a iz jodida nastaje elementarni jod čija je količina stehiometrijski jednaka količini oksidacionog sredstva. Oslobođeni elementarni jod se titriše redukcionim sredstvom. U te svrhe najčešće se koristi rastvor natrijumsulfata uz škrob kao indikator. Škrob se u erlenmajer dodaje pred kraj titracije. Opisano možemo prikazati reakcijama:



Uz uslov da mogu oksidovati jodid do elementarnog joda, ovom metodom mogu se odrediti mnoga oksidaciona sredstva:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Sb(V)}$  i dr. Indirektne jodimetrijske titracije spadaju u najtačnije volumetrijske metode zbog velike osjetljivosti skroba na elementarni jod, čime je omogućeno izuzetno precizno određivanje ZTT.

#### 4.5.2.1. PRIPREMA I STANDARDIZACIJA RASTVORA NATRIJUM-TIOSULFATA

##### **Priprema rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ približne koncentracije 0,1 mol/L**

Za pripremu rastvora natrijum-tiosulfata kojeg je neophodno standardizovati koristi se natrijum-tiosulfat, pentahidrat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )

Zadatak je pripremiti 1 L rastvora čija će koncentracija biti oko 0,1 mol/L!

za pripremu 1 L mL rastvora  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  koncentracije 0,1 mol/L potrebno je:

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mmol/mL} = 0,1 \text{ mol}$$

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol} \cdot 248,12 \text{ mg/mmol} = 24,812 \text{ g}$$

##### Neophodni reagensi

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (g)

##### Neophodni pribor

laboratorijska čaša

lijevak

tamna reagens boca od 1 000 mL

##### Postupak:

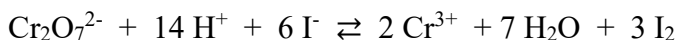
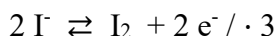
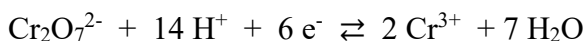
Na tehničkoj vagi odmjeriti približno 25 g supstance. Odmjerenu supstancu prebaciti u bocu od 1 000 mL i rastvoriti u oko 500 mL svježe prokuvane i ohlađene destilovane vode u koju je dodato 0,1–0,2  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Kada je sve rastvoreno bocu dopuniti prokuvanom vodom. Pripremljeni rastvor držati u mraku u tamnoj boci koja je dobro zatvorena.

##### **Standardizacija rastvora $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$**

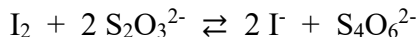
Natrijum-tiosulfat nije primarno standardna supstanca i da bi se odredila tačna koncentracija rastvora potrebna je standardizacija. Standardizacija se vrši 8 do 10 dana nakon pripreme rastvora. Za standardizaciju rastvora natriju-tiosulfata se koriste oksidaciona sredstva u kiseloj sredini koja mogu da oksiduju jodid iz KI do elementarnog joda. Neke od primarnih standardnih supstanci koje se mogu koristiti za standardizaciju natrijum-tiosulfata su:

- kalijum-bromat,  $\text{KBrO}_3$
- kalijum-heksacijanoferrat(III),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- kalijum-dihromat,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Za standardizaciju se vrlo često koristi kalijum-dihromat, jer je postojan na temperaturi ključanja vodenih rastvora. Iako je kalijum-dihromat oksidaciono sredstvo, nije moguća direktna titracija natrijum-tiosulfatom (redukciono sredstvo), jer oni međusobno ne reaguju u tačno određenom stehiometrijskom odnosu. Zato je neophodno primijeniti indirektnu metodu titracije. Poznatoj količini  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  se u kiseloj sredini dodaje KI u višku. Poslije stajanja na tamnom mjestu izdvaja se ekvivalentna količina joda:



U kiseloj sredini dolazi do redukcije kalijum-dihromata (reakcija je kvantitativna), a količina nastalog joda iz KI (KI se dodaje u višku ako višak KI ne smeta reakciji) je ekvivalentna količini kalijum-dihromata. Oslobođeni jod se dalje titriše pripremljenim rastvorom natrijum-tiosulfata:



Tako su količine dihromata i tiosulfata, preko joda, ekvivalentne.

Opisaćemo metodu alikvota za standardizaciju rastvora natrijum-tiosulfata. U tom slučaju prvo se priprema standardni rastvor kalijum-dihromata koji se dalje koristi za standardizaciju.

Zadatak je pripremiti 250 mL rastvora kalijum-dihromata čija će koncentracija biti 0,01 mol/L!

Za pripremu 250 mL rastvora  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  koncentracije 0,01 mol/L potrebno je:

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,250 \text{ L} \cdot 0,01 \text{ mol/L} = 0,0025 \text{ mol}$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,0025 \text{ mol} \cdot 294,21 \text{ g/mol} = 0,7355 \text{ g}$$

Ukoliko se prilikom pripreme standardnog rastvora kalijum-dihromata odmjeri manja ili veća masa od teorijske, tačnu koncentraciju rastvora dobijamo računanjem volumetrijskog faktora:

$$F(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m_{\text{izmjerena}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{0,7355 \text{ g}}$$

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = F(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 0,1 \text{ mol/L}$$

#### Neophodni reagensi

Pripremljeni rastvor  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Standardni rastvor  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

HCl (1 : 1)

KI (g)

Rastvor skroba, svježe pripremljen

#### Neophodni pribor i posuđe

odmjerna tikvica od 250 mL

menzura

pipeta od 25 mL

erlenmajer tikvice od 250 mL

#### Postupak:

##### **a) Priprema standardnog rastvora $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $c \approx 0,01 \text{ mol/L}$**

Na analitičkoj vagi izvaže se masa kalijum-dihromata približna izračunatoj. Izmjerena supstanca se kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 250 mL i rastvori u manjoj zapremini vode. Kada je sva supstanca rastvorena, sud se dopuni do oznake i promućka radi izjednačavanja koncentracije u cijeloj zapremini rastvora.

##### **b) Standardizacija rastvora natrijum-tiosulfata**

Otpipetirati 25 mL standardnog rastvora kalijum-dihromata u erlenmajer od 250 mL i u rastvor dodati 10–15 mL rastvora HCl (1 : 1) i oko 2 g KI. Erlenmajer se zatim poklopi satnim staklom (radi sprečavanja gubitaka usljed isparenja joda) i ostavi se 5 minuta na tamnom mjestu. Nakon stajanja rastvoru se dodaje oko 100 mL destilovane vode i titriše oslobođeni jod prethodno pripremljenim rastvorom natrijum-tiosulfata. U početku se titracija obavlja bez indikatora, dok mrka boja ne pređe u svjetložutu. Zatim se u rastvor dodaje 2–3 mL svježe pripremljenog rastvora skroba. Titraciju nastaviti sporim

dodavanjem titracionog sredstva sve dok se izgubi plava boja i rastvor postane zelen. Može se dogoditi da se ponovo pojavi plava boja rastvora nakon stajanja. To se dešava jer kiseonik iz vazduha reaguje sa viškom jodida (iz KI) i oksiduje ga do joda. Titraciju ponoviti najmanje tri puta i pod uslovom da su utrošene zapremine **u granicama  $\pm 0,10$  mL** izračuna se srednja vrijednost utroška natrijum-tiosulfata.

#### Izračunavanje volumetrijskog faktora natrijum-tiosulfata:

Iz utrošene zapremine rastvora  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  i poznate koncentracije rastvora  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  izračunava se koncentracija rastvora tiosulfata na osnovu stehiometrijskog odnosa supstanci koje reaguju. Stehiometrijski odnos broja molova u reakciji između dihromata i joda je:

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) : n(\text{I}_2) = 1 : 3$$

dok je odnos u reakciji između joda i tiosulfata:

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) : n(\text{I}_2) = 2 : 1$$

pa je odnos između tiosulfata i dihromata, preko joda:

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) : n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 : 6$$

iz ovoga se koncentracija tiosulfata računa kao:

$$6 \cdot c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot F(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot F(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{sr}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

gdje je:

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,01 \text{ mol/L}$$

$F(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$  = volumetrijski faktor kalijum-dihromata

$$V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 25,00 \text{ mL}$$

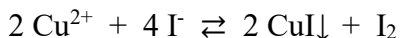
$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$$

$F(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  = volumetrijski faktor natrijum-tiosulfata

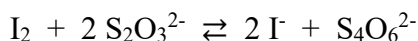
$V_{\text{sr}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  = srednja vrijednost tri zapremine utrošene u paralelnim titracijama dihromata

#### 4.5.2.2. ODREĐIVANJE SADRŽAJA BAKRA

U rastvor, u kome se nalaze prisutni Cu(II) joni dodaje se KI u višku. Jodidni joni redukuju Cu(II)-jone do Cu(I)-jona pri čemu nastaje žutosmeđi talog bakar(I)-jodida i elementarni jod:



Količina nastalog elementarnog joda ekvivalentna je količini bakra u uzorku. Oslobođeni elementarni jod se titriše standardnim rastvorom natrijum-tiosulfata, uz škrob kao indikator:



Utrošena količina natrijum-tiosulfata u titraciji, preko joda, ekvivalentna je količini bakra u uzorku. Da bi se obezbijedila kvantitativnost reakcije neophodan je veliki višak KI i kisela sredina. Optimalna pH vrijednost je 3,5–4. U jako kiseljoj sredini dolazi do rastvaranja  $\text{Cu}_2\text{I}_2$ , a jodidni jon (iz neizreagovanog KI) se oksiduje do joda što dovodi do viših rezultata.

##### Neophodni reagensi

standardni rastvor  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

KI (g)

$\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c = 1 \text{ mol/L}$

rastvor škroba, svježe pripremljen

##### Neophodno posuđe i pribor

odmjerna tikvica od 200 ili 250 mL

tri erlenmajer tikvice od 250 mL

trbušasta pipeta od 20 ili 25 mL

dvije menzure od 5 mL

bireta

satno staklo

##### Postupak:

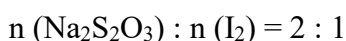
Odmjerni sud od 250,00 mL, koji sadrži rastvor soli bakra, dopuni se do oznake destilovanom vodom i dobro promućka. Trbušastom pipetom se

prenese 25,00 mL (20 mL) rastvora u erlenmajer od 250 mL. Doda se 2 g KI i 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i erlenmajer poklopi satnim staklom, ostavi na tamnom mjestu pet minuta, a zatim rastvor titriše standardnim rastvorom natrijum-tiosulfata. Kada mrka boja rastvora pređe u otvoreno žutu, doda se 1–2 mL indikatora skroba i polagano nastavi titracija. Titracija je završena kada se izgubi plava boja od jedne kapi standardnog rastvora, a koja se ne vraća nekoliko minuta. Izvrše se najmanje tri titracije i pod uslovom da su utrošene zapremine **u granicama ±0,10 mL**, izračuna se srednja vrijednost utroška titracionog sredstva, V<sub>sr</sub> (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

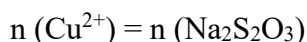
Zadatak:

Izračunati masu (g) bakra u zapremini odmjerne tikvice u kojoj je dobijen uzorak! Masu izraziti na četiri decimale.

Iz prethodnih reakcija stehiometrijski odnos reagujućih komponenti je:



te je količina bakra, preko joda, u TE jednaka količini natrijum-tiosulfata:



$$m(\text{Cu}^{2+}) = V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot F(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Cu}^{2+}) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

gdje je:

c (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = približna koncentracija rastvora Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol/L)

F (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = volumetrijski faktor Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

V (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = zapremina Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koja se utroši u titraciji (mL)

M (Cu<sup>2+</sup>) = 63,55 g/mol

R = razblaženje (zapremina odmjernog suda/zapremina alikvota)

Rezultat analize:

m (Cu) / zapr. odmjernog suda = \_\_, \_\_ \_\_ \_\_ \_\_ g

## 4.6. KOMPLEKSOMETRIJSKE METODE

### Osnovni principi kompleksometrijskih titracija

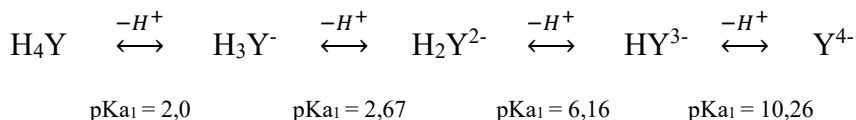
Koordinaciona, kompleksna jedinjenja koja nastaju reakcijom između jona metala i bi- ili polidentatnih liganda (ligandi sa dvije ili više donorskih grupa) nazivaju se **helatni (ciklični) kompleksi ili helati**. Ova jedinjenja su znatno stabilnija od kompleksa sa monodentatnim ligandima te kao takva imaju izuzetan značaj za analitičku hemiju.

Polidentatni ligandi koji se najčešće koriste u analitičkoj hemiji su aminopolikarbonske kiseline, to jest **kompleksoni**. Kompleksoni grade stabilne komplekse sa polivalentnim jonima metala: katjoni zemnoalkalnih metala, Ni(II), Cu(II), Zn(II), Al(II), Co(II), joni rijetkih zemalja itd. Osim stabilnosti helatnih kompleksa, usljed čega se dobija vrlo izražena tačka ekvivalencije, ovi kompleksi se grade u jednom stepenu, a odnos između metala i liganda je uvijek 1 : 1.

Najznačajni kompleksion za analitičku hemiju je etilendiamintetrasirćetna kiselina (skraćeno EDTA ili H<sub>4</sub>Y).

Etilendiamintetrasirćetna kiselina je skoro nerastvorna u vodi (0,2 g supstance se rastvara u 100 mL vode na 22 °C) te se ona rijetko koristi za pripremu standardnog rastvora. Umjesto slobodne kiseline koristi se dihidrat dinatrijumove soli etilendiamintetrasirćetne kiseline, Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y · H<sub>2</sub>O (rastvara se 11,2 g u 100 mL vode na 22 °C). U daljem tekstu ćemo ovu supstancu pisati skraćeno EDTA (EDTA je skraćenica koja se koristi i za kiselinu i za njenu natrijumovu so).

U zavisnosti od pH, EDTA se može nalaziti u različitim disocijacionim oblicima:



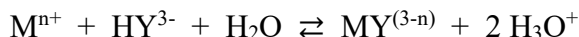
Jedan molekul EDTA ima šest koordinacionih mjesta (heksadentatni ligand), jer ima četiri donorska atoma kiseonika na karboksilnim grupama i dva donorska atoma azota. Kompleks metal-EDTA obrazuje se gotovo trenutno što je značajno za titraciju. Na stabilnost utiču pH vrijednost rastvora,

rastvarač, temperatura, kao i prisustvo supstanci koje mogu reagovati sa centralnim metalnim jonom.

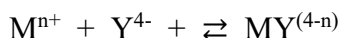
U slabo kiseloj sredini (pH 3–6) reakcija nastajanja kompleksa metal-EDTA može se prikazati na sljedeći način:



a u neutralnoj i slabo baznoj (pH 6–10):



Tek pri visokim pH vrijednostima (pH  $\geq$  10) ligand se nalazi u  $Y^{4-}$  obliku i sa jonima metala reaguje po sljedećoj reakciji:



Kompleksometrijskim titracijama određuje se veliki broj katjona sa visokom tačnošću, dok se joni zemnoalkalnih metala i amonijum jon ne mogu određivati na ovaj način.

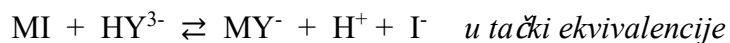
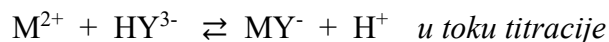
### **Indikatori kod kompleksometrijskih titracija**

Indikatori koji se koriste kod kompleksometrijskih titracija nazivaju se jednim imenom metaloindikator. Među njima, najznačajnija je grupa metalohromnih indikatora. To su organske boje koje grade obojene komplekse sa jonima metala. Najpoznatiji su eriohromcrno T i mureksid. Eriohromcrno T je natrijumova so sulfonske kiseline, dok je mureksid amonijumova so purpurne kiseline. Njihova boja zavisi od pH vrijednosti. Vodeni i alkoholni rastvori ova dva indikatora nisu stabilni duže vrijeme pa se oni mogu koristiti samo u obliku sasvim svježeg rastvora ili u čvrstom stanju. Kada se koriste u čvrstom stanju to su onda praškaste smjese indikatora sa NaCl ili KCl.

Mehanizam dejstva metalohromnih indikatora se može objasniti na sljedeći način: indikator se dodaje u ispitivani rastvor u kome se nalaze prisutni joni metala koji se određuje. Indikator sa jonima metala gradi kompleks metal-indikator (MI) koji je obojen. Kada krene titracija, metalni joni izlaze iz tog kompleksa i vežu se u stabilniji helatni kompleks sa EDTA. Kada svi metalni

joni pređu u kompleks sa EDTA, rastvor poprimi drugu boju koja odgovara boji slobodnog indikatora.

Opisano možemo prikazati reakcijama a za primjer ćemo uzeti titraciju nekog dvovalentnog jona metala pri  $\text{pH} = 10$ :



Dakle, ZTT se uočava na osnovu promjene boje od kompleksa MI do boje slobodnog indikatora.

#### 4.6.1. PRIPREMA STANDARDNOG RASTVORA EDTA

Ukoliko se koristi  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  čistoće p. a. standardni rastvor se priprema direktnom metodom kao primarni standardni rastvor.

Supstanca  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  se može opisati kao kristalni, bijeli prah bez mirisa. Prije pripreme rastvora suši se do konstantne mase na 120–140 °C. Rastvori su stabilni mjesecima ukoliko se čuvaju u plastičnim ili borsilikatnim staklenim reagens bocama. Standardni rastvor EDTA priprema se direktnom metodom. Za ovakvu pripremu neophodno je rastvor pripremati sa destilovanom vodom u kojoj nisu prisutni joni viševalentnih metala. Ukoliko se sumnja u kvalitet destilovane vode neophodno ju je prečistiti.

Uobičajeno se za titraciju koristi standardni rastvor EDTA koncentracije 0,0100 mol/L. Za pripremu ovog rastvora je potrebno izračunati masu EDTA ( $M = 372,24 \text{ g/mol}$ ) koja je neophodna da bi se pripremio rastvor čija je koncentracija tačno 0,0100 mol/L a zapremina 1 L:

$$n(\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ L} = 0,01 \text{ mol}$$

$$m(\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol} \cdot 372,24 \text{ g/mol} = 3,7224 \text{ g}$$

##### Neophodni reagensi

EDTA, (p. a)

##### Neophodno posuđe i pribor

odmjerni sud od 1 000 mL

lijevak

kašičica

satno staklo

analitička vaga

##### Postupak:

Na analitičkoj vagi, sa tačnošću od  $\pm 0,0001 \text{ g}$ , odmjeri se odgovarajuća masa EDTA. Supstanca se zatim kvantitativno prenese u odmjerni sud od 1 000 mL, sipa se destilovana voda (oko 2/3 zapremine suda najviše) i mućka do potpunog rastvaranja. Nakon toga rastvor se dopuni destilovanom vodom do

oznake, promućka i prebaci u odgovarajuću reagens bocu. Na bocu se stavi etiketa sa potrebnim podacima o rastvoru.

Ukoliko se na analitičkoj vagi izmjeri masa koja se razlikuje od izračunate potrebno je izračunati volumetrijski faktor rastvora prema sljedećoj formuli:

$$F = \frac{m_{\text{izmjereno}} (\text{EDTA})}{3,7224 \text{ g}}$$

Volumetrijski faktor se izrazi na četiri decimale.

#### 4.6.1.1. ODREĐIVANJE SADRŽAJA CINKA

Kompleksometrijsko određivanje cinka vrši se direktnom titracijom standardnim rastvorom EDTA pri pH = 10 i uz indikator eriohromcrno T. Reakcija određivanja je:



##### Neophodni reagensi

Standardni rastvor EDTA

eriohromcrno T (smjesa sa NaCl u odnosu 1 : 100)

amonijačni pufer (NH<sub>4</sub>OH + NH<sub>4</sub>Cl) pH = 10

##### Neophodno posuđe i pribor

odmjerna tikvica od 200 ili 250 mL

tri erlenmajer tikvice od 250 mL

trbušasta pipeta od 20 ili 25 mL

bireta

##### Postupak:

Vodeni rastvor soli cinka, koji se nalazi u odmjernom sudu od 250 mL, dopuni se destilovanom vodom do oznake i dobro promućka. Trbušastom pipetom od 25,00 mL rastvor se prenese u erlenmajer tikvicu, razblaži destilovanom vodom do oko 100 mL. Pomoću menzure doda se 10 mL amonijačnog pufera (NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH), na vrh kašičice indikatora eriohromcrno T i titriše standardnim rastvorom EDTA, dok crvena boja ne pređe u plavu. Titraciju ponoviti najmanje tri puta i pod uslovom da su utrošene zapremine **u granicama ±0,10 mL** izračuna se srednja vrijednost utroška EDTA.

##### Zadatak:

Izračunati masu (g) cinka u zapremini odmjerne tikvice u kojoj je dobijen uzorak! Masu izraziti na četiri decimale.

Stehiometrijski odnos između jona metala i EDTA je uvijek 1 : 1 bez obzira na valentnost jona metala pa će u tački ekvivalencije biti:

$$n(\text{Zn}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$m(\text{Zn}^{2+}) = V_{\text{sr}}(\text{EDTA}) \cdot c(\text{EDTA}) \cdot F(\text{EDTA}) \cdot M(\text{Zn}^{2+}) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

gdje je:

$c(\text{EDTA})$  = približna koncentracija titransa (mol/L)

$F(\text{EDTA})$  = volumetrijski faktor EDTA

$V(\text{EDTA})$  = zapremina EDTA koja se utroši u titraciji (mL)

$M(\text{Zn}^{2+}) = 36,38 \text{ g/mol}$

$R$  = razblaženje (zapremina odmjernog suda/zapremina alikvota)

Rezultat analize:

$m(\text{Zn}) / \text{zapr. odmjernog suda} = \underline{\quad}, \underline{\quad} \underline{\quad} \underline{\quad} \text{ g}$

#### 4.6.1.2. ODREĐIVANJE SADRŽAJA KALCIJUMA I MAGNEZIJUMA U SMJESI

Određivanje  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona u smjesi titracijom sa EDTA spada u najčešće primjenjivane kompleksometrijske metode. Pri određivanju tvrdoće vode, titracija se izvodi na  $\text{pH} = 10$  u prisustvu amonijačnog pufera i indikatora, najčešće eriohromcrno T ili kalmagita. Na taj način određuje se ukupna koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jona, koja se naziva ukupna tvrdoća vode i izražava u mg CaO ili  $\text{CaCO}_3$  po litru vode.

U odsustvu magnezijuma promjena boje indikatora je spora i nejasna, pa se radi dobijanja tačnih i reproduktivnih rezultata u uzorak često dodaje 1–2  $\text{cm}^3$  unaprijed pripremljenog rastvora magnezijum-kompleksonata koncentracije 0,1  $\text{mol/dm}^3$ .

Pri određivanju smjese  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  prvo se, na  $\text{pH} = 10$ , titrišu oba jona zajedno. U ovoj fazi  $\text{Mg}^{2+}$  reaguje direktno sa EDTA, dok se  $\text{Ca}^{2+}$  određuje indirektno, jer istiskuje  $\text{Mg}^{2+}$  iz kompleksa Mg–EDTA koji se formira tokom titracije. Nakon toga se u posebnoj probi određuje samo  $\text{Ca}^{2+}$ . Podešavanjem  $\text{pH}$  na oko 12 dodatkom NaOH,  $\text{Mg}^{2+}$  se taloži u obliku  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , dok  $\text{Ca}^{2+}$  ostaje u rastvoru i titruje se EDTA uz mureksid kao indikator.

Tokom titracije na  $\text{pH} = 10$  reakcija istiskivanja  $\text{Mg}^{2+}$  može teći sporo, naročito kada je njegova koncentracija niska, pa završna tačka titracije (ZTT) može biti razvučena ili preuranjena. Ova poteškoća se prevazilazi dodavanjem male količine magnezijum-kompleksonata ili sporijom titracijom uz intenzivno miješanje. U blizini završne tačke, rastvor se može blago zagrijati do najviše 60 °C, jer se na višim temperaturama EDTA razlaže. Nakon hlađenja titracija se nastavlja.

Pri određivanju  $\text{Ca}^{2+}$ , u drugoj probi može doći do apsorpcije  $\text{CO}_2$  iz vazduha i stvaranja  $\text{CaCO}_3$ , što utiče na tačnost rezultata. Takođe, talog  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  može adsorbovati  $\text{Ca}^{2+}$  jone iz rastvora. Ove greške se smanjuju tako što se u prvoj probi odredi približna zapremina EDTA potrebna za titraciju  $\text{Ca}^{2+}$ , a zatim se u narednim probama dodatak NaOH vrši tek u blizini završne tačke titracije.

##### Neophodni reagensi

standardni rastvor EDTA

eriohromcrno T, čvrsti

mureksid, čvrsti  
NaOH,  $c = 2 \text{ mol/L}$   
amonijačni pufer ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ),  $\text{pH} = 10$

Neophodno posuđe i pribor  
odmjerna tikvica od 25 mL  
erlenmajer tikvice od 250 mL  
birete od 10 mL  
menzura  
bireta

Postupak :

Vodeni rastvor koji sadrži soli kalcijuma i magnezijuma, a nalazi se u odmjernom sudu od 25 mL, dopuni se destilovanom vodom do oznake i dobro promućka.

**a) Određivanje sadržaja kalcijuma i magnezijuma u zbiru**

Biretom se izmjeri zapremina od po 5,00 mL za dvije probe u dvije erlenmajer tikvice i razblaži destilovanom vodom do oko 50 mL. U svaku od proba doda se po 10 mL amonijačnog pufera i na vrh kašičice indikator eriohromcrno T pri čemu se rastvor boji crveno. Probe se titrišu standardnim rastvorom EDTA do pojave ljubičaste boje nakon čega se vrši njihovo zagrijavanje do  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rastvori se ohlade i titracija nastavi do jasno plave boje. Zapišu se zapremine utrošenog rastvora EDTA u titracijama ( $V_1$  i  $V_2$ ).

**b) Određivanje sadržaja kalcijuma**

U dvije erlenmajer tikvice se odmjeri biretom po 5,00 mL uzorka i destilovanom vodom razblažiti do 50 mL. U jednu probu se doda 10 mL svježeg pripremljenog rastvora NaOH koncentracije 1 mol/L. Trebalo bi da pH vrijednost bude oko 12. Doda se i indikator mureksid. Ukoliko je u uzorku prisutna veća količina magnezijuma pojaviće se bijeli talog. Kada se rastvor, nakon dodatka indikatora, oboji u crveno proba se titriše standardnim rastvorom EDTA do promjene boje u ljubičastu (bez primjesa crvene). Zabilježi se utrošena zapremina EDTA ( $V_3$ ).

U drugu probu se doda mureksid i standardni rastvor EDTA u zapremini nešto manjoj od  $V_3$ . Nakon toga se doda 10 mL svježeg pripremljenog NaOH koncentracije 1 mol/L. Rastvor se dobro promućka i sačeka da se razvije boja indikatora pa se zatim vrši titracija standardnim rastvorom EDTA. Kada se

promijeni boja rastvora, zaustavlja se titracija i zabilježi utrošena zapremina EDTA ( $V_4$ ). Zapremina  $V_4$  razlikuje se od zapremine  $V_3$  za nekoliko kapi ali je ona tačnije određena i na osnovu nje se izračunava masa Ca u uzorku.

Zadatak:

Izračunati masu (g) kalcijuma i magnezijuma pojedinačno, u zapremini odmjerne tikvice u kojoj je dobijen uzorak! Njihove mase izraziti na četiri decimale.

Masa kalcijuma računa se na osnovu zapremine  $V_4$  koja se troši u drugoj titraciji kada je u tački ekvivalencije:

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = V_4(\text{EDTA}) \cdot c(\text{EDTA}) \cdot F(\text{EDTA}) \cdot M(\text{Ca}^{2+}) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

dok se u prvoj titraciji određuju i kalcijum i magnezijum pa je u tački ekvivalencije:

$$n(\text{Ca}^{2+}) + n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

Iz prve titracije izračuna se srednja vrijednost utrošenih zapremina  $V_1$  i  $V_2$ :

$$V_{\text{sr Ca+M}} = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

$$m(\text{Mg}^{2+}) = [V_{\text{sr Ca+Mg}}(\text{EDTA}) - V_4(\text{EDTA})] \cdot c(\text{EDTA}) \cdot F(\text{EDTA}) \cdot M(\text{Mg}^{2+}) \cdot 10^{-3} \text{ L/mL} \cdot R$$

gdje je:

$c(\text{EDTA})$  = približna koncentracija titransa (mol/L)

$F(\text{EDTA})$  = volumetrijski faktor EDTA

$V_{\text{sr Ca+Mg}}(\text{EDTA})$  = srednja vrijednost utrošenih zapremina EDTA  $V_1$  i  $V_2$  u prvoj titraciji (mL)

$V_4(\text{EDTA})$  = utrošena zapremina EDTA u drugoj titraciji (mL)

$$M(\text{Ca}^{2+}) = 40,08 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Mg}^{2+}) = 24,31 \text{ g/mol}$$

R = razblaženje (zapremina odmjernog suda/zapremina alikvota)

Rezultat analize:

$$m(\text{Ca}) / \text{zapr. odmjernog suda} = \_, \_ \_ \_ \_ \text{ g}$$

$$m(\text{Mg}) / \text{zapr. odmjernog suda} = \_, \_ \_ \_ \_ \text{ g}$$

## LITERATURA

Baošić, R., Lolić, A., Mutić, J., Stevanović, N. *Klasične metode kvantitativne hemijske analize*, Hemijski fakultet, Beograd, 2018.

Blagojević, D. *Gravimetrijske i volumetrijske metode analize: praktikum sa teorijskim osnovama*, Prirodno-matematički fakultet, Banja Luka, 2021.

Harvey, D. *Modern Analytical Chemistry*, The McGraw-Hill Comp., Inc., Boston, 2000.

Jelikić-Stankov, M., Karljiković-Rajić, K., Ražić, S., Kapetanović, V., Aleksić, M., Uskoković-Marković, S., Odović, J. *Kvantitativna hemijska analiza: praktikum i zbirka zadataka za studente farmacije*, Beograd, 2000.

Kolarov, Lj., Lončar, E., Ačanski, M. *Kvantitativna hemijska analiza: praktikum sa elementima teorije*, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 1996.

Rajaković, Lj., Perić Grujić, A., Vasiljević, T., Čikarić, D. *Analitička hemija: kvantitativna hemijska analiza: praktikum sa teorijskim osnovama*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2000.

Savić, J., Savić, M. *Osnovi analitičke hemije: klasične metode*, Svjetlost, Sarajevo, 1989.

Vindakijević, J., Sladojević, S. *Analitička hemija: kvantitativna hemijska analiza: teorijske osnove klasičnih metoda analize*, Tehnološki fakultet, Banja Luka, 2006.

## PRILOG

### Slika 2

Izvor: <http://www.conecteducacao.com/escconnect/medio/qui/qui06010202.asp>

### Slika 3

Izvor: <https://www.g2labor.com/artikal/ion-269-i-263--za-filtraciju--gu-268--g2--30ml>

### Slika 4

Izvor: <https://ba.zen ceramic.net/alumina-porcelain/ceramic-crucible/high-temperature-porcelain-crucible-for-lab.html>

### Slika 5

Izvor: <https://pcgroup.ru/products/eksikator-na-100-mm-v-komplekte/>

### Slika 7

Izvor: <https://web1.grf.bg.ac.rs/~vladana/files/Praktikum%202009.pdf>

### Slika 8

Izvor: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=volumetric+flask>