

Практикум по аналитичка хемија

за студентите на студиска програма
дипломиран лабораториски биоинжињер

Фармацевтски факултет
Универзитет “Св Кирил и Методиј”, Скопје

Проф. д-р Сузана Трајковиќ - Јолевска
Проф. д-р Јасмина Тониќ - Рибарска

ФАРМАЦЕВТСКИ ФАКУЛТЕТ, УНИВЕРЗИТЕТ "СВ КИРИЛ И МЕТОДИЈ", СКОПЈЕ

Скопје, 2018

ВОВЕД

Аналитичката хемија е наука што се занимава со проучување на методи за разделување, идентификација и определување на релативните количества на компонентите (аналитите) во определен примерок.

Целта на аналитичката хемија е развој на нови методи, подобрување на воспоставените методи и проширување на постоечките методи на нови типови примероци.

Со квалитативната анализа се добиваат податоци за хемискиот идентитет на анализот, а со квантитативната анализа се добиваат нумерички податоци за релативните количества на анализот во испитуваниот примерок. Пред да се започне со квантитативна анализа, потребно е да се добијат квалитативни информации.

Аналитичките методи и аналитичкиот приод претставуваат основа на научните истражувања во природните и применетите науки - хемија, биологија, фармација, медицина, геологија и др.

ПРАВИЛА И УПАТСТВА ЗА РАБОТЕЊЕ ВО АНАЛИТИЧКА ЛАБОРАТОРИЈА

Наставата по аналитичка хемија не може да се замисли без изведување на експерименти. За успешна работа на студентите во аналитичка лабораторија, неопходно е да се почитуваат следните општи упатства:

- ✓ Работното место на студентот да е беспрекорно чисто и уредно. Добриот аналитичар се препознава по начинот на неговата работа: педантност, точност и прецизност.
- ✓ Пред да се пристапи кон изведување на експериментот, јасно да се разбере неговата суштина и значење. Нема никаква полза од механички извршена работа.
- ✓ При изведување на експериментот, строго да се следат упатствата за текот на истиот и да се применуваат критично и логично.
- ✓ Резултатите од секој завршен експеримент веднаш да се запишат точно и јасно во лабораторискиот дневник.
- ✓ Никогаш да не се употреби одеднаш целото количество на испитувана супстанција за анализа, туку да се остави дел од неа за евентуална дополнителна проверка во случај на добивање на сомнителен резултат.

БЕЗБЕДНОСТ ВО ЛАБОРАТОРИЈА

Работата во хемиска лабораторија вклучува одреден степен на ризик. Во текот на изведување на експериментите, често и на оние кои изгледаат безопасно, може да се случат незгоди.

Со придржување кон следните правила може да се спречи настанување на незгоди или пак да се намалат несаканите ефектите ако дојде до случајна незгода.

1. На почетокот, забележете каде се наоѓаат најблиските места со извор на вода, апарат за гасење на пожар, како и прибор за брза помош. Научете како правилно да ракувате со нив (внимателно прочитајте го упатството за работа) и не се двоумете да ги употребите во случај на незгода.
2. *Секогаш носете лабораториски манџил;* во лабораторија не е дозволена работа без лабораториски манџил. Носете соодветни обувки на нозете (не се дозволени сандали). Долгата коса треба да биде уредно собрана.

3. Носете заштитни очила во текот на целото време поминато во лабораторија. Потенцијалната опасност од повреда на очите како и трајното ослепување, ја наметнуваат потреба од носење на адекватна заштита на очите кај асистентите и студентите. Практиката покажува дека повреди на очите настануваат дури и при изведување на безопасни задачи од типот работа на компјутер или пишување на лабораториски дневник, како резултат на губење контрола врз експериментот од страна на трето лице. Лекарски препишаните очила (диоптер) не се замена за заштитните очила. Контактни леќи не треба да се носат при работа во лабораторија, бидејќи пареите и гасовите може да реагираат со нив и да доведат до оштетување на очите.
4. Повеќето од хемикалиите кои се употребуваат во лабораторија се токсични, а концентрираните раствори на киселини и бази се корозивни. Избегнувајте го контактот меѓу овие хемикалии и кожата. Ако дојде до контакт со дел од кожата, веднаш исплакнете го местото со голема количина на вода. Ако раствор кој е корозивен се истури врз облеката, веднаш отстранете ја од себе.
5. *Никогаши* не практикувајте да изведувате експеримент без овластување од асистентот.
6. Никогаш не работете сами во лабораторија; бидете сигурни дека некој е постојано во ваша близина.
7. Никогаш не носете храна и пијалок во лабораторија. Не пијте од лабораториски чаши. *Не пушете во лабораторија!*
8. *Никогаши не пијете со усна;* секогаш користете пумпица или пипетор!
9. Бидете исклучително внимателни при работа со топли (жешки) лабораториски садови.
10. Кога се работи со испарливи супстанции, експериментот се изведува во дигестор. Бидете претпазливи при органолептичко определување на одредени супстанции; за определување на мирис, со помош на раката придвижете ги пареите од над садот кон носот.
11. Веднаш известете го асистентот за евентуална повреда.
12. Следете ги инструкциите за отстранување на растворите и хемикалиите. Не е дозволено да се истураат раствори кои содржат јони на тешки метали или органски растворувачи директно во лавабо; постојат алтернативни решенија за отстранување на ваквите течности.

Меѓутоа, ако и покрај вниманието во текот на работењето и превземените мерки за безбедност, сепак дојде до повреда, за да се намалат последиците неопходно е да се пружи прва помош.

ИЗГОРЕНИЦИ ПРЕДИЗВИКАНИ ОД КИСЕЛИНИ: повреденото место треба веднаш да се испере со големо количество на вода, а потоа со 10% раствор на натриум хидроген карбонат (сода бикарбона).

ИЗГОРЕНИЦИ ПРЕДИЗВИКАНИ ОД БАЗИ: концентрираните раствори на бази, особено ако се топли, во допир со кожата може да предизвикаат тешки изгореници. Повреденото место треба веднаш да се испере со големо количество на вода, а потоа со 3 - 5% раствор на оцетна или борна киселина.

ТРУЕЊЕ СО ГАСОВИ: во лабораториите многу често доаѓа до труење со гасови. Хидрогенсулфидот е еден од најотровните гасови; амоњакот предизвикува силна кашлица и сл. *Се работи во диџестор!* Генерално, во вакви случаи е потребен е свеж воздух и вештачко дишење. Повредениот потоа треба веднаш да се транспортира до најблиската здравствена установа.

ПРАВИЛА ЗА РАКУВАЊЕ СО РЕАГЕНСИ И РАСТВОРИ

За да се постигне висок квалитет на хемиските анализи, потребни се реагенси и раствори со одреден степен на чистота. Следните правила се наменети за заштита од случајни загадувања на реагенсите и растворотите.

1. Одберете хемикалија со највисок степен на чистота достапна за аналитичка работа. Секогаш кога е можно, земете најмало шише кое ќе ја задоволи бараната количина.
2. *Веднаш* после употребата на реагенсот затворете го шишето; не се надевајте дека некој друг ќе го стори тоа.
3. Затворамот од реагенс шишето држете го во рака, никогаш не го оставајте на работната маса подалеку од реагенс шишето, постои можност за замена.
4. Освен ако не е поинаку наведено, никогаш не го враќајте вишокот од реагенс во реагенс шишето.
5. Ако не е поинаку наведено, никогаш не внесувајте шпатула, лажица или нож во пакување што содржи цврста хемикалија. Наместо тоа, затвореното шише силно промешајте го или внимателно тапкајте го на дрвена подлога за да се разбијат формираните грутки и тогаш одвагајте ја потребната количина. Оваа постапка не е секогаш ефикасна, па во одреден случај може да се употреби чиста порцеланска лажица.

6. При определување на рН на раствор, не е дозволено индикаторската хартија да се внесе во растворот, туку капка од растворот, со помош на стаклена прачка, ставете на индикаторската хартија.
7. Работно место, како и целата лабораторија одржувајте ги чисти и уредни.
8. Почитувајте ги регулаторските прописи во врска со отстранувањето на вишокот од реагенси и раствори.

УПАТСТВА ЗА ВОДЕЊЕ НА ЛАБОРАТОРИСКИ ДНЕВНИК

Резултатите добиени при изведување на експериментите во лабораторија се внесуваат во лабораториски дневник. За правилно водење на лабораторискиот дневник потребно е да се почитуваат следните упатства:

1. Сите податоци добиени при изведување на експериментот, задолжително се внесуваат во лабораторискиот дневник и треба да бидат напишани со мастило. Притоа, пожелно е дневникот да биде уредно воден. Неприфатлив е ризикот од помешување на податоците, како и погрешно препишани клучни податоци кои би резултирале со погрешно толкување на резултатите добиени од експериментот.
2. Внесувањето на податоците треба да се одвива по следниот редослед:
 - наслов на експериментот
 - краток опис на принципот на кој се базира експериментот
 - добиени вредности
 - пресметки
 - резултати
 - заклучок
3. На секоја нова страна во дневникот треба да стои датата на која се внесуваат податоците
4. Неточниот податок треба да се пречкрта со хоризонтална линија и да се внесе точниот податок на место што е можно поблиску до неточниот. Да не се пишува врз неточните податоци, бидејќи со тек на време ќе биде невозможно да се прочита точниот податок.
5. Не треба да се откинува страна од дневникот. Страната која не е потребна да се пречкрта со дијагонална линија. Напишете кратка информација зошто е неважна страната.

--

ЛАБОРАТОРИСКИ ПРИБОР И АПАРАТИ ЗА ИЗВЕДУВАЊЕ НА ХЕМИСКА АНАЛИЗА

При практичната работа во аналитичка лабораторија се употребува следниот лабораториски прибор и апарати:

Волуметриски (одмерни) садови

Садови за прецизно мерење на волуменот на растворите се: **волуметриска тиквичка (колба), пипета и бирета**. Калибрирани се така да на одредена температура (20°C) содржат, односно испуштаат точно одреден волумен на течност.

Општи укажувања за правилна употреба на волуметриските садови

Познавањето на волуметриските садови и нивната правилна употреба е важен услов за да се избегнат грешките кои доведуваат до неточни резултати.

Волуметриските садови (како и целиот останат лабораториски прибор), првенствено мораат да бидат чисти. Ако садот е нечист или замастен, на внатрешната страна на садот остануваат капки од раствор. Кратко миеење со топол раствор на детергент, обично е доволно за да се отсрани маснотијата и нечистотијата. После миеењето, садот треба убаво да се исплакне со чешмена вода и три до четири пати со дестилирана вода. Најчесто волуметриските садови не треба да се сушат. Општо правило е волуметриските садови да не се загреваат.

Како се очитува точен волумен? Избеѓување на паралакса.

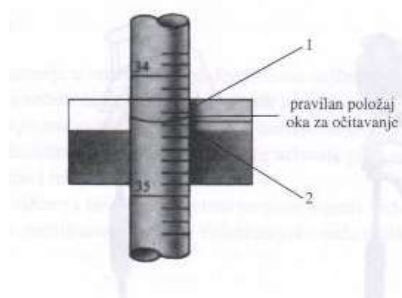
Горната површина на течноста во тесна цевка (како што се пипета, бирета или вратот на тиквичка) формира закривување или *менискус*.

Менискус е закривена површина на течноста што се формира на додирната површина меѓу течноста и атмосферскиот воздух.

(ако течноста ги „кваси“ ѕидовите на садот - менискусот е конкавен, а ако течноста не ги „кваси“ ѕидовите на садот - менискусот е конвексен.)

Вообичаено се применува долниот дел од конкавната површина на менискусот како референтна точка при калибрација и употреба на волуметриските садови. Тој минимум може поточно да се одреди ако позади градуираниот дел се стави темна површина (картон или парче хартија).

Окото на лицето кое го очитува волуменот, мора да биде во рамна линија со површината на течноста за да се избегне грешка која настанува поради паралакса, а која е причина волуменот да изгледа помал од вистинскиот кога менискусот се гледа одозгора, или поголем кога се гледа одоздола.



Паралакса е поместување на висината на скалата при промена на положбата на набљудувачот. Се јавува кога градуираната линија која се чита не е во висина на очите на набљудувачот.

Волуметриска тиквичка (колба)

Стаклен сад со проширен долен дел со рамно дно и тесен долг врат со стаклен или пластичен затворувач. На вратот од тиквичката има кружна линија (градуирана ознака) до која се полни за растворот да има волумен кој е означен на проширениот дел од тиквичката. Волуметриските тиквички се произведуваат со капацитет од 5 ml до 5 L.

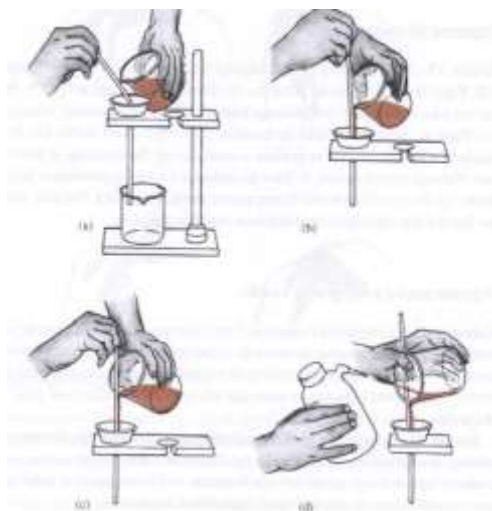
Се употребуваат за приготвување на стандардни раствори и за разредување на примерок до точен волумен.

Како се употребуваат волуметриските тиквички?

Пред употреба волуметриската тиквичка мора да биде чиста (на вратот од тиквичката не смее да остануваат капки од раствор). Ако супстанцијата, од која се подготвува раствор со позната концентрација, е во цврста агрегатна состојба, се вага точно масата во сад за вагање и преку сува инка квантитативно се пренесува во тиквичката. За да се обезбеди квантитативен пренос, инката темелно се испира со мал волумен од растворувачот. Празниот сад за вагање повторно се вага и разликата помеѓу двете вагања ќе ја даде масата на супстанцијата која е префрлена во тиквичката. Во тиквичката се додава растворувач приближно до половина, добро се меша за да се раствори супстанцијата и потоа се додава растворувач до околу еден милилитар под ознаката на тиквичката. Се чека кратко време за да слегне растворот и потоа се дополнува така што растворувачот се додава во вид на капки (со пипета или капалка) се додека долниот дел од менискусот не ја допре кружната линија (градуираната ознака) која треба да се гледа како една линија. За да се постигне правилно полнење на тиквичката, треба да се подигне во висина на очите за да градуираната ознака се гледа како една линија. На крај тиквичката се затвора со стаклен шлифуван затворувач и неколку пати се промешува за да растворот се хомогенизира.

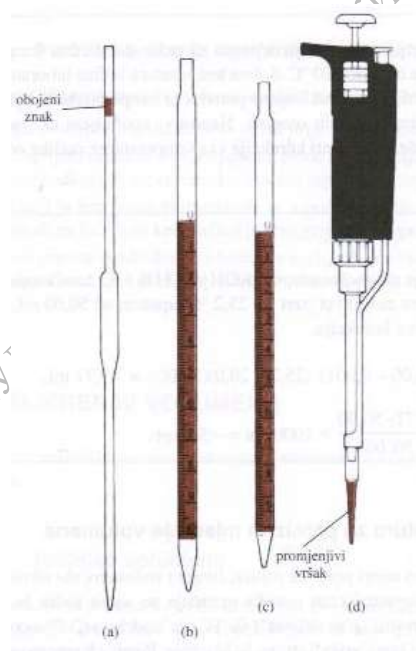
Важно: супстанцијата мора да биде потполно растворена пред дополнување со растворувач до ознаката.

Ако за растворање на супстанцијата е потребно загревање, во тој случај супстанцијата се вага во стаклена чаша, се додава растворувач, се загрева до растворање и се лади на собна температура. Така приготвениот раствор преку инка квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка. Се употребува стаклена прачка за да се насочи растворот од чашата во тиквичката. Чашата и прачката се плакнат неколку пати со растворувачот и волуметриската тиквичка се дополнува до ознаката на начин претходно опишан.



Пипета

Пипетите овозможуваат пренос на точно познат волумен од раствори. Најчесто употребуваните типови на пипети се прикажани на следната слика.



Волуметриска или **мешеста** пипета е наменета за одмерување на еден точно определен волумен во опсег од 0,5 до 100 ml. Претставува стаклена цевка со проширување во средината и капиларно продолжена на долниот крај. На горниот крај се наоѓа градуираната ознака. Овие пипети се означени со боја према волуменот за кој се наменети со што се олеснува нивната идентификација и сортирање.

Градуирани или **одмерна** пипета е наменета за одмерување на делови од максималниот волумен за кој е наменета истата, а кој може да биде од 0,1 до 25 ml. Претставува стаклена цевка капиларно продолжена на долниот крај. Овие пипети градуирани се на милилитри и на десетти или

стотти дел од милилитарот. Одмерувањето на волумен од раствор со нивна помош е помалку точно во споредба со волуметриските пипети.

Како се употребува пипетата? Одмерување на аликвоот

Пред употреба пипетата мора да биде чиста. Секогаш треба да се користи гумена пумпица „pipipeta“, или пипетор, за вовлекување на течноста во пипетата (не се вовлекува со уста бидејќи може да се проголта дел од течноста која се пипетира). Се вовлекува мал волумен од растворот на примерокот во пипетата, истата се поставува скоро хоризонтално и со кружно вртење околу оската се наквасува целата внатрешна површина. Постапката се повторува уште еднаш до два пати. Потоа пипетата се полни со растворот малку над градуираната ознака. Брзо се затвора горниот отвор со показалецот на десната рака, а со останатите прсти се придржува пипетата. Пипетата и садот во кој се наоѓа растворот (на пример, тиквичка) се подигнуваат во висина на очите со цел градуираната ознака на пипетата да се гледа како една линија. Пипетата се вади од растворот и со лесно отпуштање на притисокот на показалецот се остава растворот полека да истекува, капка по капка, се додека долниот дел од менискусот не ја допре ознаката. Потоа, пипетата се пренесува во садот во кој се додава аликвотот и се испушта растворот. Кога ќе престане слободниот тек на растворот, капиларниот дел од пипетата треба да се допре до внатрешниот ѕид од садот околу 10 секунди за да се слее заостанатиот дел од растворот. На крај, малата количина на раствор што ќе остане во капиларниот врв од пипетата на смее со дување или испирање да се додаде во садот во кој се пипетирал аликвот од примерокот (тој волумен е земен во предвид при калибрирање на пипетата).



Бирета

Со бирета, исто како и со градуирана пипета, може да се одмери било кој волумен до максималниот капацитет на биретата. Меѓутоа, прецизноста која се постигнува со бирета е многу поголема од онаа со пипета.

Најчесто, биретите се употребуваат во волуметриската анализа за титрација, односно за мерење на точен волумен на растворот со кој се титрира (титрантот).

Бирета е долга градуирана стаклена цевка капиларно продолжена на долниот крај. Долниот дел може да биде прав или свиткан и завршува со стаклен шлифуван затворувач (чеп). Биретите можат да бидат направени и од обоено стакло, а се употребуваат за раствори кои се непостојани на светлина (пр. KMnO_4). За макро анализа се употребуваат бирети со волумен од 25 и 50 ml, а волуменот се отчитува со точност од 0,01 ml. Овие бирети можат да бидат обични по Mohr и по Shelbach. Биретите по Shelbach имаат една широка млечно-бела линија во чија средина има тесна сина линија. Оваа сина линија се гледа стеснета во долниот дел на менискусот и помага за попрецизно отчитување на волуменот од титрантот. Кога за титрација треба да се употреби мал волумен на стандарден раствор, се употребуваат микро бирети од 2, 5 или 10 ml. Кај овие бирети волуменот може да се отчита со точност од 0,001 ml.



Бирета по Mohr



Бирета по Shelbach

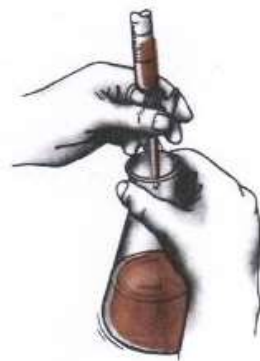
Биретата се поставува на стабилен метален сталак со соодветен држач за бирети, т.н. клема.

Пред употреба биретата мора да биде чиста (не смее да заостануваат капки од титрантот, во спротивно погрешно ќе биде отчитан волуменот) и чепот не смее да пропушта течност кога е затворен. За да се постигне тоа, чепот се вади од лежиштето, се брише со хартиено марамче и се подмачкува со вазелин. Вазелинот се нанесува во тенок слој, лево и десно, на мало растојание од отворот на чепот, за да не дојде до запушување на истиот. Потоа чепот се става во лежиштето и се завртува неколку пати за да почне да дихтува. Откако е завршено подмачкувањето, биретата се полни со вода и се пробува дали чепот затвора и дали кога е отворен, течноста истекува од капиларниот крај на биретата.

Како се изведува титрација?

Чепот мора да биде затворен. Биретата се полни со мал волумен, 5-10 ml, од титрантот (стандардниот раствор со кој ќе се изведува титрацијата) и внимателно се врти за да се накваси целата внатрешна површина. Растворот се испушта низ капиларниот крај. Постапката се повторува уште еднаш до два пати.

Потоа биретата се полни со титрантот над ознаката за нула. Меурчињата од воздух во капларниот крај на биретата се отстрануваат со брзо отворање на чепот и истекување на мала количина од титрантот. Конечно, се испушта титрантот точно до ознаката за нула (долниот дел од менискусот да ја допре ознаката кога се гледа во висина на очите) и се започнува со титрацијата. Правилното ракување со биретата за време на титрацијата е прикажано на следната слика.



Капиларниот крај од биретата треба да биде вронет во садот за титрирање, најчесто ерленмаер, и со отворање на чепот од биретата, титрантот се додава во инкременти од приближно 1 ml. За време на титрацијата, ерленмаерот задолжително се врти за да се обезбеди потполно мешање на анализата што се титрира. Како напредува титрацијата, се намалуваат инкрементите и во близина на завршната точка на титрација се додава капка по капка од титрантот. Кога ќе заврши титрацијата се отчитува потрошениот волумен со точност од 0,01 ml.

Епрувета

Мали стаклени садови со цилиндрична или конусна форма во кои се изведуваат поголем број на хемиски реакции по мокар пат. Попрактични за работа се конусните епрувети (кивети) со волумен од 2 - 10 ml, во чие стеснето дно при центрифугирање се собира талогот во подебел слој, па полесно може да се забележи и многу мала количина на талог како и неговата боја. Епруветите се поставуваат на специјален сталак, направен од дрво, метал или пластика.

Мензура

Стаклен цилиндричен сад со различна големина од 5 ml до 1000 ml. Се употребува за грубо мерење на волумен на течности.

Конусен лабораториски сад (ерленмаер)

Конусен стаклен сад со рамно дно, со тесен или широк врат. Може да биде изработен од обично или ватростално стакло во различни големини од 50 ml до 600 ml. Се употребува најчесто за изведување на титрации, за загревање на течности и сл.

Стаклена чаша

Изработени се од ватростално стакло во различни големини од 10 ml до 2000 ml. Се употребуваат за растворање, загревање на раствор до вриење, декантирање, испирање на талог. Може директно да се загрева на електрично решо или на пламен преку азбестна мрежа.

Стаклена прачка

Се употребува за мешање на раствори, филтрирање и испирање на талогот и пренесување на капка од раствор на лакмусова хартија при определување на рН.

Саатно стакло

Се употребува за покривање на чаши, порцелански садови и за изведување на некои реакции. Со помош на две саатни стакла може да се конструира гасна комора за изведување на реакции при кои се одвојува гас.

Инка

Се употребува за филтрирање преку филтерна хартија, како и за полнење на бирета или тиквичка со раствор.

Веgegлас (чашка за вагање)

Сад од ватростално стакло сополопец од брушено стакло кој спречува супстанцијата да се онечисти, навлажни или испари при вагање или сушење. Се употребува за вагање на цврсти супстанции, за сушење на хигроскопни супстанции и талог, за чување на хигроскопни и испарливи супстанции.

Реагенс боца

Стаклен сад со волумен од 50 - 100 ml со капалка. Се употребува за чување на течни реагенси, кои првенствено се употребуваат во семимикро квалитативната хемиска анализа (се трошат мали волумени на течни реагенси). На секоја реагенс боца стои сигнатура (налепница) со името или формулата и концентрацијата на реагенсот.

Порцеланско лонче за жарење

Сад со конусен облик и рамно дно, може да има и поклопец. Обработен е да издржи високи температури (> 1000°C), а се употребува за загревање директно во пламен или во печка за жарење.

Порцелански аван со толчник

Масивен порцелански сад со дебели ѕидови и рамно дно. Се употребува за уситнување на цврсти супстанции.

Порцелански сад

Овален порцелански сад со тенки ѕидови. Се употребува за испарување (концентрирање) на раствор, за испарување до суво и благо жарење на сувиот остаток.

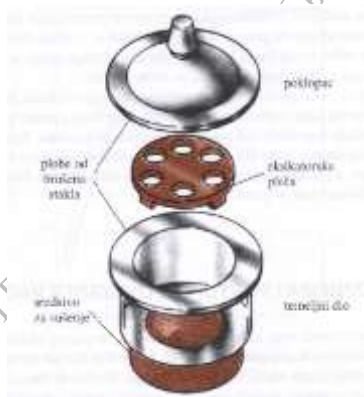
Метален треножник

Се употребува при загревање и жарење на супстанциите. Врз металниот треножник прво се става **азбестна мрежа** или метален триаголник пресвлечен со порцелански цевчиња (**триаголник за жарење**), па потоа садот во кој се врши загревање на растворот или жарење на талогот. Загревањето се изведува со гасна греалка која се поставува под треножникот.

Ексикатор

Се употребува за сушење на хигроскопни супстанции и за темперирање на собна температура на супстанции и талог после сушење и жарење.

Ексикаторот е стаклен сад со дебели ѕидови. На горната страна има поклопец со брушени ивици кој овозможува херметичко затворање, а на средината има керамичка плоча со отвори во кои се ставаат лончиња за жарење, веггласи и други садови во кои се суши или темперира примерокот. На дното од ексикаторот има дехидратациско средство за врзување на влага, како што е безводен калциум хлорид, безводен магнезиум перхлорат или фосфор пентоксид. Поклопецот на ексикаторот се отвара и затвора со лизгање, а не со подигнување, за да се спречи истурање на примерокот.



Аналитичка вага

Се употребува за прецизно мерење на масата на испитуваната супстанција.

Типови на аналитички ваги:

- механичка аналитичка вага, која може да биде со еднакви краци и два таса или со нееднаква должина на краците и еден тас
- електронска аналитичка вага, која поради едноставноста и брзината на вагање се повеќе се употребува во лабораториите.

Најчесто употребувана аналитичка вага е *макровага* со максимален капацитет на вагање помеѓу 160 и 200 g и прецизност од 0,1 mg. *Семимикро аналитичките ваги* имаат најголемо оптоварување од 10 до 30 g со прецизност од 0,01 mg, додека максималното оптоварување на *микро аналитичките ваги* е од 1 до 3 g и прецизност од 0,001 mg или 1 µg.



Центрифуга

Со центрифугирање се одделува цврста од течна фаза (талог од раствор). Со помош на центрифуга можат брзо да се одделат и оние талози кои тешко и бавно се филтрираат (волуминозни, пивтиести и ситни кристални талози).

Водена бања

Се употребува за загревање, концентрирање и испарување на раствори. Претставува метален сад со електрични греачи и вода како медиум за загревање, во која е потопена метална плоча со прстеновидни отвори каде се ставаат епрувети.

Гасна греалка (пламеник)

Се употребува за директно загревање на раствори, топење и жарење на супстанции и за изведување на реакции по сув пат. Постојат повеќе типови на пламеници, а најчесто се користи Бунзеновиот пламеник.

Електрична сушница

Се употребува за загревање на супстанции (најчесто за сушење на хигроскопни супстанции и талози) на температура до 250°C.

Електрична печка за жарење

Се употребува за жарење на супстанции на температура до 1200°C.

КВАЛИТАТИВНА ХЕМИСКА АНАЛИЗА

Квалитативна хемиска анализа е дел од аналитичката хемија со чие спроведување се добиваат сознанија за хемискиот идентитет на аналитите во примерокот. Таа се занимава со идентификација на елементарните единки (јони, атоми, молекули) од кои е составена примерокот.

За добивање на податоците за идентификација се применуваат методи што се базираат на следење на хемиски реакции или физички појави што се случуваат при третирањето на примерокот за анализа со познат хемиски реагенс или контролирано делување на некоја надворешна физичка појава (на пример, висока температура). При тоа во аналитот се случуваат хемиски или физички промени.

Во зависност од количеството на супстанцијата за анализа квалитативните методи се делат на макро, микро, семимикро и ултрамикро методи.

Во макро методите се користи 0,5-1 g супстанција и 20-50 ml раствор.

Во семимикро методите се користи околу 50 mg супстанција или 1 ml раствор. Реакциите се изведуваат во епрувета, а талогот се одделува од растворот со центрифугирање. Предности на семимикро методите во однос на макро методите се: помало количество примерок, помало количество хемиски реагенски, пократко време на изведување на реакција (*центрифугирање*).

Во микро методите се користи 5-10 mg супстанција и 0,1 ml раствор. Реакциите се изведуваат микроскопски плочки или во вдлабнатините на порцелански плочи, на филтер хартија или на саатно стакло.

Во ултрамикро методите се користи помалку од 1 mg супстанција, а реакциите за идентификација се набљудуваат под микроскоп.

Во овој практикум се обработени хемиските методи за анализа на неоргански супстанции.

Аналитот се преведува во соединение со карактеристични својства врз основа на кои може да се идентифицира неговото присуство во испитуваниот примерок. Преведувањето на аналитот во друго соединение се вика аналитичка реакција, а реагенсот што доведува до овие промени се вика **аналитички реагенс**.

Аналитичките реакции може да се спроведуваат како:

I. анализа по сув пат што се изведува со аналитот во цврста форма и со реагенс во цврста форма (*пребројни или прелиминарни испитувања*)

- реакции на обојување на пламен (*солиите на некои метали го обојуваат пламенот во карактеристична боја*)
 - натриум - интензивно жолто
 - калиум - виолетово
 - калциум - цигла црвено
 - бариум - зелено
 - стронциум - карминцрвено
- формирање обоени перли кога солите на определени метали се топат со:

- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$

3. топење на непознатата супстанција со различни смеси за топење, како што се:

- Na_2CO_3 и K_2CO_3
- Na_2CO_3 и KNO_3

II. анализа по мокар пат (реакции во раствор)

Примерокот претходно треба да се раствори во вода (најчесто) или во друг растворувач (ако не се раствора во вода).

При протекувањето на хемиската реакција се добива соединение со карактеристични својства, при што се случуваат видливи надворешни промени:

- **појава на боја**
(*пример*, Fe^{+3} со SCN^- дава црвено обоен комплекс)
- **исчезнување на боја**
(*пример*, перманганатен јон во сулфурно кисела средина реагира со сулфуроводород, јодид или водороден пероксид при што се губи карактеристичната виолетова боја)
- **формирање талог**
(*пример*, Ag^+ со Cl^- во кисела средина формира бел талог)
- **издвојување на гас со карактеристична миризба**
(*пример*, NH_4^+ со јаки бази на топло дава NH_3 со карактеристична миризба)
- **издвојување на гас со карактеристична боја**
(*пример*, I^- со концентрирана сулфурна киселина дава елементарен јод што сублимира и развива виолетови пари)

Една иста хемиска реакција може да ја даваат повеќе јони, неколку јони или само еден јон. Според тоа, аналитичката реакција може да биде:

- **групна** - карактеристична за поголем број јони
(*пример*, реакциите помеѓу разблажена хлороводородна киселина и јоните на Pb^{2+} , Ag^+ и Hg^{2+} (I група катјони); разблажената HCl се вика групен реагенс за оваа група катјони)
- **селективна** - карактеристична за неколку јони, при што на селективноста на реакцијата може да се влијае со промена на условите на изведување на реакцијата (pH, температура);
(*пример*, реакциите помеѓу Ba^{2+} , Sr^{2+} и Pb^{2+} и SO_4^{2-} во слабо кисела средина)

- **специфична** - карактеристична само за еден јон, при што под определени, точно дефинирани реакциски услови, еден реагенс во присуство на повеќе јони реагира само со еден јон
(*пример*, реакција помеѓу Ni^{2+} и диметилглиоксим во амонијачна средина при што се формира слабо растворлив црвен комплекс на бис(диметилглиоксимато)-никел(II)

Реакцијата што се користи во квалитативна анализа мора да биде осетлива. **Осетливост** на аналитичка реакција се дефинира како најмала концентрација на аналитот што може да се докаже со аналитичката реакција. Осетливоста на аналитичката реакција мора да биде проверена и потврдена со слепа проба.

Систематската квалитативна анализа се базира на примена на групни и/или селективни реагенси со кои сукцесивно се таложат, раствораат и разделуваат јоните на групи со блиски својства. Во продолжение, во рамките на една група се спроведуваат реакции со определени реагенски со кои се врши докажување или исклучување на присуството на определен јон. Според тоа, систематската анализа генерално се состои од две фази со користење на следните методи:

- методи на **разделување**
- методи на **докажување**

Постојат повеќе шеми на разделување на јоните во аналитички групи. Овие шеми се базираат на разликите во растворливоста на талогот што зависат од киселоста на растворот, присутните лиганди, како и присуството на други јони во растворот.

Најпозната и најприфатена шема на систематска анализа на катјони е Fresenius-овата шема, воспоставена 1841 година, која со помали промени и денес се широко се користи. Според оваа шема разделувањето на катјоните се базира на различната растворливост на хлоридите, сулфидите, хидроксидите и карбонатите на испитуваните катјони.

Во продолжение се дадени неколку примери за реакции за идентификација:

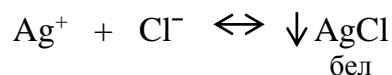
- ↪ идентификација на Cl^- со Ag^+ во кисела средина при што се добива бел талог
- ↪ идентификација на SO_4^{2-} со бариумова сол и обратно Ba^{2+} се докажува со реакција со сулфурна киселина, при што се добива бел талог
- ↪ идентификација на тешките метали со тиаоцетамид при што се добива талог или заматување (во зависност од количеството што е присутно)

ПРВА АНАЛИТИЧКА ГРУПА

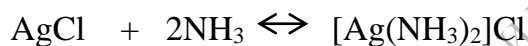
Во прва аналитичка група на катјони спаѓаат Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} кои со групниот реагенс HCl градат хлоридни соли кои се тешко растворливи во вода.

Рекации по воден пат за Ag^+ јони

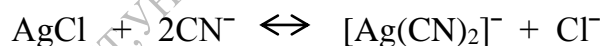
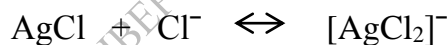
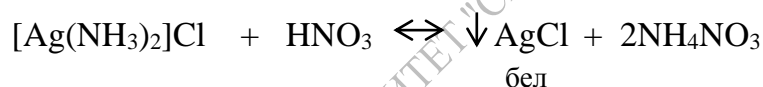
1. Хлороводородна киселина и растворливи хлориди со Ag^+ јони таложат бел сирест талог



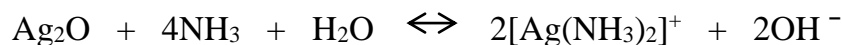
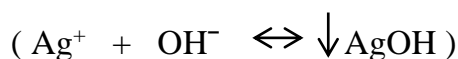
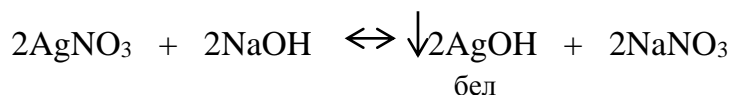
Лесно се раствора во разреден амонијак (NH_3) при што се добива комплексна сол диамин сребро (I) хлорид



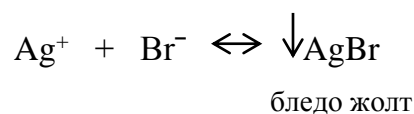
Ако овој раствор се закисели со HNO_3 , повторно ќе се добие бел талог (AgCl):



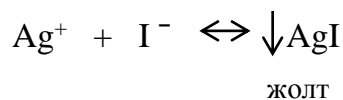
2. Алкалните хидроксида (KOH , NaOH) со Ag^+ јони даваат бел талог од AgOH , кој спонтано се променува во темно кафеав талог од Ag_2O



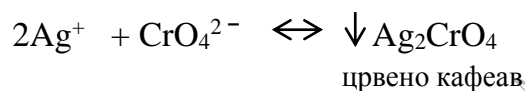
4. Алкални бромиди во присуство на Ag^+ јони таложат бледо жолт талог од AgBr



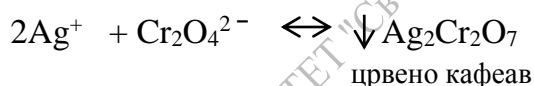
5. Алкални јодици во присуство на Ag^+ јони таложат жолт талог од AgI



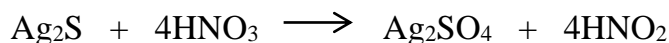
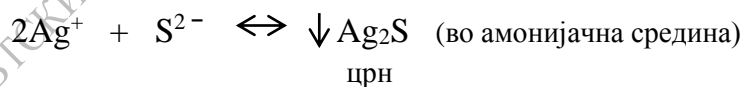
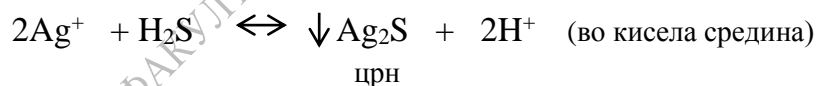
6. Калиум хроматот (K_2CrO_4), со Ag^+ јони таложат црвено - кафеав талог од Ag_2CrO_4



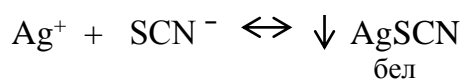
7. Калиум дихромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), со Ag^+ јони таложат црвено - кафеав талог од $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



8. Сулфидни јони, добиени со протолиза (хидролиза) на тиацетамид (CH_3CSNH_2) во кисела и амонијачна средина, со сребро јонот образува црн талог од Ag_2S

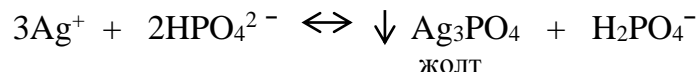


9. Калиум сулфоцијанат (KSCN) со Ag^+ јони таложат бел талог од AgSCN , растворлив во вишок од реагенсот

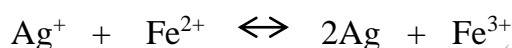
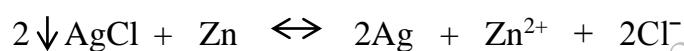
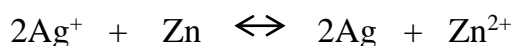




10. Натриум хидрогенфосфат (Na_2HPO_4), со Ag^+ јони дава жолт талог од Ag_3PO_4

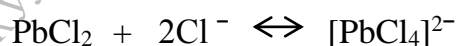
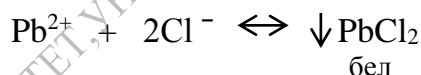


11. Ag^+ може да биде редуциран до метално сребро со повеќе редуктори: Zn , Fe^{2+} , Na_2SnO_2 , формалдехид и други.

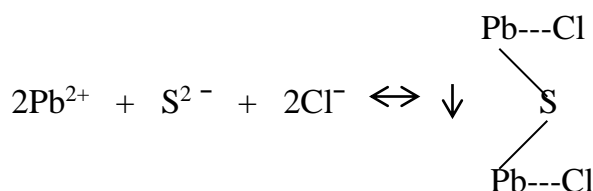
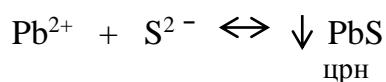


Реакции по воден пат за Pb^{2+} јони

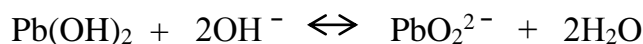
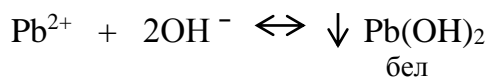
1. Раствори кои содржат хлориден јон (HCl или NaCl), таложат бел талог со Pb^{2+} јонот.



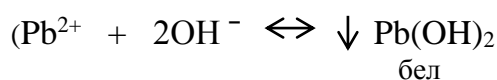
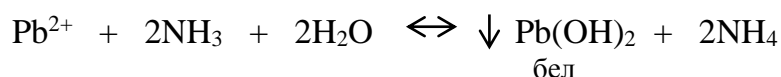
2. Сулфидни јони, добиени со протолиза (хидролиза) на тиацетамид (CH_3CSNH_2) таложат и од најразредени раствори на оловни јони, во кисела и базна средина, црн олово (II) сулфид



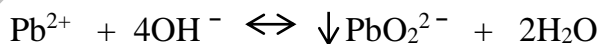
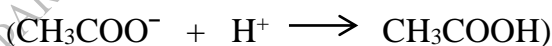
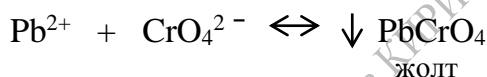
3. Алкалните хидроксиди (NaOH, KOH), таложат со Pb^{2+} , бел талог $Pb(OH)_2$, кој се раствора во вишок од реагенсот



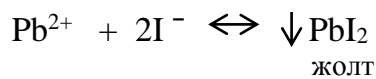
4. Воден раствор на амонијак (NH_3) таложува со Pb^{2+} јони бел талог кој во вишок на реагенсот не се раствора



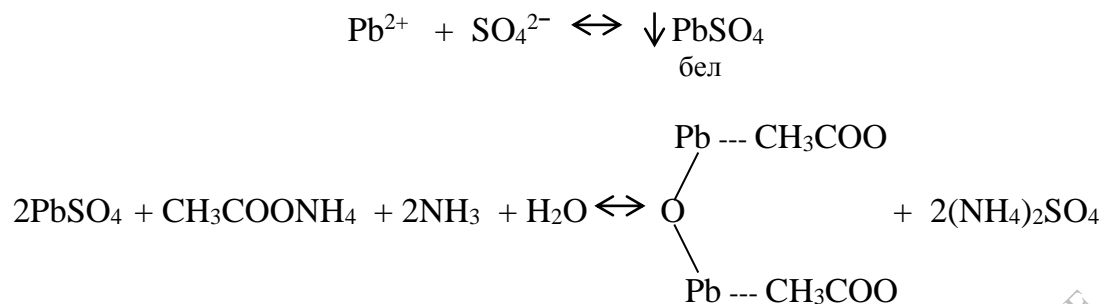
5. Калиум хромат (K_2CrO_4) и калиум дихромат ($K_2Cr_2O_7$) образуваат тешко растворлив жолт талог од олово (II) хромат



6. Раствор кој содржи јодидни јони со Pb^{2+} јони таложува жолт талог од PbI_2 , кој се раствора во вишок од реагенсот и формира тетрајодоплумбат (II).

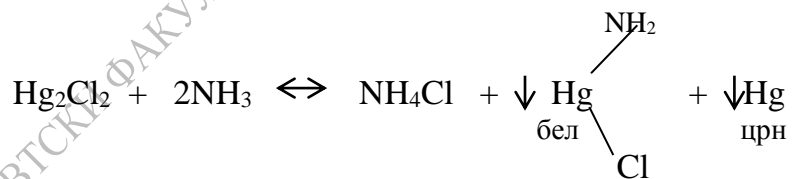
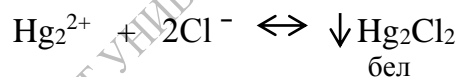


7. Сулфурната киселина и растворливите сулфати (SO_4^{2-} јони), со Pb^{2+} јонот таложат бел кристален талог од олово (II) сулфат

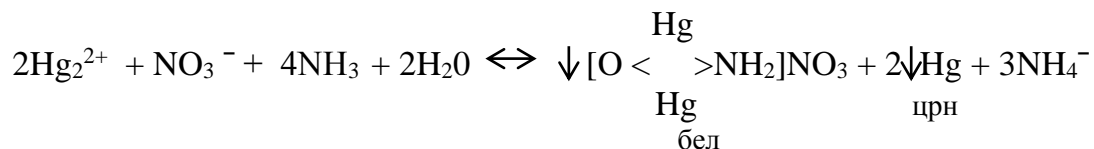


Реакции по воден пат за Hg_2^{2+} јони

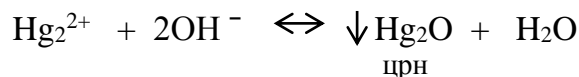
1. Хлороводородна киселина и растворни хлориди, со Hg_2^{2+} јони таложат бел талог од Hg_2Cl_2 кој не се раствора во вишок од реагенсот



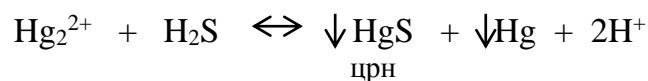
2. Воден раствор на амонијак со растворени соли на Hg_2^{2+} дава сиво-црн талог



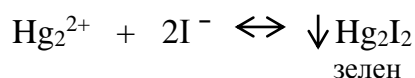
3. Алкалните хидроксида, таложат црн жива (I) оксид



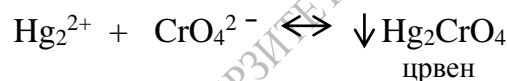
4. Сулфидни јони, добиени со протолиза (хидролиза) на тиаоацетамид (CH_3CSNH_2) и други растворени сулфиди, при $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ M}$ ($\text{pH} = 0,5$), таложи црн талог од жива (II) сулфид



5. Калиум јодид, и други растворени јодиди таложат зелен талог од Hg_2I_2 кој се раствора во вишок на таложното средство (реагенс) со издвојување на елементарна жива

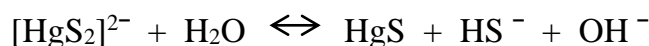
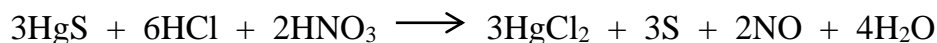
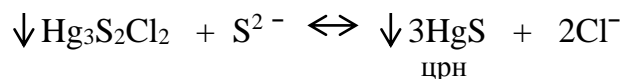
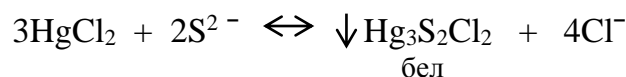


6. Калиум хромат со жива (I) јони, таложи црвен талог (Hg_2CrO_4)

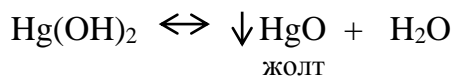
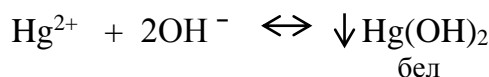


Реакции по воден пат за Hg_2^{2+} јони

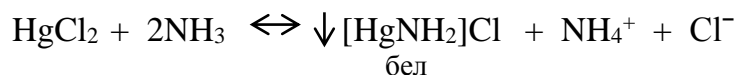
1. Сулфидни јони, добиени со протолиза (хидролиза) на тиаоацетамид (CH_3CSNH_2) во кисела средина, при $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ M}$ ($\text{pH} = 0,5$) се таложи црн талог од жива (II) сулфид, кој прво е бел, жолт па кафеав од мешовитиот хлорид, а потоа поцрнува со додавање на вишок од таложниот реагенс



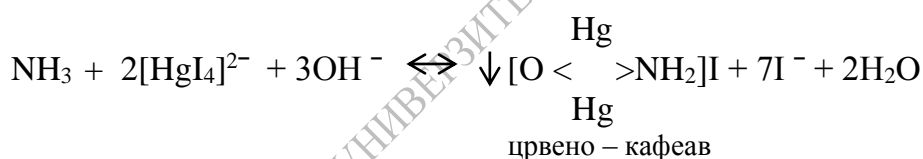
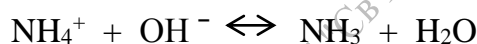
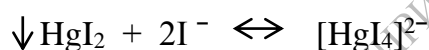
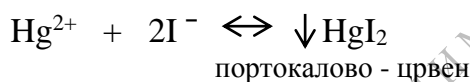
2. Алкалните хидроксида таложат жолт жива (II) оксид од раствори кои содржат жива (II) јони



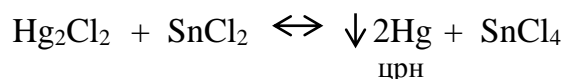
3. Амонијачен раствор од раствори на жива (II) хлорид таложат бел талог од аминожива (II) хлорид



4. Калиум јодид и други растворени јодиди со жива (II) јонот таложат HgI_2 со портокалово - црвена боја



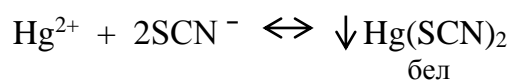
5. При реакција со калај (II) хлорид, растворите на жива (II) солите, таложат бел талог од Hg_2Cl_2 , кој со голем вишок од калај (II) хлорид се редуира до метална жива и талогот поцрнува



6. Метален бакар редуира Hg^{2+} , како и Hg_2^{2+} до метална жива

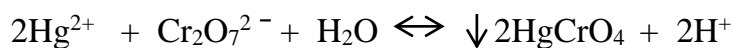
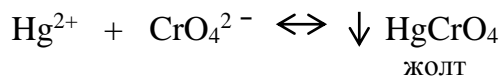


7. Калиум тиоцијанат дава бел талог од жива (II) тиоцијанат растворлив во вишок од реагенсот





8. Алкални хромати и дихромати (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) таложат жолт талог од жива (II) хромат



Прва аналитичка група

Реагенси	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCl	$\downarrow \text{AgCl}$ (бел) се раствора во NH_3 , KCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\downarrow \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (бел) се раствора во HNO_3	$\downarrow \text{PbCl}_2$ (бел) се раствора во врела вода
NaOH или KOH	$\downarrow \text{Ag}_2\text{O}$ (бел) се раствора во HNO_3	$\downarrow \text{Hg}_2\text{O}$ (црн) се раствора во HNO_3 и царска вода	$\downarrow \text{Pb}(\text{OH})_2$ (бел) се раствора во вишок на реагенсот
NH_3	$\downarrow \text{Ag}_2\text{O}$ (црн) растворлив во вишок на NH_3	Црн талог - се раствора во HNO_3 и царска вода	$\downarrow \text{Pb}(\text{OH})_2$ (бел)
KI	$\downarrow \text{AgI}$ (жолт) се раствора во KCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\downarrow \text{Hg}_2\text{I}_2$ (зелен) во вишок на $\text{KI} \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-} + \text{Hg}$	$\downarrow \text{PbI}_2$ (жолт) се раствора во врела вода и вишок на KI
K_2CrO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\downarrow \text{AgCrO}_4$ или $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (црвено – кафеав) се раствора во NH_3 , HNO_3	$\downarrow \text{Hg}_2\text{CrO}_4$ (црвен) нерастворлив во HNO_3	$\downarrow \text{PbCrO}_4$ (жолт) растворлив во NaOH , HNO_3
S^{2-}	$\downarrow \text{AgS}$ (црн) растворлив во HNO_3	$\downarrow \text{HgS} + \text{Hg}$ (црн) растворлив во царска вода	$\downarrow \text{PbS}$ (црн) растворлив во HNO_3

Систематска анализа на катјони од I-ва аналитичка група

Системска анализа на I-ва аналитичка група

1 ml раствор (на ладно) + HCl (6 M) (1)	
<p>талог: AgCl, бел PbCl₂, бел Hg₂Cl₂ (3) бел</p> <p>+ H₂O, се загрева</p>	<p>центрифугат: (2) катјони од II, III, IV, V и VI аналитичка група</p>
<p>талог: AgCl, бел Hg₂Cl₂ (5) бел</p> <p>+ NH₃ (6 M)</p>	<p>центрифугат: Pb²⁺ (4)</p> <p>Се дели на два дела:</p> <p>а) центрифугат + CH₃COONa + K₂Cr₂O₇ $\Leftrightarrow \downarrow \text{PbCrO}_4$ ЖОЛТ</p> <p>б) центрифугат + KI $\Leftrightarrow \downarrow \text{PbI}_2$ ЖОЛТ</p>
<p>талог: (7) HgNH₂Cl + Hg црн</p>	<p>центрифугат: (6) [Ag(NH₃)₂]Cl</p> <p>+ HNO₃ (6 M) \downarrow AgCl бел</p>

ВТОРА АНАЛИТИЧКА ГРУПА

Во втора аналитичка група спаѓаат катјоните кои во реакција со групниот реагенс, тиаоацетамид (CH_3CSNH_2), таложат сулфиди или сулфидни соединенија во кисела средина ($c(\text{HCl}) = 0,6 \text{ M}$).

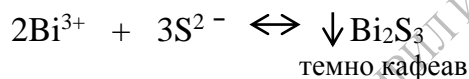
Втората аналитичка група се дели на две подгрупи:

а) Во првата подгрупа спаѓаат катјоните: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , (Pb^{2+} , Sn^{2+}) чии сулфиди се нерастворливи во бази

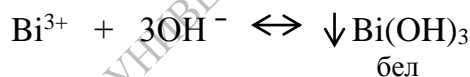
б) Во втората подгрупа спаѓаат катјоните: Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{4+} чии сулфидни соли се раствораат во бази образувајќи тиосоли.

Реакции по воден пат за Bi^{3+} јонот

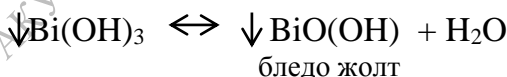
1. Сулфидни јони, добиени со протолиза (хидролиза) на тиаоацетамид (CH_3CSNH_2) при $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ M}$ ($\text{pH} = 0,5$), со бизмут (III) јони таложат темно кафеав талог од Bi_2S_3



2. Алкалните хидроксида, таложат бел талог од бизмут (III) хидроксид

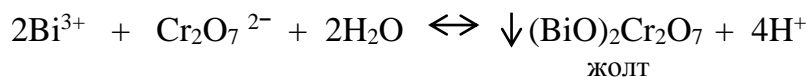


Со загревање преминува во бледо жолт талог (бизмутил хидроксид)

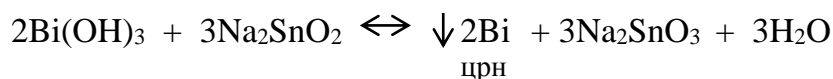


3. Амонијакот делува на ист начин како алкалните хидроксида

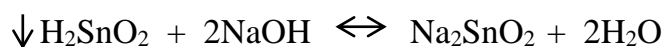
4. Калиум дихромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) од раствори кои содржат Bi^{3+} катјони, таложат жолт талог од бизмутил дихромат



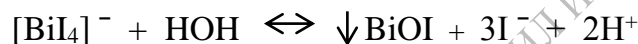
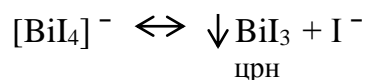
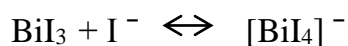
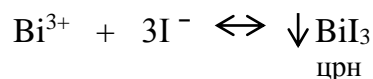
5. Алкален станит ($\text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{NaOH}$) го редуцира бизмутот (Bi^{3+}) до метален бизмут, кој претставува црн талог



Добивање на алкален станит:

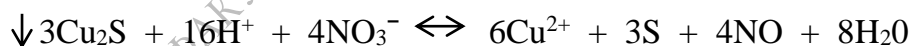
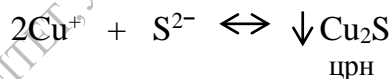


6. Калиум јодид (KI) и други растворни јодиди со катјонот на бизмутот таложат црн талог од BiI_3 , кој со вишок на реагенсот се раствора при што се добива комплексен јон тетрајодобизмутат (III) со портокалова боја

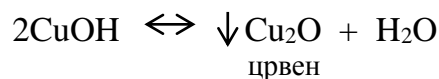
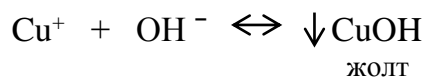


Реакции по воден пат за Cu^+ јони

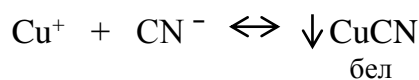
1. Сулфидни јони од растворливи сулфиди и CH_3CSNH_2 , таложат црн Cu_2S



2. Алкалните хидроксида таложат на ладно жолт бакар (I) хидроксид, кој со загревање ја губи бојата и преминува во бакар (I) оксид, талог со црвена боја



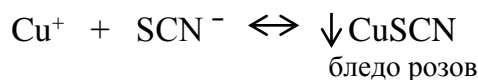
3. Калиум цијанид таложува бел бакар (I) цијанид



Талогот се раствора во вишок од реагенсот при што се формира комплексна сол тетрацијано купрат (I)

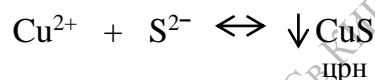


4. Амониум тиоцијанат од раствори на бакар (I) јони таложи бледо розов талог од бакар (I) тиоцијанат



Реакции по воден пат за Cu^{2+} јони

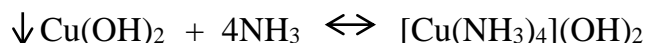
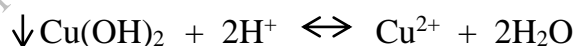
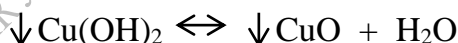
1. Сулфиден јон (од растворливи сулфиди или CH_3CSNH_2) во неутрални или кисели раствори при $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ M}$ ($\text{pH} = 0,5$) таложи црн бакар (II) сулфид



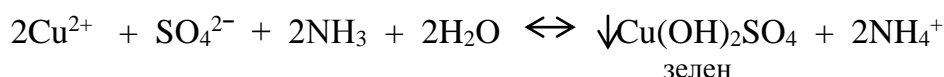
2. Алкални хидроксида таложат на ладно син талог од бакар (II) хидроксид



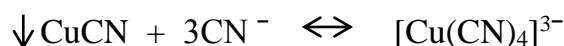
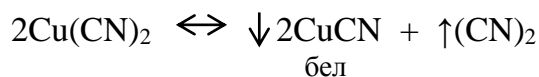
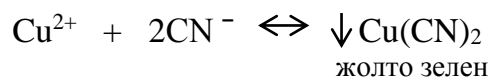
Овој талог при загревање ја губи водата и преоѓа во црн талог од CuO



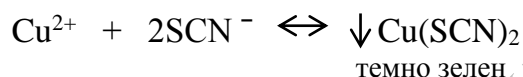
3. Со постепено додавање на раствор на амонијак се добива талог со светло зелена боја кој во вишок на реагенсот се раствора и се добива комплексна сол со интензивна сина боја



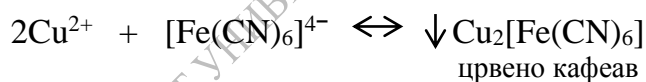
4. Калиум цијанид таложи најпрво жолто зелен талог $\text{Cu}(\text{CN})_2$ кој е нестабилен, па одма преминува во CuCN талог со бела боја и дицијан



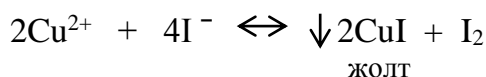
5. Калиум сулфоцијанат со Cu^{2+} јони образува темно зелен талог, кој постепено се преведува во бледо виолетов талог (скоро бел) CuSCN



6. Калиум хексацијаноферат (II), при $\text{pH} < 7$, со Cu^{2+} таложи црвено кафеав талог од бакар хексацијаноферат (II)



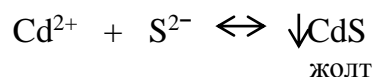
7. Калиум јодид во вишок ги редуцира Cu^{2+} јоните со издвојување на нерастворен талог од бакар (I) јодид и елементарен јод



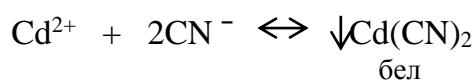
8. Купрон (α -бензоиноксим) додаден во амонијачен раствор на Cu^{2+} јони се добива зелен талог

Реакции по воден пат за Cd²⁺ јони

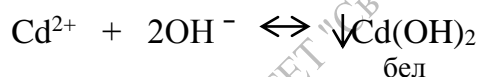
1. Сулфиден јон (од растворливи сулфиди или CH₃CSNH₂) во кисел раствор при c (HCl) = 0,3 M (до 0,2 M, pH = 0,7) таложи жолт кадмиум сулфид (CdS)



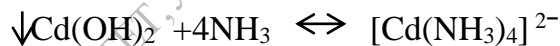
2. Калиум цијанид додаван полака таложи бел кадмиум цијанид лесно растворлив во вишок од реагенсот



2. Алкални хидроксиди таложат бел волуминозен кадмиум хидроксид



4. Разреден раствор на NH₃ таложи со Cd²⁺ јони бел талог од кадмиум хидроксид (↓Cd(OH)₂), растворлив во вишок на реагенсот

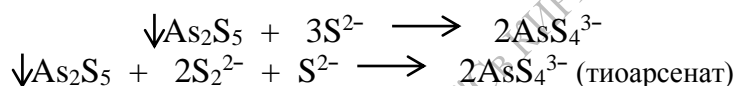
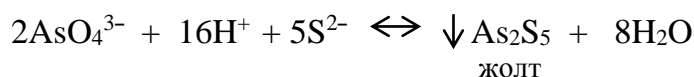
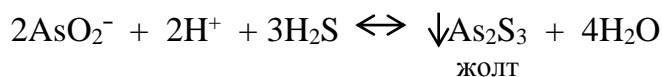
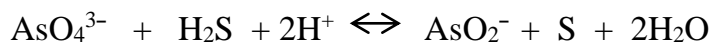


II^a Аналитичка група

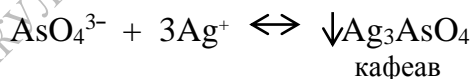
Реагенс	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Bi ³⁺
HCl	-	-	-	-
NaOH, KOH	↓HgO (жолт)	↓Cu(OH) ₂ (син) растворлив во киселини и NH ₃	↓Cd(OH) ₂ (бел) растворлив во киселини и NH ₃	↓Bi(OH) ₃ (бел) растворлив во киселини, не растворлив во NaOH
NH ₃	Бел талог	↓[Cu(OH) ₂] ₂ SO ₄ (зелен) растворлив во вишок на NH ₃	↓Cd(OH) ₂ (бел) растворлив во киселини и вишок на NH ₃	↓Bi(OH) ₃ (бел) растворлив во киселини
KI	↓HgI ₂ (црвен) растворлив во вишок на KI	↓CuI (жолт) и I ₂ (црвено кафеав)	-	↓BiI ₃ (црн) растворлив во вишок на KI
K ₂ CrO ₄ или K ₂ Cr ₂ O ₇	↓HgCrO ₄ (жолт) растворлив во HNO ₃	-	-	↓(BiO) ₂ Cr ₂ O ₇ (жолт) нерастворлив во NaOH
HCl + S ²⁻	↓HgS (црн) не се раствора во HNO ₃ , се раствора во царска вода	↓CuS (црн) растворлив во 2 mol/dm ³ HNO ₃	↓CdS (жолт) растворлив во 2 mol/dm ³ HNO ₃	↓Bi ₂ S ₃ (црн) растворлив во 2 mol/dm ³ HNO ₃

Реакции по воден пат за As⁵⁺ јони

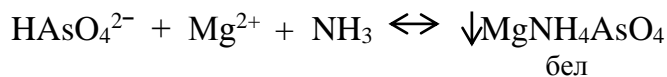
1. Сулфидните јони во кисела средина при $c(\text{HCl}) = 0,6 \text{ M}$, на топло таложат жолт As₂S₃



2. Сребро нитрат таложи од неутрални раствори на арсенатен јон, талог со чоколадна боја од сребро арсенат



3. Магнезиум хлорид во присуство на амонијак таложи со арсенатен јон бел кристален талог од магнезиум амониум арсенат



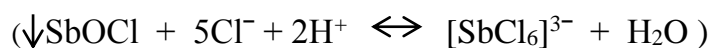
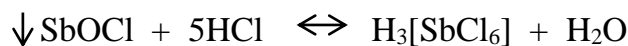
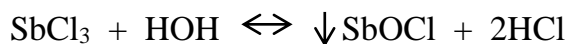
4. Раствор од амониум молибдат – ((NH₄)₂MoO₄) со концентрирана азотна киселина, со арсенатниот јон AsO₄³⁻, таложи жолт кристален талог од амониум сол на арсено молибденска киселина H₃As(Mo₃O₁₀)₄



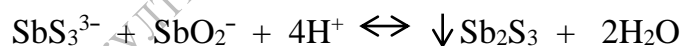
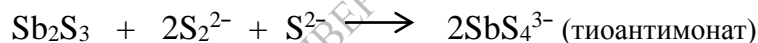
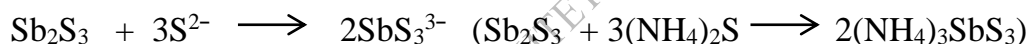
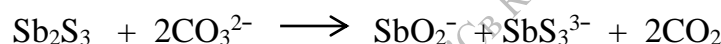
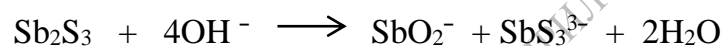
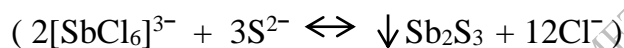
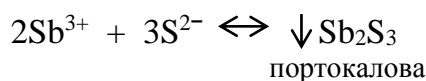
или



Реакции по воден пат на Sb^{3+} јони



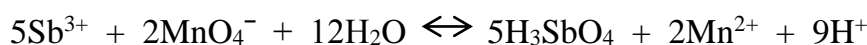
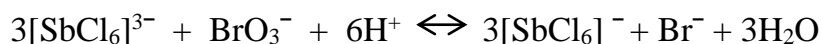
1. Сулфидниот јон добиен од тиацетамид и други растворливи сулфиди при $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ M}$ ($\text{pH} = 0,5$) таложат пахуљичест талог од Sb_2S_3 со портокалова боја



2. Редуктори (желези, цинк и калај) го издвојуваат антимонот од неговите соли, бидејќи има попозитивен потенцијал од нив

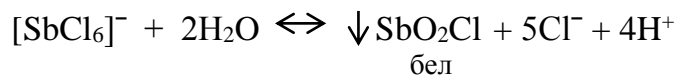


3. Оксидациони средства како I_2 , Br_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KBrO_3 и други го оксидираат Sb^{3+} во Sb^{5+} . Ако реакцијата се изведува во HCl средина се добива $[\text{SbCl}_6]^-$, а во H_2SO_4 средина се добива H_3SbO_4

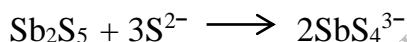
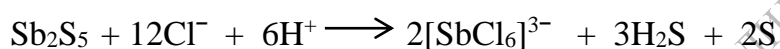
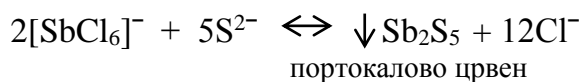


Реакции по воден пат за Sb^{5+} јони

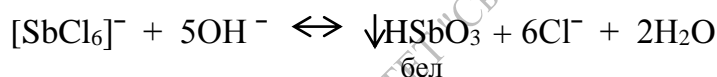
1. Кога раствор кој содржи антимион (V) се разређува со вода (протолиза), се таложи бел талог од SbO_2Cl



2. Сулфидниот јон добиен од тиацетамид при $\text{pH}=0,5$ и други растворливи сулфиди таложат пахуљичест талог од Sb_2S_5 со портокалово црвена боја



3. Алкални хидроксици и карбонати, амонијак и амониум карбонат даваат со $[\text{SbCl}_6]^-$ бел талог од мета антимионова киселина



4. Цинк, алуминиум, железо, калај во солено кисел раствор издвпјуваат елементарен антимион како црн талог

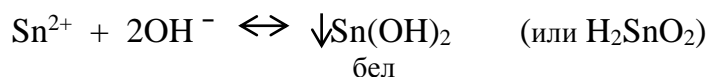


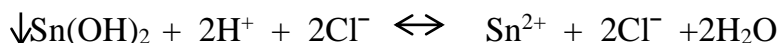
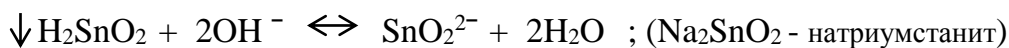
5. Калиум јодид го редуцира антимион (V) во антимион (III) со издвојување на јод (разлика од антимион (III))



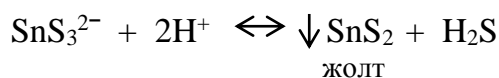
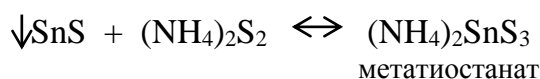
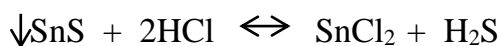
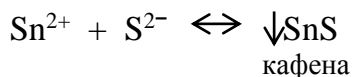
Реакции по воден пат за Sn^{2+} јони

1. Алкалните хидроксици таложат од раствор на калај (II) соли, бел пифтиест калај (II) хидроксид

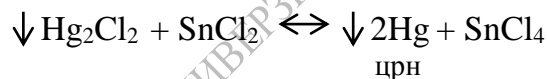




4. Сулфиден јон во кисела средина со Sn^{2+} јони таложи кафеав талог од SnS

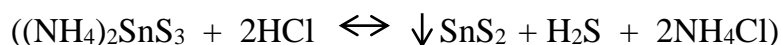
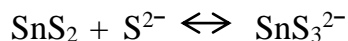
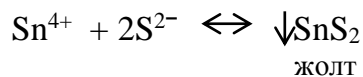


3. Жива (II) хлорид со Sn^{2+} јони гради бел талог од Hg_2Cl_2 . Доколку Sn^{2+} јоните се во вишок, тогаш реакцијата оди до издвојување на елементарна жива

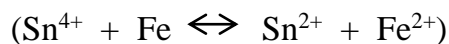


Реакции по воден пат за Sn^{4+} јони

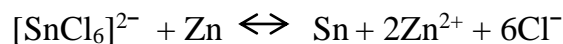
1. Сулфидниот јон во присуство на HCl , таложи жолт талог од калај (IV) сулфид



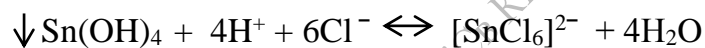
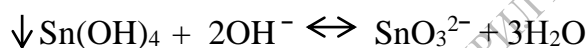
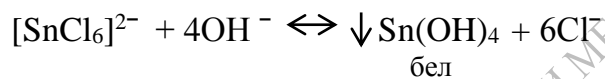
2. Елементарно железо (струготини или мало клинче), во кисела средина го редуцира калај (IV) во калај (II)



3. Елементарниот цинк го редуцира Sn^{4+} до елементарен калај



4. Алкални хидроксиди и карбонати, амонијак и амониум карбонат таложат бел желатинозен калај (IV) хидроксид (α – калајна киселина)



П ^b Аналитичка група						
реагенс	As ³⁺	As ⁵⁺	Sb ³⁺	Sb ⁵⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺
S ²⁻	↓As ₂ S ₃ (жолт) се раствора во KOH + CH ₃ CSNH ₂ и (NH ₄) ₂ CO ₃	↓As ₂ S ₅ (жолт) се раствора во KOH + CH ₃ CSNH ₂ и (NH ₄) ₂ CO ₃	↓Sb ₂ S ₃ (портокалов) се раствора во KOH + CH ₃ CSNH ₂ и HCl (1:1). Не се раствора во (NH ₄) ₂ CO ₃	↓Sb ₂ S ₅ (портокалов) се раствора во KOH + CH ₃ CSNH ₂ и HCl (1:1). Не се раствора во (NH ₄) ₂ CO ₃	↓SnS (кафеав) не се раствора во KOH + CH ₃ CSNH ₂ и HCl (1:1). Не се раствора во (NH ₄) ₂ CO ₃	↓SnS ₂ (жолт) се раствора во KOH + CH ₃ CSNH ₂ и HCl (1:1). Не се раствора во (NH ₄) ₂ CO ₃
NaOH	-	-	↓Sb(OH) ₃ (бел) се раствора во бази и HCl	↓Sb(OH) ₅ (бел) се раствора во бази и HCl	↓Sn(OH) ₂ (бел) се раствора во бази и HCl	↓Sn(OH) ₄ (бел) се раствора во бази и HCl
KOH	-	-	↓Sb(OH) ₃ (бел) се раствора во бази и HCl	↓Sb(OH) ₅ (бел) се раствора во бази и HCl	↓Sn(OH) ₂ (бел) се раствора во бази и HCl	↓Sn(OH) ₄ (бел) се раствора во бази и HCl
NH ₃	-	-	↓Sb(OH) ₃ (бел) се раствора во бази и HCl	↓Sb(OH) ₅ (бел) се раствора во бази и HCl	↓Sn(OH) ₂ (бел) се раствора во бази и HCl	↓Sn(OH) ₄ (бел) се раствора во бази и HCl
MgCl ₂ + NH ₃ + NH ₄ Cl	-	↓MgNH ₄ PO ₄ (бел) растворлив во HCl	↓Sb(OH) ₃ (бел) се раствора во бази и HCl	↓SbO(OH) ₃ (бел) се раствора во HCl	↓Sn(OH) ₂ (бел) се раствора во бази и HCl	↓Sn(OH) ₄ (бел) се раствора во бази и HCl
AgNO ₃	↓Ag ₃ AsO ₃ (жолт) се раствора во NH ₃ и HNO ₃	↓Ag ₃ AsO ₄ (чоколадна боја) се раствора во NH ₃ и HNO ₃	-	-	↓Ag (црн)	-
Амониум молибдат	-	жолт талог	бел талог	бел талог	бел талог	бел талог

Анализа на раствор со непознат состав од II, III, IV, V и VI група

Исталожување на II аналитичка група

<p>1,5 ml p-p + H₂O (2 ml) + 1 ml 2 M HCl (t°C) + 10-15 капки CH₃CSNH₂ + H₂O (0,3 M HCl) + CH₃CSNH₂ до потполно таложење (1)</p>	
<p>талог: ↓HgS, ↓PbS, ↓CuS, ↓CdS, ↓Bi₂S₃ (2) црн црн црн жолт кафеав</p> <p>↓As₂S₃, ↓Sb₂S₃, ↓SnS₂ жолт портокалов жолт</p>	<p>центрифугат: (3) катјони од III, IV, V и VI аналитичка група</p>

Разредување на двете подгрупи на II аналитичка група (II^a и II^b)

<p>талог: ↓HgS, ↓PbS, ↓CuS, ↓CdS, ↓Bi₂S₃ (2) црн црн црн жолт кафеав</p> <p>↓As₂S₃, ↓Sb₂S₃, ↓SnS₂ жолт портокалов жолт</p> <p>2 ml H₂O + 10-15 капки KOH + 4-5 капки CH₃CSNH₂, се загрева</p>	
<p>талог: II^a - сулфобазни (4)</p> <p>↓HgS, ↓PbS, ↓CuS, ↓CdS, ↓Bi₂S₃ црн црн црн жолт кафеав</p>	<p>талог: II^b - сулфокиселини (5)</p> <p>HgS₂²⁻, AsS₃³⁻, SbS₃³⁻, SnS₃²⁻</p>

Растворување на талогот 4 (прва подгрупа II^a – сулфобазии)

II^a Аналитичка група

<p>талог: ↓HgS, ↓PbS, ↓CuS, ↓CdS, ↓Bi₂S₃ (4)</p> <p> црн црн црн жолт кафеав</p> <p> + 2 M HNO₃, се загрева</p>			
<p>талог: ↓HgS (6)</p> <p> црн</p> <p>+ царска вода (3HCl : HNO₃)</p> <p>p-p: Hg²⁺ Се дели на два дела:</p> <p>а) p-p Hg²⁺ + SnCl₂</p> <p> ↓HgCl₂ бел</p> <p>б) p-p Hg²⁺ + KI</p> <p> ↓HgI₂ црвен</p>	<p>центрифугат: Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ и Bi³⁺ (7)</p> <p>+ концентриран раствор на NH₃ до базна средина</p>		<p>центрифугат: (9)</p> <p>[Cu(NH₃)₄]²⁺ сина боја</p> <p>[Cd(NH₃)₆]²⁺ безбоен</p> <p>+ KCN (до обезбојување)</p> <p>+ CH₃CSNH₂</p> <p> ↓CdS жолт</p>
	<p>талог: ↓Pb(OH)₂ ↓Bi(OH)₃</p> <p> бел бел</p> <p>+ 4-5 капки 2 M NaOH (8)</p>		
	<p>талог: ↓Bi(OH)₃</p> <p> бел</p> <p>+ Na₂SnO₂</p> <p> ↓Bi (10)</p> <p> црн</p>	<p>центрифугат:</p> <p>Na₂PbO₂</p> <p>+ CH₃COOH</p> <p>+ K₂Cr₂O₇</p> <p> ↓PbCrO₄</p> <p> жолт (11)</p>	

Докажување на катјони од втората подгрупа II^b – сулфокиселини
II^b Аналитичка група

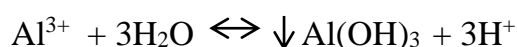
<p>центрифугат: HgS_2^{2-}, AsS_3^{3-}, SbS_3^{3-}, SnS_3^{2-} (5)</p> <p>+ 2 M HCl до слабо кисела средина</p>			
<p>талог: $\downarrow \text{HgS}$ $\downarrow \text{As}_2\text{S}_3$, $\downarrow \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\downarrow \text{SnS}_2$ (12)</p> <p>црн жолт портокалов жолт</p> <p>+ HCl (6 M), загревање</p>		<p>центрифугат се фрла (13)</p>	
<p>талог: $\downarrow \text{As}_2\text{S}_5$ $\downarrow \text{HgS}$ (14)</p> <p>+ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, се загрева</p>			
<p>талог: (16)</p> <p>$\downarrow \text{HgS}$</p> <p>+ царска вода</p> <p>+ SnCl_2</p> <p>$\downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$</p> <p>бел</p>	<p>центрифугат:</p> <p>AsS_3^{3-} AsO_2^-</p> <p>+ HCl</p> <p>$\downarrow \text{As}_2\text{S}_5$</p> <p>жолт</p> <p>(17)</p>	<p>талог: (18)</p> <p>$\downarrow \text{Sb}$</p> <p>црн</p>	<p>центрифугат: (19)</p> <p>Sn^{2+}</p> <p>+ HgCl_2</p> <p>$\downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$</p> <p>бел</p>

ТРЕТА АНАЛИТИЧКА ГРУПА

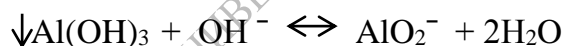
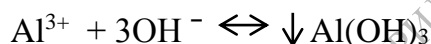
Во третата аналитичка група спаѓаат катјоните Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} кои што во реакција со групниот реагенси, амонијак, во присуство на амониум хлорид ($\text{pH}=9$), таложат во форма на хидроксида.

Реакции по воден (мокар) пат за Al^{3+} јони

1. Растворливите соли на алуминиум (хлориди, нитрати, сулфати и ацетати) се протолитираат (хидролиза) во воден раствор и истите имаат кисел карактер

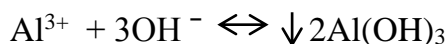
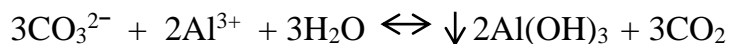


2. Алкални хидроксида, NaOH и KOH , кога се додаваат капка по капка во раствор кој содржи Al^{3+} , таложат бел пифтиест талог од $\text{Al}(\text{OH})_3$

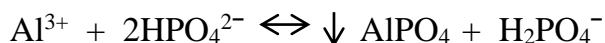


3. Воден раствор на амонијак, од раствори кои содржат Al^{3+} , таложат бел пифтиест талог од $\text{Al}(\text{OH})_3$

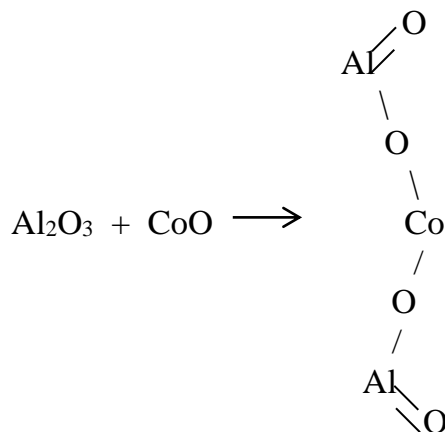
4. Со соли од слаби киселини и јаки бази (слаби бази) (Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , KNO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$), Al^{3+} таложат во форма на алуминиум хидроксид, поради хидролиза



5. Си натриум хидрогенфосфат, гради бел талог од алуминиум фосфат



6. Алуминиум јонот може по сув пат да се докаже со реакцијата на Thenard-ово сино



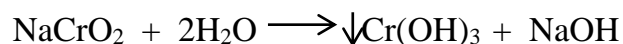
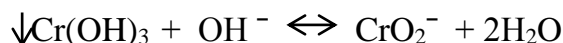
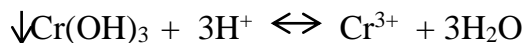
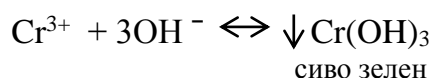
7. Морин (20% алкохолен раствор на $\text{C}_{15}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) дава жолто - зелен раствор кој флуоресцира

8. Алуминон – амонијева сол на ауринитрикарбонска киселина ($\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_9(\text{NH}_4)_3$) дава со Al^{3+} јони внатрешно комплексна сол, талог со црвена боја

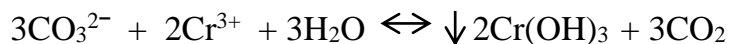
9. Ализарин S (Натриумова сол на ализаринсулфонска киселина) дава црвено обоен комплекс во амонијачна или слабо кисела средина (CH_3COOH)

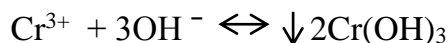
Реакции по воден (мокар) пат за Cr^{3+} јони

1. Со алкалните хидроксида реагира многу слично како алуминиумот, таложјеќи сиво зелен талог од $\text{Cr}(\text{OH})_3$

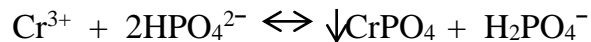


2. Со воден раствор на амонијак и соли на слаби киселини (Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$), таложје $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Таложјењето е потполно во присуство на пуфер (NH_3 и NH_4Cl) при $\text{pH}=8-10$

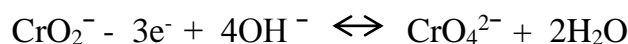




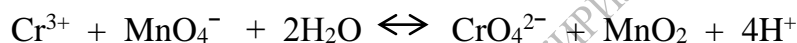
3. Си натриум хидрогенфосфат (Na_2HPO_4) гради зеленкаст талог од CrPO_4



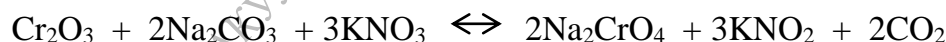
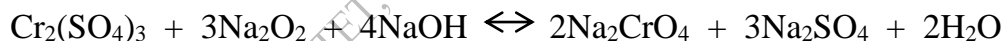
4. Јаки оксиданси како H_2O_2 , Br_2 , Cl_2 , и други, во алкална средина го оксидираат Cr^{3+} во хроматни јони



Појаки оксидациони средства како што се KMnO_4 , NaBrO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, можат да го оксидираат Cr^{3+} во Cr^{6+} во неутрална или слабо кисела средина

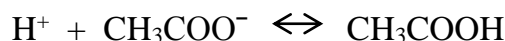
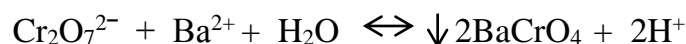
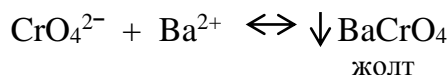


Оксидацијата на Cr^{3+} во Cr^{6+} може да се изведе и по сув пат при топење со $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ или смеса од Na_2CO_3 и KNO_3



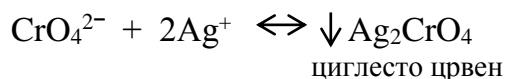
Реакции по воден пат на CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ јони

1. Бариум хлоридот таложува жолт талог од бариум хромат

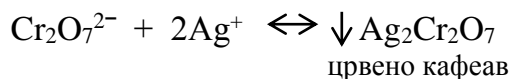


2. Оловниот јон ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) делува исто како и бариумовиот јон при што се добива жолт талог од PbCrO_4

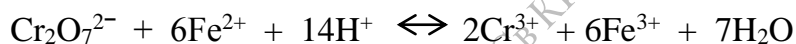
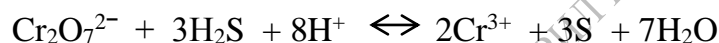
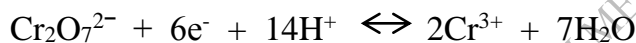
3. Сребро јонот (AgNO_3) со хроматните јони дава циглесто црвен талог



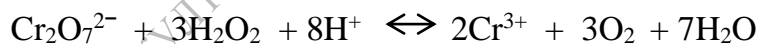
а со дихроматен јон се добива црвено кафеав талог од $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



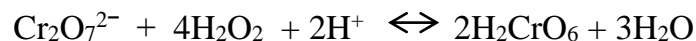
4. Редуктори (H_2S , J^- , Fe^{2+} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, метанол, етанол и други) го редуцираат во кисела средина дихроматниот јон до Cr^{3+} јон



5. Водородниот пероксид во кисела средина (H_2SO_4) на топло исто така го редуцира $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ јон до Cr^{3+} јон



Ако реакцијата се изведува на ладно водородниот пероксид го оксидира дихроматниот јон до перхромна киселина растворот ќе се обои сино

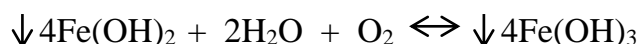
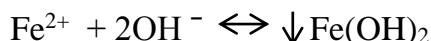


6. Дифенилкарбазидот додаден во кисел раствор на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ јони се бои виолетово

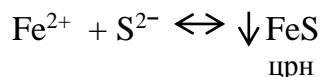
7. Бензидин (оцетнокисел раствор) ги редуцира хроматните и дихроматните јони при што самиот се оксидира до бензидиново сино

Реакции по воден пат за Fe²⁺ јони

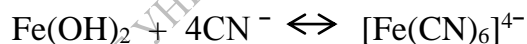
1. Алкални хидроксида во одсуство на воздух таложат бел талог од Fe(OH)₂ кој на воздух брзо ја менува бојата во зелен, темнозелен а на крајот црвено кафеав која промена се должи на постепено оксидирање на Fe(OH)₂ во Fe(OH)₃



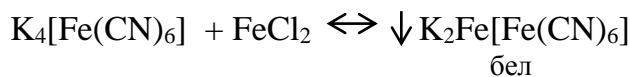
2. Со S²⁻ јони ((NH₄)₂S или CH₃CSNH₂) во амонијачна средина (pH > 7) Fe²⁺ јоните даваат црн талог од FeS



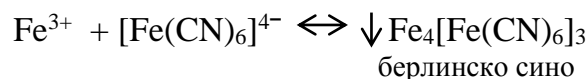
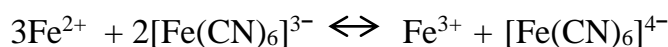
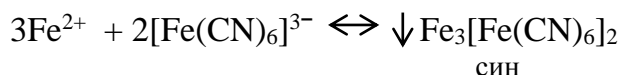
3. Калиум цијанид, додаван постапно (капка по капка) таложува црвено кафеав талог од Fe(CN)₂ кој се раствора во вишок од KCN со жолта боја на растворот



4. Калиум хексацијаноферат (II) со Fe²⁺ во апсолутно одсуство на воздух таложува бел талог од K₂Fe[Fe(CN)₆]



5. Калиум хексацијаноферат (III), K₃[Fe(CN)₆] со Fe²⁺ дава син талог од железно (II) хексацијаноферат (III) – Turnbull – ово сино

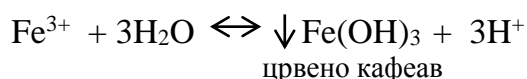


6. Оксиданси (HNO_3 , H_2O_2 , Cl_2 , Br_2 , KMnO_4 , хромати и дихромати) го оксидираат Fe^{2+} јонот во Fe^{3+}

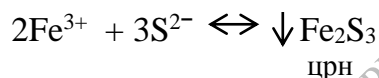
7. 2-2 – Дипиридил ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) со Fe^{2+} јони дава во кисела средина комплексно соединение со црвена боја

Реакции по воден пат за Fe^{3+} јони

1. Fe^{3+} јоните во воден раствор протолитизираат (хидролиза)



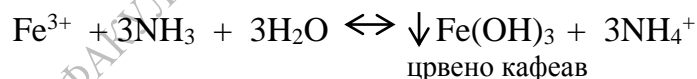
2. Со S^{2-} јони ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или CH_3CSNH_2) во амонијачна средина ($\text{pH} > 7$), Fe^{3+} јоните даваат црн талог од Fe_2S_3



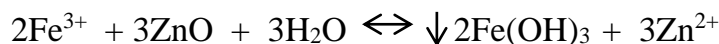
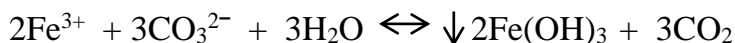
3. Алкални хидроксида (NaOH или KOH) со Fe^{3+} јоните таложат црвено кафеав талог од $\text{Fe}(\text{OH})_3$



4. Амонијак со Fe^{3+} јони таложат црвено кафеав талог од $\text{Fe}(\text{OH})_3$



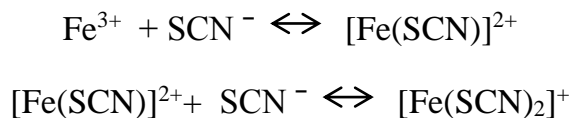
5. Алкалните и амониум карбонати, суспензија од земноалкални карбонати цинк оксид и други со Fe^{3+} таложат црвено кафеав талог од $\text{Fe}(\text{OH})_3$



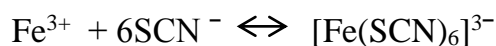
6. Натриум ацетат CH_3COONa со Fe^{3+} на ладно образува комплексно соединение со црвена боја



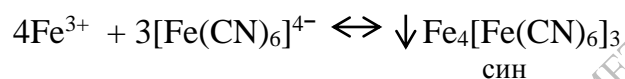
7. Со калиум или амониум тиоцијанат (NH_4SCN или KSCN) Fe^{3+} јоните образуваат растворливи комплексни соединенија со силно црвена боја



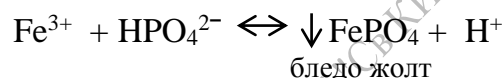
и со вишок од реагенсот се добива



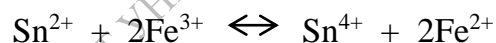
8. Калиум хексацијаноферат (II), ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) со Fe^{3+} јони во слабо кисела средина таложи син талог, берлинско сино



9. Натриумхидроген фосфат (Na_2HPO_4), со Fe^{3+} , јони таложи бледо жолт талог од железо (III) фосфат



10. Калај (II) ги редуцира Fe^{3+} во Fe^{2+} јони



11. 1-Нитрозо-2-нафтол во неутрални или слабо кисели раствори на Fe^{3+} јони дава црвено кафеав талог

III аналитичка група

реагенс	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺
NH ₄ Cl + NH ₃	↓Al(OH) ₃ (бел) растворлив во бази и киселини	↓Fe(OH) ₂ (бел) непостојан (+O ₂ → Fe(OH) ₃) (+NH ₄ Cl не се добива талог)	↓Fe(OH) ₃ (црвено кафеав) растворлив во јаки киселини	↓Cr(OH) ₃ (сиво зелен) растворлив во бази и киселини
NaOH KOH	↓Al(OH) ₃ (бел) растворлив во бази и киселини	↓Fe(OH) ₂ (бел) непостојан	↓Fe(OH) ₃ (црвено кафеав) растворлив во јаки киселини	↓Cr(OH) ₃ (сиво зелен) растворлив во бази и киселини
CH ₃ CSNH ₂ pH>7	↓Al(OH) ₃ растворлив во бази и киселини	↓FeS (црн) растворлив во HCl	↓Fe ₂ S ₃ (црн) растворлив во HCl	↓Cr(OH) ₃ (сиво зелен) растворлив во бази и киселини
H ₂ O ₂ + NaOH	-	↓Fe(OH) ₂	↓Fe(OH) ₃	Na ₂ CrO ₄ (p-p)
Na ₂ HPO ₄	↓AlPO ₄ (бел) растворлив во бази и киселини		↓FePO ₄ (бледо жолт) растворлив во киселини	↓CrPO ₄ (зелен) растворлив во бази и киселини
K ₄ [Fe(CN) ₆]	-	↓K ₂ Fe[Fe(CN) ₆] (бел) во одсуство на O ₂	↓Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ (син)	-
K ₃ [Fe(CN) ₆]	-	↓Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ (син)	-	-
KSCN	-	-	↓[Fe(SCN) ₆] ³⁻ (црвен)	-

Системска анализа на катјони од III аналитичка група

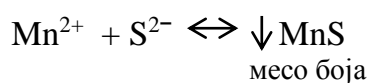
1 ml раствор + NH ₄ Cl (конц.) + NH ₃ (2 M) до базна реакција (1)		
<p>талог: ↓Fe(OH)₃, ↓Cr(OH)₃ ↓Al(OH)₃ (3) црвено-кафеав сиво-зелен бел</p> <p>+ NaOH (6 M) + H₂O₂ (3%), благо се загрева</p>		<p>центрифугат: (2) катјони од IV, V и VI аналитичка група</p>
<p>талог: ↓Fe(OH)₃ (5) црвено кафеав</p> <p>+ HCl (2 M) p-p: Fe³⁺</p> <p>Се дели на два дела:</p> <p>а) p - p + K₄[Fe(CN)₆] ↓Fe₄[Fe(CN)₆]₃ син</p> <p>б) p - p + KSCN p - p Fe(SCN)₃ црвен</p>	<p>центрифугат: CrO₄²⁻, AlO₂⁻</p> <p>Се дели на два дела: (4)</p> <p>а) p - p + CH₃COOH + Pb(CH₃COO)₂ ↓PbCrO₄ жолт</p> <p>б) p - p + HCl + NH₃ ↓Al(OH)₃ бел</p>	

ЧЕТВРТА АНАЛИТИЧКА ГРУПА

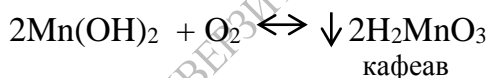
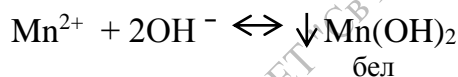
Во четвртата аналитичка група на катјони спаѓаат Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} . Овие катјони со групниот реагенс тиацетамид (CH_3CSNH_2), во присуство на амонијак, таложат како сулфиди.

Реакции по воден пат за Mn^{2+} јони

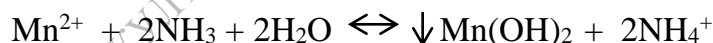
1. Со S^{2-} јони ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или CH_3CSNH_2) во амонијачна средина со Mn^{2+} јони даваат талог MnS со месо боја (розовожолта боја)



2. Алкалните хидроксиди таложат квантитативно бел талог од $\text{Mn}(\text{OH})_2$



3. Со амонијак во присуство на Mn^{2+} јони се добива исто така бел талог од манган (II) хидроксид

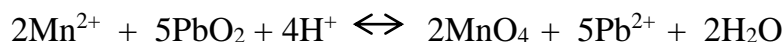


4. Алкалните и амониум карбонати таложат бел талог од манган (II) карбонат

5. Натриум хидроген фосфат гради бел талог од $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$



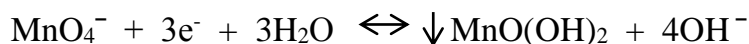
6. Олово (IV) оксид во присуство на концентрирана HNO_3 , при загревање го оксидира Mn^{2+} јонот до MnO_4^- јонот (перманганатен јон). Растворот се бои виолетов.



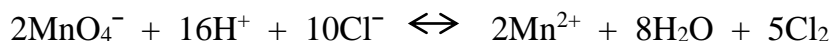
7. Перманганатниот (MnO_4^-) јон е јак оксиданс - во кисела средина



а во неутрална и алкална средина



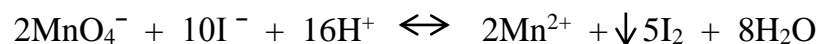
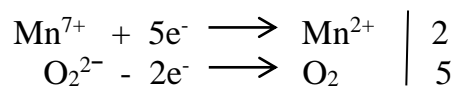
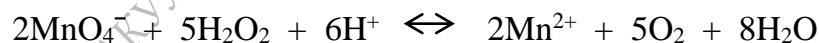
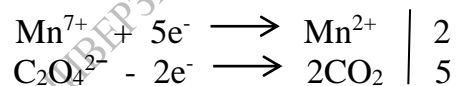
Во присуство на хлориди се одвива реакцијата



Ако на растворот кој содржи MnO_4^- јони, му додадеме железо (II) соли, во присуство на сулфурна киселина, бојата ќе се изгуби

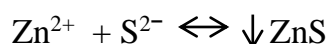


Перманганатот може да се обезбоди со оксалатен јон, H_2O_2 и I^- јони, во присуство на сулфурна киселина

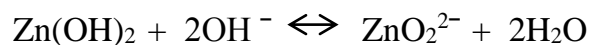
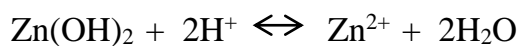
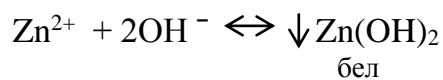


Реакции по воден пат за Zn^{2+} јони

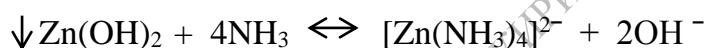
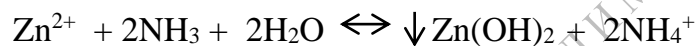
1. Сулфиден јон (CH_3CSNH_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) во амонијачна средина ($\text{pH} > 7$) со Zn^{2+} јонот таложи цинк (II) сулфид со бела боја



2. Алкалните хидроксиди постепено додавани таложат бел талог од $Zn(OH)_2$



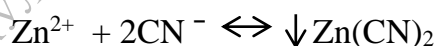
3. Амонијакот постепено додаван исто така таложува бел талог од $Zn(OH)_2$



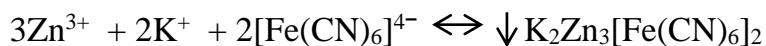
5. Натриум хидрогенфосфат таложува бел талог од $Zn_3(PO_4)_2$



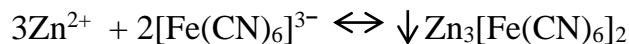
6. Со $KSCN$ дава бел талог



7. Калиум хексацијаноферат (II) со Zn^{2+} таложува бел талог од двоен калиум-цинк хексацијаноферат (II)

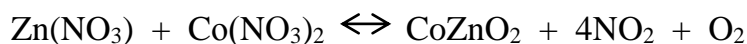


8. Калиум хексацијаноферат (III) таложува со цинкот талог со портокалово боја од $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$



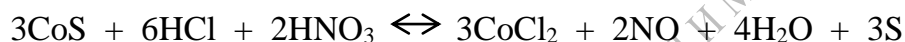
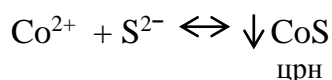
9. Реакција со дитизон, цинк дава внатрешно црвена комплексна сол со црвена боја.

Реакција по сув пат



Реакции по воден пат за Co^{2+} јони

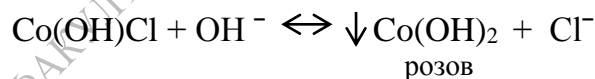
1. Сулфидни јони (CH_3CSNH_2 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) во амонијачна средина ($\text{pH} > 7$) со Co^{2+} јони таложат кобалт (II) сулфид со црна боја растворлив во царска вода и во смеса од HCl и H_2O_2



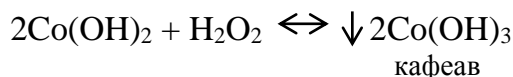
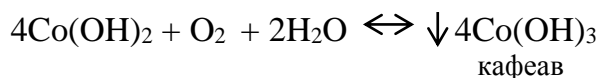
2. Алкалните хидроксида со Co^{2+} при постепено додавање таложат син талог од базична сол



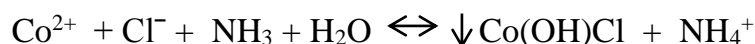
Со вишок на хидроксида, особено при загревање се преведува во кобалт (II) хидроксид, розов талог



При стоење на воздух, побрзо во присуство на оксиданси (Br_2 , H_2O_2), кобалт (II) хидроксид се преведува во кобалт (III) хидроксид поради што талогот станува кафеав



3. Амонијакот, NH_3 со Co^{2+} таложат сина базна сол, која се растворува во вишок од реагенсот, градејќи комплекс со жолто кафеава боја



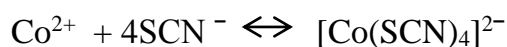
сина боја



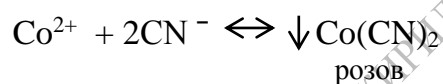
4. Алкални карбонати од раствори кои содржат Co^{2+} јони таложат црвенкаста базна сол со различен состав.

5. Натриум хидроген фосфат, таложат виолетов талог од $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

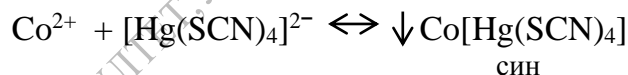
6. Со амониум тицијанат или калиум тиоцијанат (NH_4SCN , KSCN), кобалтовите јони формираат комплекс со сина боја



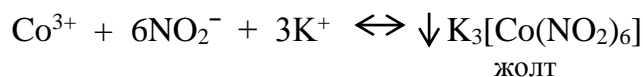
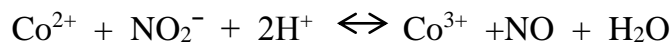
7. Калиум цијанид при постапно додавање гради талог со розова боја од Co(CN)_2 , растворлив во вишок од реагенсот



8. Со амониум тетратиоцијанатомеркурат (II), $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg(SCN)}_4]$, Co^{2+} , таложат син талог од кобалт тетратиоцијанатомеркурат (II)

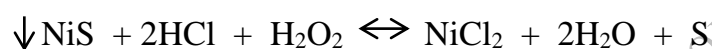
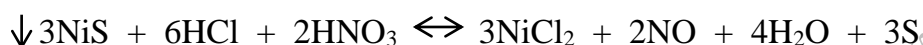
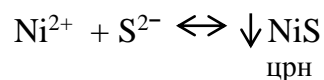


9. Калиум нитрит, KNO_2 во присуство на CH_3COOH со кобалт (II) солите таложат жолт кристален талог од комплексна сол, $\text{K}_3[\text{Co(NO}_2)_6]$ (калиум хексанитрокобалтат (III))

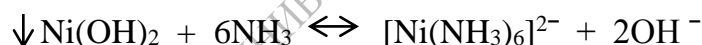
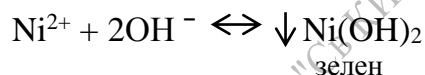


Реакции по воден пат за Ni²⁺ јони

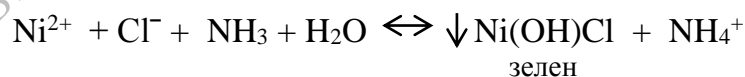
1. Сулфидни јони (CH₃CSNH₂ или (NH₄)₂S) во амонијачна средина (pH > 7) со Ni²⁺ јони таложат никел (II) сулфид со црна боја растворлив во царска вода и во смеса од HCl и H₂O₂



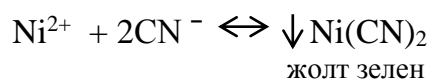
2. Алкалните хидроксида, NaOH и KOH со Ni²⁺ јони таложат зелен талог од никел (II) хидроксид кој не се раствора во вишок на реагенсот



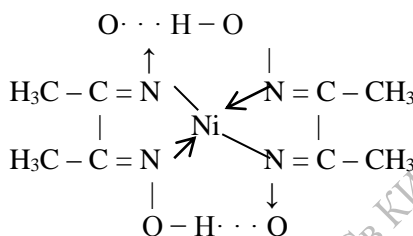
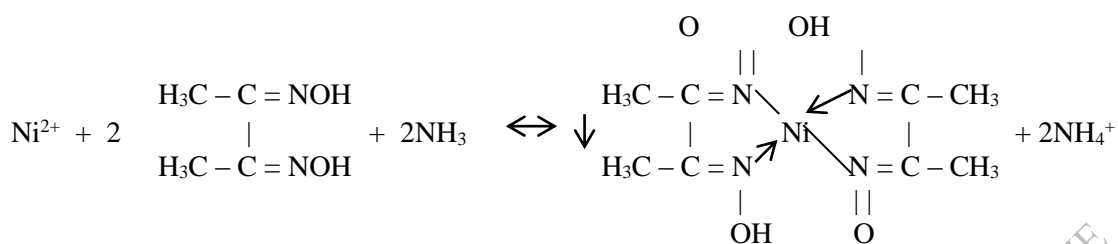
3. Амонијакот постепено додаван, таложува најпрво зелен талог од базна сол (NiOH)₂SO₄, која потоа се растворува во вишок од амонијак формираќи комплексна сол со сина боја



4. Калиум цијанид додаван во мали порции таложува жолто зелен никел цијанид растворлив во вишок на реагенсот



5. Диметилглиоксим (алкохолан раствор, реагенс на Чугаев), со Ni^{2+} јоните во средина од амонијак талози карактеристично црвен талог од комплексна сол.



ФАРМАЦЕВТСКИ ФАКУЛТЕТ, УНИВЕРЗИТЕТ "СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ", СКОПЈЕ

IV Аналитичка група

реагенс	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
CH ₃ CSNH ₂ pH > 7	↓MnS (месо боја) растворлив во HCl	↓ZnS (бел) растворлив во HCl	↓CoS (црн) не се раствора во HCl, растворлив во царска вода	↓NiS (црн) не се раствора во HCl, растворлив во царска вода
NaOH KOH	↓Mn(OH) ₂ (бел) нерастворлив во бази, а растворлив во киселини	↓Zn(OH) ₂ (бел) растворлив во вишок на реагенс и киселини	↓Co(OH)Cl (син) во вишок и загревање ↓Co(OH) ₂ розов	↓Ni(OH) ₂ (зелен) растворлив во NH ₃ и киселини
NH ₃	↓Mn(OH) ₂ (бел) во присуство на NH ₄ Cl не се добива талог	↓Zn(OH) ₂ (бел) во вишок на NH ₃ [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	↓Co(OH)Cl (син) во вишок на NH ₃ [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ розов	↓Ni(OH)Cl (син) во вишок на NH ₃ [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺
диметил глиоксим	-	-	-	↓ црвен
SCN ⁻	-	-	p – p сина боја [Co(SCN) ₄] ²⁻	-
[Hg(SCN) ₄] ₂ ⁻	-	-	↓Co[Hg(SCN) ₄] (син)	-
PbO ₂ + HNO ₃	p – p MnO ₄ ⁻	-	-	-

Системска анализа на катјоните од IV аналитичка група

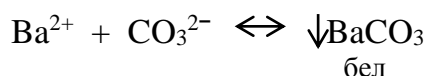
1 ml центрифугат + NH ₄ Cl + NH ₃ + CH ₃ CSNH ₂ до потполно таложење (1)		
<p>талог: ↓ NiS ↓ CoS ↓ MnS ↓ ZnS (2)</p> <p> црн црн розов бел</p> <p>+ 1ml 2 M HCl благо се загрева</p>	<p>центрифугат: (3)</p> <p>катјони од V и VI аналитичка група</p>	
<p>талог: ↓ NiS ↓ CoS (4)</p> <p> црн црн</p> <p>+ 0,5 ml 10 M HCl</p> <p>+ (3 – 4) капки 3 % H₂O₂</p> <p>Се загрева на водена бања додека се раствори талогот</p> <p>Растворот се загрева и понатака додека не се отстрани вишокот од H₂O₂</p> <p>p – p: Ni²⁺ Co²⁺</p> <p>Се дели на два дела:</p> <p>а) p-p + 10 M NH₃ + диметил глиоксим ↓ Ni – диметил глиоксим розово – црвен</p> <p>б) p-p + ZnSO₄ + (NH₄)₂[Hg(SCN)₄] ↓ Co[Hg(SCN)₄] син</p>	<p>центрифугат: Mn²⁺ Zn²⁺ (5)</p> <p>се загрева да се отстрани ↑ H₂S</p> <p>+ NaOH + H₂O₂</p>	
	<p>талог: (7)</p> <p>↓ H₂MnO₃ кафеав</p> <p>+ HNO₃ + PbO₂</p> <p>Се загрева Растворот над талогот е виолетово обоен (MnO₄⁻)</p>	<p>центрифугат: (6)</p> <p>ZnO₂⁻</p> <p>+ CH₃COOH + CH₃CSNH₂</p> <p>↓ ZnS бел</p> <p>Се раствора во 2 M HCl</p>

ПЕТТА АНАЛИТИЧКА ГРУПА

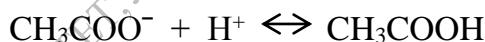
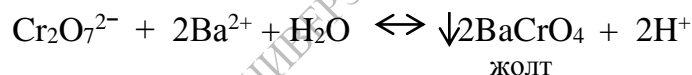
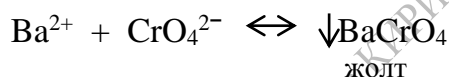
Во петтата аналитичка група спаѓаат катјоните Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} кои што во амонијачна средина со групниот реагенс амониум карбонат таложат карбонати кои се тешко растворливи.

Реакции по воден пат за Ba^{2+} јони

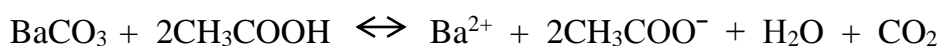
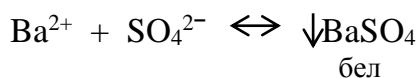
1. Амониум карбонат, реагенс за V аналитичка група а исто така и алкални карбонати таложат со Ba^{2+} јони бел кристален талог



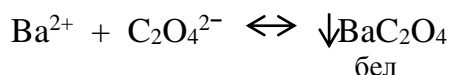
2. Калиум хромат таложува жолт кристален бариум хромат, растворлив во разредена HCl и разредена HNO₃



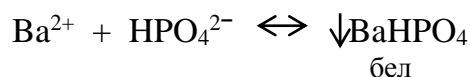
3. Сулфурната киселина и растворливите сулфати со Ba^{2+} таложат бел кристален талог



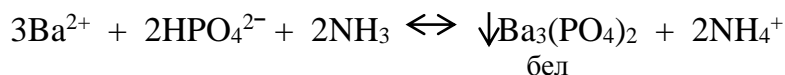
4. Амониум оксалат, $(NH_4)_2C_2O_4$ и други растворливи оксалати таложат бел кристален талог од бариум оксалат



5. Натриум хидроген фосфат, Na_2HPO_4 таложи бел талог од бариум хидроген фосфат



Во присуство на амонијак се добива бел талог од бариум фосфат

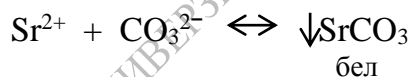


Реакција по сув пат

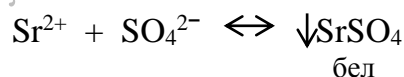
6. Испарливите соли на бариум како што се BaCl_2 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ го бојат безбојниот пламен жолто – зелено.

Реакции по воден пат за Sr^{2+} јони

1. Амониум карбонат таложи со Sr^{2+} јони бел кристален талог од стронциум карбонат

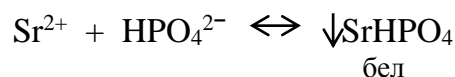


2. Сулфурната киселина и растворливите сулфати таложат бел кристален SrSO_4

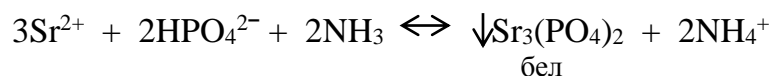


3. Со гупсна вода (заситен раствор од гипс, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), стронциумот таложи исто така бел талог од SrSO_4 .

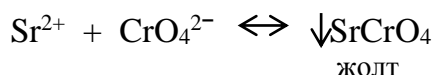
4. Натриум хидрогенфосфат Na_2HPO_4 , дава со стронциумот бел талог од стронциум хидрогенфосфат



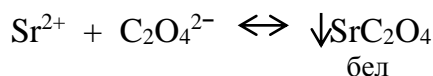
Во присуство на амонијак се добива бел талог од стронциум фосфат



5. Калиум хромат таложи во неутрална средина од концентрирани раствори на стронциум жолт талог од стронциум хромат



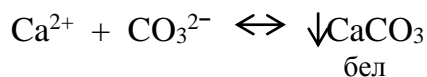
6. Амониум оксалат, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ таложи со стронциумот бел талог од SrC_2O_4



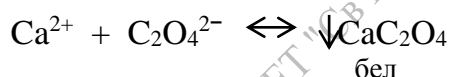
7. Испарливите соли на стронциумот го бојат безбојниот пламен до кармин црвена боја.

Реакции по воден пат за Ca^{2+} јони

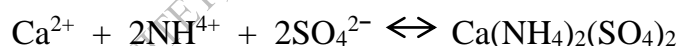
1. Амониум карбонат со Ca^{2+} јони дава бел талог



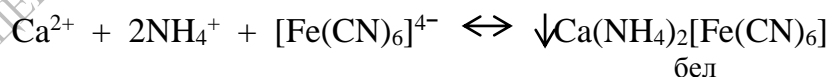
2. Амониум оксалат, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ со калциум таложи бел талог од CaC_2O_4



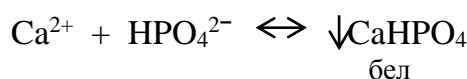
3. Растворливите сулфати не таложат калциум сулфат од разредени раствори на калциумови јони (разлика од бариум и стронциум) поради тоа $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, служи како реагенс за одделување на стронциум од калциум. Калциумот со $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ гради двојна сол



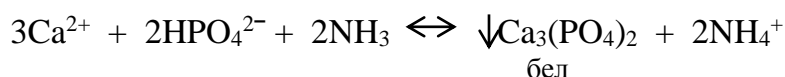
4. Калиум хексацијаноферат (II), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, со калциум таложи бел кристален талог од калциум амониум хексацијаноферат (II) при $\text{pH}=9$, односно во присуство на пуферски раствор (NH_3 и NH_4Cl)



5. Натриум хидроген фосфат Na_2HPO_4 , таложи бел талог од калциум хидроген фосфат



Во присуство на амонијак се добива бел талог од стронциум фосфат



6. Испарливите соли на калциумот го бојат пламенот со цигла црвена боја.

V Аналитичка група

реагенс	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
NH ₄ Cl + (NH ₄) ₂ CO ₃	↓BaCO ₃ (бел)	↓SrCO ₃ (бел)	↓CaCO ₃ (бел)
(NH ₄) ₂ SO ₄ заситен раствор	↓BaSO ₄ (бел) – центрифугирање	↓SrSO ₄ (бел) – центрифугирање	центрифугат – Ca(NH ₄) ₂ SO ₄ + C ₂ O ₄ ²⁻ → ↓CaC ₂ O ₄ (бел)
K ₂ Cr ₂ O ₇ , CH ₃ COONa	↓BaCrO ₄ (жолт) не се раствора во оцетна киселина	↓SrCrO ₄ (жолт) се раствора во оцетна киселина	-
гипсна вода	↓BaSO ₄ (бел)	↓SrSO ₄ (бел)	-
C ₂ O ₄ ²⁻	↓BaC ₂ O ₄ (бел)	↓SrC ₂ O ₄ (бел)	↓CaC ₂ O ₄ (бел)

Системска анализа на катјони од V аналитичка група

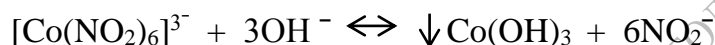
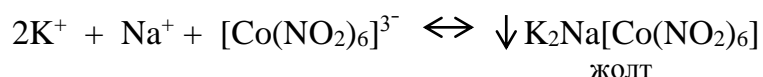
1ml центрифугат + NH ₄ Cl + NH ₃ (до базна реакција) + (NH ₄) ₂ CO ₃ до потполно таложење (1)		
талог:	<p>↓BaCO₃ бел</p> <p>↓SrCO₃ бел</p> <p>↓CaCO₃ (3) бел</p> <p>+ CH₃COOH (2 M)</p> <p>p – p: Ca²⁺ Sr²⁺ Ba²⁺</p> <p>+ CH₃COONa + K₂Cr₂O₇</p>	центрифугат: катјони од VI аналитичка група (2)
талог: ↓BaCrO ₄ жолт (5)	центрифугат: Sr ²⁺ Ca ²⁺ Се дели на два дела: p – p 1 и p – p 2 (4)	
	p – p 1 + гипсна вода (заситен раствор на CaSO ₄) Се загрева на воден абања. Ако се појави бел талог SrSO ₄ , продолжи по постапка I, а ако не се појави талог, продолжи по постапка II.	
	<p>Постапка I: p – p 2 + (NH₄)₂SO₄ Се загрева на водена бања</p>	<p>Постапка II: p – p 2 + (NH₄)₂C₂O₄ ↓CaC₂O₄ бел</p>
<p>талог: ↓SrSO₄ бел</p>	<p>центрифугат: Ca²⁺ + (NH₄)₂C₂O₄ ↓ CaC₂O₄ бел</p>	

ШЕСТА АНАЛИТИЧКА ГРУПА

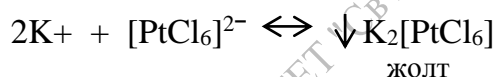
Во шестата аналитичка група на катјони спаѓаат K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} и NH_4^+ , за кои што нема групен реагенс.

Реакции по воден пат за K^+ јони

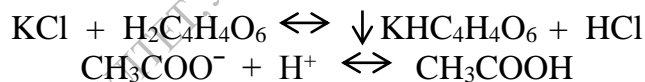
1. Натриум хексанитрокобалтат (III), $Na_3[Co(NO_2)_6]$ со раствори кои содржат калиумови јони таложи жолт талог



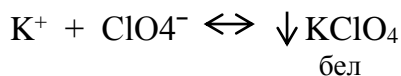
2. Хексахлороплатинато (IV) водородна киселина, $H_2[PtCl_6]$, со концентрирани раствори на калиумови соли таложи жолт кристален талог од калиум хексахлороплатинат (IV)



3. Винската киселина $H_2C_4H_4O_6$ во неутрална средина таложи бел кристален талог од калиум хидроген тартарат

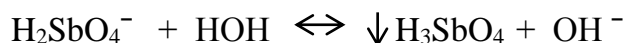
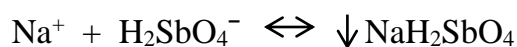


4. Перхлорна киселина $HClO_4$ со K^+ јони таложи бел талог од калиум перхлорат

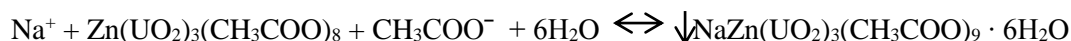


Реакции по воден пат за Na^+ јони

1. Калиум дихидроген антимоанат, KH_2SbO_4 , од немногу разредени раствори на натриумови јони таложи бел кристален талог од натриум дихидроген антимоанат. Средината мора да биде неутрална или слабо алкална при изведувањето на реакцијата

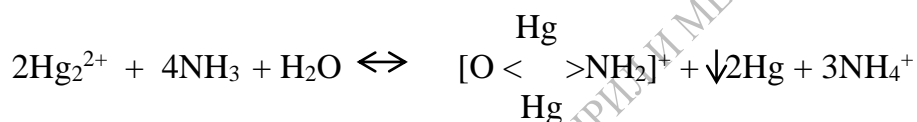


2. Цинк уранил ацетат со јони од натриумот таложат жолтеникав кристален талог во форма на октаедри или тетраедри кои претставуваат натриум цинк уранил ацетат

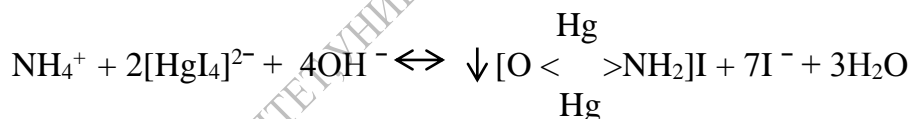


Реакции по воден пат за NH_4^+ јони

1. Алкалните хидроксида NaOH или KOH издвојуваат амонијак од амонијачните соли со загревање

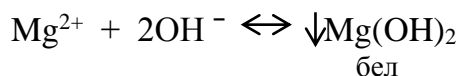


2. Nessler – овиот реагенс кој претставува раствор од $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ во KOH со раствори кои содржат амониум јони дава карактеристичен црвено – кафеав талог, кога концентрацијата на амонијакот е голема и жолто – кафеав талог или обојување кога концентрацијата е мала



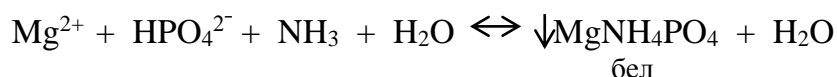
Реакции по воден пат за Mg^{2+} јони

1. Алкални бази а исто така и бариум или калциум хидроксид таложат бел волуминозен талог од магнезиум хидроксид

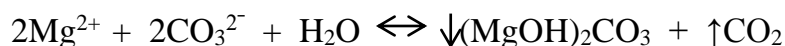


2. Раствор на амонијак со магнезиумови јони таложат бел волуминозен талог

3. Натриум хидроген фосфат со магнезиумови јони во присуство на NH_3 и NH_4Cl таложат бел кристален талог од магнезиум амониум фосфат во форма на звездици или хиксови (реакција за идентификација)



4. Растворливите карбонати со јони од магнезиумот таложат бел аморфен талог од базен магнезиум карбонат



бел



5. Дифенилкарбазид дава црвено – виолетова боја на растворот или црвено виолетова боја на талогот

6. Магнезон I – р – нитробензолазорезорцин и магнезон II – р – нитробензолазо- α -нафтол дава со Mg^{2+} јони во алкална средина син талог.

Реакции за Li^+ јони

1. Алкохолен раствор од некоја литиумова сол запален гори со кармин црвена боја.

2. Испарливите соли на литум го бојат оксидациониот дел на пламенот со кармин црвена боја.

VI Аналитичка група

реагенс	K^+	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Li^+
NaOH	-	-	$\uparrow\text{NH}_3$ + Nessler – ов реагенс	$\downarrow\text{Mg}(\text{OH})_2$	-
пламен обојување	виолетова боја	жолта боја	жолта боја	-	кармин црвена
NH_3 + Na_2HPO_4	-	-	-	$\downarrow\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ бел карактеристичен талог	$\downarrow\text{Li}_3\text{PO}_4$ бел

АНАЛИЗА НА АНЈОНИ

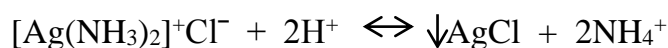
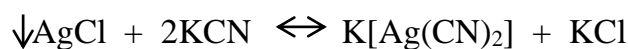
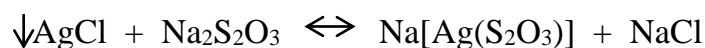
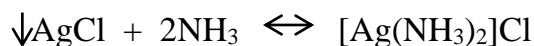
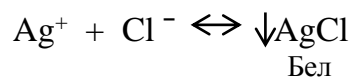
Бунзенова поделба на анјони

Група	Анјони	AgNO ₃	HNO ₃	BaCl ₂	HNO ₃
I гр.	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ , [Fe(CN) ₆] ³⁻	талож	не се раствора	не талож	-
II гр.	S ²⁻ , NO ₂ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	талож	се раствора	не талож	-
III гр.	CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , BO ₂ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , H ₄ C ₄ O ₆ ²⁻	талож	се раствора	талож	се раствора
IV гр.	PO ₄ ³⁻ , ASO ₄ ³⁻ , ASO ₃ ³⁻ , CrO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	талож (обоени)	се ратвора	талож	се раствора
V гр.	NO ₃ ⁻ , MnO ₄ ⁻	не талож	-	не талож	-
VI гр.	SO ₄ ²⁻ , F ⁻	не талож	-	талож	не се раствора

ПРВА ГРУПА НА АНЈОНИ

Карактеристични реакции на хлориден јон (Cl⁻)

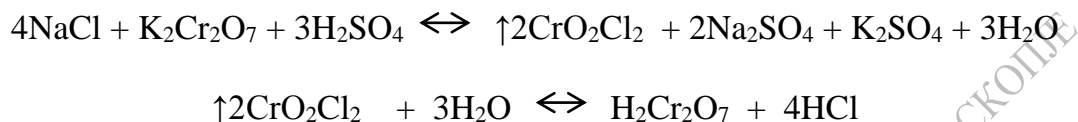
1. Сребро нитратот со хлороводородна киселина или растворливи раствори на хлориди дава бел талог од сребро хлорид, кој при стоење на светлина добиа виолетова боја.



2. Концентрирана сулфурна киселина ги разложува сите хлориди освен хлоридот на среброто и жива (I) при што се добива соодветен сулфат и гасовит хлороводород:



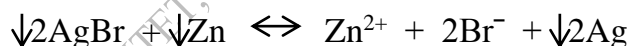
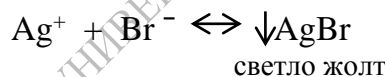
3. Калиум дихромат и концентрирана сулфурна киселина со суви хлориди при загревање, даваат хлорид на хроматна киселина кој се појавува како мрко црвени пареи (хромил хлорид)



4. Оксидациони средства во присуство на H_2SO_4 , ја оксидираат концентрираната HCl во хлор и вода

Карактеристични реакции на бромиден јон (Br^-)

1. Сребро нитратот со раствор кој содржи бромиди дава светло жолт талог од сребро бромид (AgBr)



2. Стандардниот оксидационен потенцијал на системот $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ ($E = +1,09 \text{ V}$), е понизок од оној на системот $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ ($E = +1,36 \text{ V}$), поради што бромидниот јон е појак редуктор од хлоридниот

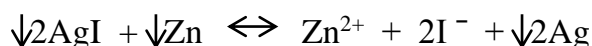
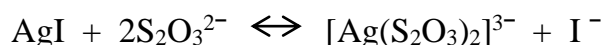
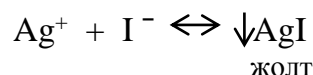


Оваа реакција се одвива во присуство на сулфурна киселина. Издвоениот бром го бои растворот со жолта или кафена боја, во зависност од концентрацијата на одделениот бром. Бромот се екстрахира во органски растворувач (CHCl_3 , CS_2 или некој друг). Ова е реакција за идентификација на бромиди која се изведува на следниот начин:

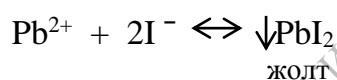
На 1 ml од испитуваниот раствор се додава 5 – 6 капки разредена H_2SO_4 и 5 – 6 капки CHCl_3 или некој друг растворувач, а потоа се додава 5 – 6 капки хлорна вода (хлорна вода претставува раствор на гасовит хлор и вода). Епруветата се промешува енергично при што хлороформскиот раствор ќе се обои со жолта или кафена боја од издвоениот бром.

Карактеристични реакции на јодиден јон (I⁻)

1. Сребро нитратот со раствор кој содржи јодидни јони таложи жолт талог од сребро бромид (AgI)



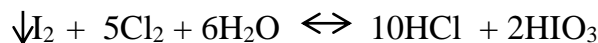
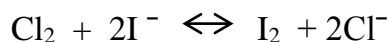
2. Олово (II) катјонот со раствор кој содржи јодиден анјон, таложи жолт талог од PbI₂



3. Концентрирана сулфурна киселина ги разложува сите јодиди на топло. При тоа ослободениот јодоводород реагира со сулфурната киселина и ја редуцира до сулфур (IV) оксид (SO₂), а самиот се оксидира до елементарен јон



4. Поради понискиот стандарден потенцијал на системот I₂/2I⁻ ($E = +0,54 \text{ V}$), од оној на системот Cl₂/2Cl⁻ ($E = +1,36 \text{ V}$), хлорната вода го оксидира јодидниот јон до елементарен јод, а вишок од реагенсот до безбојна јодна киселина



Реакцијата се изведува во присуство на сулфурна киселина и органски растворувач, кој се обојува виолетово од издвоениот елементарен јод. Со вишок од хлорна вода, издвоениот јод се оксидира во јодат при што се губи виолетовата боја на органскиот растворувач, а се појавува жолто - кафено обојување доколку е присутен бромидниот анјон. Ова е реакција за идентификација на јодиди и со оваа реакција се докажуваат јодиди и бромиди кога се заедно.

Реакцијата се изведува на следниот начин:

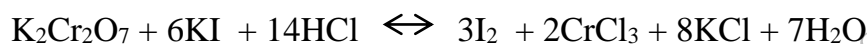
На 1 ml од анјонската проба се додава 3 – 4 капки разредена сулфурна киселина, 5 – 6 капки органски растворувач (хлороформ, јаглен дисулфид) и 1 ml хлорна вода. Епруветата се промешува енергично при што органскиот растворувач се обојува со виолетова боја доколку е присутен јодидниот анјон. Потоа се додава вишок од хлорна вода, епруветата енергично се протресува се додека не се изгуби виолетовата боја,

односно додека се појави жолто – кафена боја од издвоениот бром доколку е присутен бромидниот анјон.

5. Во присуство на сулфурна, хлороводородна па и азотна киселина, нитритниот јон го оксидира јодидниот анјон до елементарен јод



6. Калиум дихромат, во кисела средина квантитативно го оксидира јодидниот јон во елементарен јод



Докажување на хлориди покрај бромиди и јодиди

На 1 ml од анјонската проба се додава AgNO_3 , до потполно таложење на хлориди, бромиди и јодиди. Се центрифугира и се одделува талогот од растворот со декантирање. На талогот се додава 1 ml 12 % раствор од $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, во кој се раствора само AgCl , а не и трагови на AgBr во колку се примени раствор на NH_3 , се протресува енергично епруветата и се центрифугира. Во талогот се наоѓаат AgBr и AgI , а во растворот се наоѓа хлоридот во форма на комплексен анјон. На овој раствор се додава 5–6 капки 2 M HNO_3 . Појавата на бел талог или бело заматување е доказ за присуство на хлоридниот анјон.

Бромидите и јодидите се докажуваат, кога на нов дел од анјонската проба се изведе реакцијата со хлорна вода.

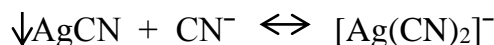
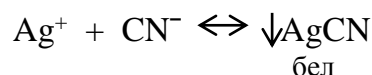
Карактеристични реакции за цијаниден јон (CN^-)

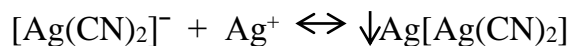
1. Разредени киселини ги разложуваат на ладно сите цијаниди растворливи во вода при што се ослободува HCN , гас.

2. Концентрирана сулфирна киселина ги разложува нерастворените цијаниди и цијанидните комплекси

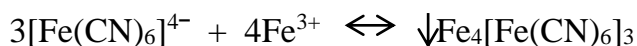
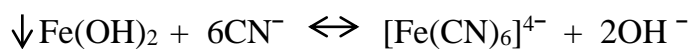
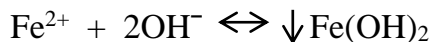


3. Со сребро нитрат додаден во вишок, таложува бел сребро цијанид

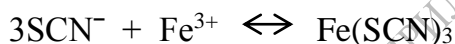




4. Добивање на берлинско плаво.

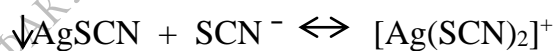
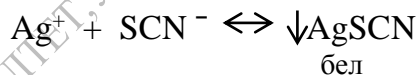


5. Преведување на CN^- во SCN^-

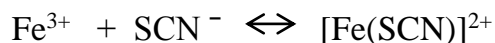


Карактеристични реакции за тиоцијанатен јон (SCN^-)

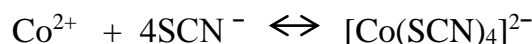
1. Сребро нитратот со тиоцијанатни јони дава бел талог од AgSCN



2. Железо (III) јоните со SCN^- јоните даваат раствор со црвена боја



3. Кобалт (II) јони во неутрална или слабо кисела средина, со концентриран раствор на SCN^- јони градат комплекс растворлив во вода со сина боја



4. Оксиданси и редуктори дејствуваат на SCN^- јони при што истите се разоруваат

а) Азотна киселина

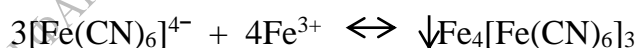


б) Метали (Al, Zn, Mg) во кисела средина ги разоруваат SCN^- јоните

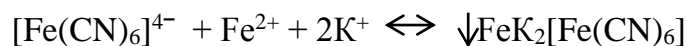


Карактеристични реакции на хексацијаноферат (II) ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)

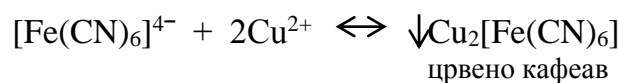
1. Железо (III) јони градат во неутрални или кисели раствори талог познат како берлинско плаво



2. Железо (II) јонот во неутрална или кисела средина во потполно одсуство на воздух таложат бел талог

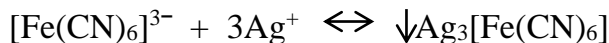


3. Бакар (II) јони, при $\text{pH} < 7$, со $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ гради црвено кафеав талог



Карактеристични реакции на хексацијаноферат (III) ([Fe(CN)₆]³⁻)

1. Сребро (I) јони градат талог со портокалова боја



2. Железо (II) јони даваат Турнбулово плаво.

3. Железо (III) јони не даваат талог.

ВТОРА ГРУПА НА АНЈОНИ

Карактеристични реакции на ацетатниот јон (CH₃COO⁻)

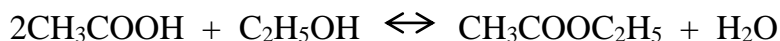
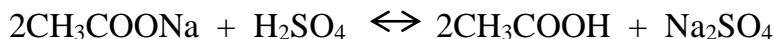
1. Ако на растворот кој содржи ацетати се додаде разредена сулфурна киселина ќе се осети мирис на оцетна киселина



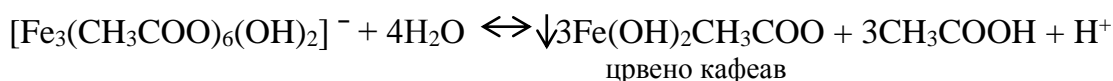
2. Ако цврст ацетат се протрие со четири пати поголемо количество од KHSO₄, во порцелански аван, ќе се ослободи исто така оцетна киселина, што се познава по ослободениот мирис



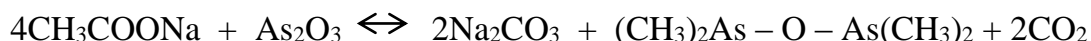
3. Концентрирана сулфурна киселина и етанол при загревање ја претвораат оцетната киселина во етил естер на оцетна киселина со пријатен мирис на овошје.



4. Железо (III) хлорид, FeCl₃, со ацетатите гради црвено – кафеав комплекс

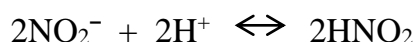


5. Арсен (III) оксид, загреван со сув и цврст алкален ацетат дава многу отровен гас, какодил оксид со мирис на лук

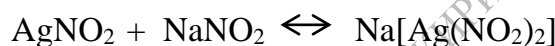
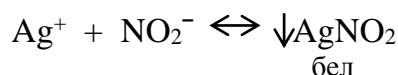


Карактеристични реакции на нитритниот анјон (NO_2^-)

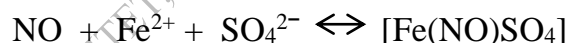
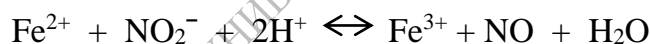
1. При закиселување, нитритите се распаѓаат со одделување на кафеав гас од NO_2



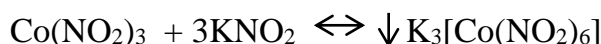
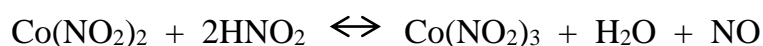
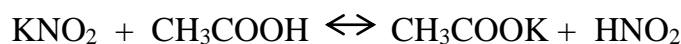
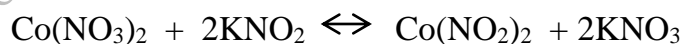
2. Сребро нитратот со NO_2^- јони гради бел кристален талог од сребро нитрит



3. Железо (II) солите, во слабо кисел раствор, ги редуцираат нитритите до азот моноксид кој со вишок од солта гради интензивно кафеаво обоено адиционо соединение.



4. Кобалт нитратот со алкални нитрити во присуство на оцетна киселина и K^+ јони гради жолт кристалест талог $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$



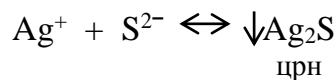
5. Дифениламин со NO_2^- јони во присуство на концентрирана H_2SO_4 дава сино обојување.

6. Смеса од Сулфанилова киселина ($\text{H}[\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$) и α - нафтиламин ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$) со NO_2^- јони даваат црвена боја на растворот

7. Реакција со антипирин ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{HON}_2(\text{CH}_3)_2$)

Карактеристични реакции на сулфиден јон (S²⁻)

1. Сребро нитрат со сулфиден јон таложи црн талог под Ag₂S



2. Разредена сулфурна киселина и концентрирана хлороводородна киселина ги разложуваат сулфидите со ослободување на H₂S гас



3. Реакција на сулфидниот јон со натриум нитропрусид Na₂[Fe(CN)₅NO], во алкална средина се добива карактеристично црвено виолетово обојување од фомираниот комплекс, Na₄⁺[Fe(CN)₅NOS]⁴⁻

4. Кадмиум катјон во слабо кисела и неутрална средина со сулфидниот јон, таложи жолт талог од CdS

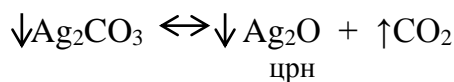


ТРЕТА ГРУПА НА АНЈОНИ

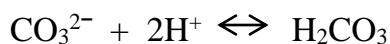
Карактеристични реакции на карбонатниот јон (CO₃²⁻)

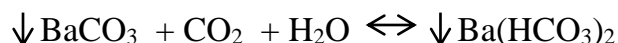
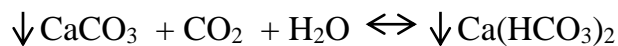
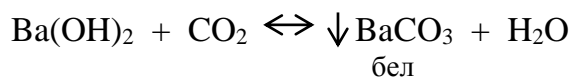
1. Со бариум хлорид, карбонатниот јон таложи бел талог од BaCO₃, растворлив во минерални киселини, па дури и во оцетна киселина, при што се ослободува CO₂

2. Со сребро нитрат дава бел талог од сребро карбонат кој со HCl поминува во AgCl. При вриење овој талог поцрнува.



3. Кога на некој карбонат се дејствува со некоја со некоја киселина се одделуваат меурчиња од CO₂, што се манифестира со шуштење и издвојување на меурчиња



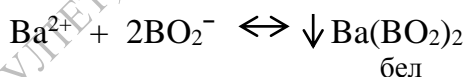


Карактеристични реакции на боратен јон (BO_3^{3-})

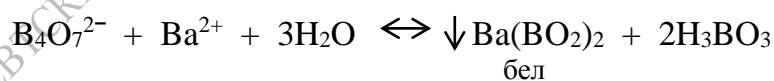
1. Натриумтетраборат (боракс) во воден раствор хидролизира



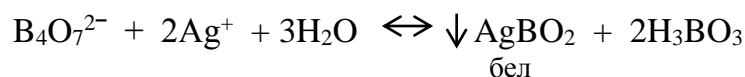
2. Бариум хлорид во алкална средина со раствор на $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ дава бел талог од бариум мета борат, $\text{Ba(BO}_2)_2$



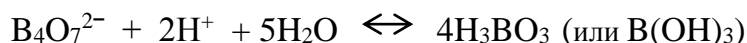
вкупна реакција



3. Сребро нитратот со раствор кој содржи борати (тетраборати), таложува бел талог од AgBO_2



4. Реакција на пламен

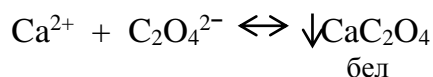


5. Хинализарин ($C_{14}H_4O_2(OH)_4$), растворен во концентрирана H_2SO_4 со VO_3^{3-} јони дава сина боја. Се добива внатрешна комплексна сол на борната киселина со хинализарионот

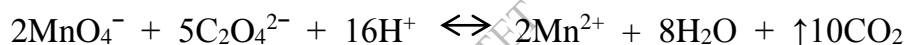


Карактеристични реакции на оксалатен јон ($C_2O_4^{2-}$)

1. Со бариум хлорид, оксалатниот јон таложи бел талог од BaC_2O_4
2. Со сребро нитрат, оксалатниот јон таложи бел талог од $Ag_2C_2O_4$
3. Со калциум хлорид оксалатниот јон таложи бел талог од калциум оксалат



4. Оксалатниот јон покажува јаки редукциони својства. Со пермангатниот јон во сулфурна кисела средин, оксалатниот јон се оксидира во CO_2 , а пермангатниот јон се редуцира до Mn^{2+}

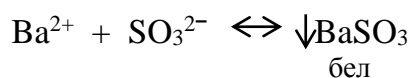


5. Со концентрирана сулфурна киселина и при загревање на оксалната киселина се разложува



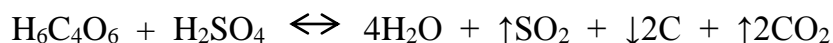
Карактеристични реакции на сулфитен јон (SO_3^{2-})

1. Бариум хлорид со сулфитниот анјон таложи бел талог од $BaSO_3$

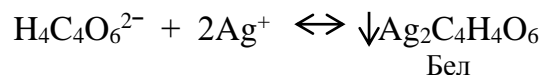


Карактеристични реакции за тартаратен јон ($H_4C_4O_6^{2-}$)

1. Концентрирана сулфурна киселина ја јагленисува винската киселина



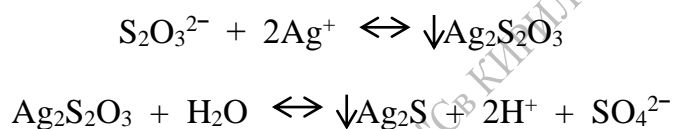
2. Со сребро нитрат тартаратниот анјон во неутрални раствори таложи бел кристален талог од сребро (I) тартарат



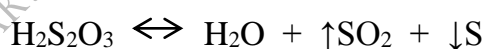
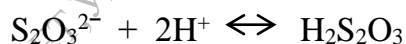
Карактеристични реакции на тиосулфатен јон ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

1. Бариум хлорид со анјонот на тиосулфурната киселина дава бел талог од бариум тиосулфат

2. Сребро нитрат со тиосулфатите дава бел талог од сребро (I) тиосулфат кој многу брзо се преведува во жолто кафеав и на крај во црн талог од сребро (I) сулфид



3. Тиосулфурната киселина може да биде ослободена од нејзините соли, со закиселување на растворот со било која минерална киселина

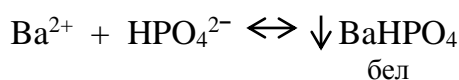


4. Тиосулфатите обезбојуваат јоден раствор со формирање на тетратионати (соли на тетратионската киселина, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$)

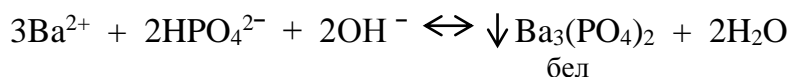


Карактеристични реакции на фосфатен јон (PO_4^{3-})

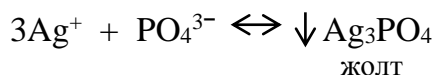
1. Бариум хлорид со раствор од Na_2HPO_4 , таложи бел талог од BaHPO_4



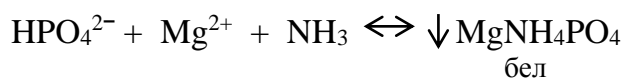
Во присуство на амонијак се таложи терциерен бариум фосфат



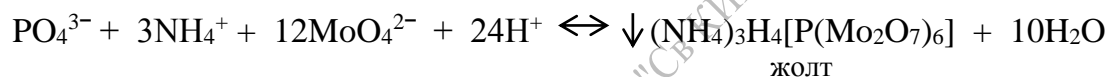
2. Со сребро нитратот, фосфатниот јон таложи жолт талог



3. Со магнезиумова микстура ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$), фосфатениот јон таложи бел кристален талог од MgNH_4PO_4

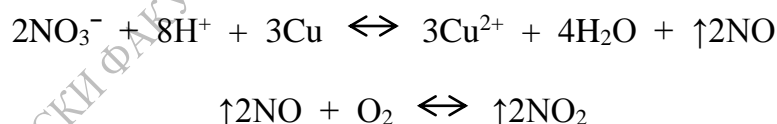


4. Амониум молибдатен раствор во присуство на концентрирана азотна киселина со фосфатниот јон дава жолт кристален талог

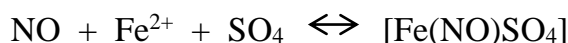
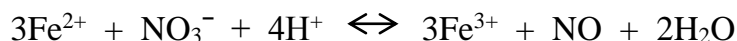


Карактеристични реакции на нитратен јон (NO_3^-)

1. Ако раствор кој содржи нитрати се закисели со концентрирана сулфатна киселина и се капне на праче бакар ќе се забележи одделување на кафеаво обоен гас (NO_2).



2. Нитратниот анјон со FeSO_4 во присуство на концентрирана сулфурна киселина дава кафено обоен прстен од $[\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4]$, железо (II) нитрозил сулфат.

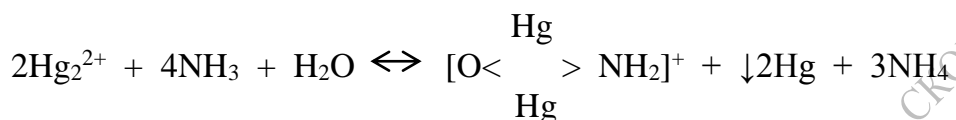
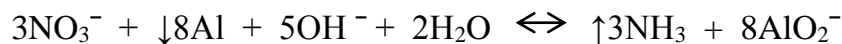


Реакцијата се изведува на следниот начин:

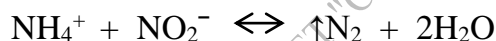
На 0,5 ml раствор кој содржи нитрати се додава кристален FeSO_4 , во вишок, се протресува епруветата за да се раствори дел од железо (II) сулфатот, а еден дел да остане нерастворен. Потоа епруветата се поставува во коса положба и по ѕидовите се додава концентрирана сулфурна киселина се додека да се добијат два слоја. Меѓу двата слоја се појавува мрк (кафен) прстен, што е доказ за присуството на нитратниот јон.

Ова е реакција за идентификација на нитратниот јон, во отсуство на јодида, бромиди (кои го даваат истиот прстен), CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-} . Оваа реакција ја дава и нитритниот анјон, само се разредена сулфурна киселина, па дури и со оцетна киселина.

3. Редукција на нитратите може да оди и до амонијак

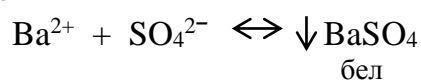


4. Антипирин ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{HON}_2(\text{CH}_3)_2$). Кон две капки од раствор во кој се бара NO_3^- јони се додава капка 5% воден раствор на антипирин и 3 капки концентрирана H_2SO_4 . При внимателно мешање на растворот со тенко стаклено штипче се појавува црвено обојување. При разредување со вода се добива кармин црвено обојување. Реакцијата ја даваат и NO_2^- јони. Одстранувањето на NO_2^- јони може да се оствари со помош на загревање на растворот во кој има NO_2^- јони со цврест NH_4Cl .



Карактеристични реакции на сулфатен јон (SO_4^{2-})

1. Бариум хлоридот со раствор кој содржи сулфатен анјон, таложи бел кристален талог од BaSO_4



КВАНТИТАТИВНА ХЕМИСКА АНАЛИЗА

ВОЛУМЕТРИСКИ МЕТОДИ

Важни поими

Титриметриски методи се група аналитички постапки што се засноваат на определување на количеството реагенс со позната јачина што е потребно за потполна реакција со аналитот. Титриметријата вклучува три групи методи:

- волуметриска титриметрија
- гравиметриска титриметрија
- кулометриска титриметрија

Волуметриска титриметрија вклучува постапки во кои се определува *волуменот* на растворот со позната концентрација што е потребен за потполна реакција со аналитот.

Стандарден раствор (или стандарден титрант) е реагенс со позната концентрација што се користи за изведување на титриметриската анализа.

Титрација е постапка на споро додавање стандарден раствор во раствор на аналитот се додека не заврши реакцијата. Стандардниот раствор се додава од бирета или друг волуметриски сад за точно одмерување волумен.

Еквивалентна точка на титрацијата е точка во која количеството додаден стандарден титрант е хемиски еквивалентно на количеството аналит во примерокот. Таа се карактеризира со големи промени на релативните концентрации на стандардниот раствор и на растворот на аналитот. Еквивалентната точка е теоретска точка и не може да се определи експериментално. Положбата на еквивалентната точка може да се процени со забележување на некоја физичка промена што е поврзана со условите на еквиваленција. Оваа промена се вика **завршна точка** на титрацијата. Разликата во волумен или маса помеѓу еквивалентната и завршната точка е **грешка на титрацијата**.

Во растворот на аналитот често се додаваат **индикатори** со цел да се добие забележлива физичка промена (завршна точка) во еквивалентната точка или во близина на еквивалентната точка. Индикаторите се супстанции што се менуваат на забележлив начин поради големата промена на релативните концентрации на аналитот и на стандардниот раствор во еквивалентната точка. Некои од типичните промени на индикаторите се појавување или исчезнување на боја, промена на боја, појавување или исчезнување на заматување.

Примарен стандард е супстанција со висока чистота што служи како референтен материјал во сите волуметриски титриметриски методи.

Бројот на примарните стандарди е ограничен со оглед на фактот што тие мора да задоволуваат определени барања - висока чистота, отсуство на хидратна вода, достапност, добра растворливост во титрацискиот медиум, голема моларна маса. Тоа е причината што во хемиските анализи наместо примарни стандарди често се користат секундарни стандарди.

Секундарен стандард е супстанција со помала чистота што мора да биде утврдена со внимателна анализа.

Примарните и секундарните стандарди се користат за подготвување стандардни раствори.

Точноста на волуметриската постапка зависи од точноста со која е определена концентрацијата на стандардниот раствор. За определување на концентрацијата на стандардните раствори се користат две основни методи - директен метод и метод со стандардизација.

При **директниот метод** внимателно и точно одвагано количество примарен стандард се раствора во пропишаниот растворувач и се разредува до точно определен волумен во волуметриски сад.

При **стандардизација** стандардниот раствор на кој му се определува точната концентрација се користи за титрација на:

- ✓ одвагано количество примарен стандард
- ✓ одвагано количество секундарен стандард
- ✓ одмерен волумен на друг стандарден раствор

Концентрацијата на стандардните раствори воглавно се искажува како моларност, *c*.

Моларност е број на молекули на реагенсот во еден литар раствор.

Кривата на титрација прикажува некоја концентрациска променлива како функција од волуменот на стандардниот раствор и се добива кога на апсцисата од координатен систем се нанесува додадениот волумен на стандардниот раствор, а на ординатата некоја функција (на пример, рН, рМ, рAg, електроден потенцијал) од соодветната концентрација на аналитот или стандардниот раствор.

При изведување на крива на титрација се применуваат најмалку четири различни пристапи во пресметките, што одговараат на следните подрачја на титрација:

- почеток на титрација (стандарден раствор не е додаден)
- пред еквивалентна точка
- еквивалентна точка
- по еквивалентна точка

Хемиски реакции и соодветни волуметриски и титриметриски методи

Во аналитичката хемија се користат следните реакции врз основа на кои се воспоставени волуметриски титриметриски методи за квантитативно определување на определен аналит што влегува во соодветниот тип реакција:

- реакции помеѓу киселини и бази - **киселинско базни** титрации
- реакции на формирање талог - **таложни** титрации
- реакции на формирање комплексни соединенија - **комплексометриски** титрации
- оксидациско-редукциски реакции - **оксидациско-редукциски** (редокс) титрации

Хемиска рамнотежа

Хемиска рамнотежа е состојба во хемиската реакција при која брзините на главната и на повратната реакција се еднакви, а односот на концентрациите на реактантите и продуктите е константен.

Влијанието на концентрацијата на положбата на хемиската рамнотежа вообичаено квантитативно се искажува со константата на рамнотежа на соодветната реакција. Константите на рамнотежа имаат големо практично значење затоа што овозможуваат предвидување на смерот и потполноста на хемиската реакција.

Во следната табела се прикажани најчестите рамнотежи и соодветните константи на рамнотежа што се користат во аналитичката хемија.

Табела. Рамнотежи и константи на рамнотежа важни во аналитичка хемија

Тип на рамнотежа	Име и симбол на константата на рамнотежа	Типичен пример	Израз за константа на рамнотежа
Дисоцијација на вода	Јонски производ на вода K_w	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
Рамнотежа во хетероген систем	Производ на растворливост K_{sp}	$\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$
Дисоцијација на слаби киселини или бази	Константа на дисоцијација K_a, K_b	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$
Формирање на комплексен јон	Константа на формирање β_n	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4}$
Рамнотежа на реакција на оксидо-редукција	K_{redoks}	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$K_{redoks} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$
Рамнотежа на распределба помеѓу растворувачи што не се мешаат	K_d	$\text{I}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{org})$	$K_d = \frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}}$

КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ ТИТРАЦИИ

Теоретски основи

Според теоријата на Bronsted и Lowry, **киселините** се протон донори, а **базите** се протон акцептори.

Кога некоја киселина ќе даде протон, настанува коњугирана база. Киселината и нејзината коњугирана база формираат коњугиран киселинско/базен пар. Кога некоја база ќе прими протон, настанува коњугирана киселина. Овие две реакции даваат киселинско/базна реакција.

Киселините и базите може да бидат јаки и слаби, што зависи од потполноста на нивната реакција со растворувачот во кој се растворени. Ако реакцијата со растворувачот е доволно потполна за да во воден раствор не останат недисоцирани молекули, киселината (или базата) е **јака**. Ако реакцијата со растворувачот е непотполна, во водениот раствор има определено количество недисоцирана киселина и определено количество нејзина коњугирана база, а киселината (или базата) е **слаба**.

Константа на рамнотежа што ја опишува дисоцијацијата на киселината или на базата се вика **константа на дисоцијација** на киселина, K_a или константа на дисоцијација на базата, K_b . Константата на дисоцијација на водата се вика јонски производ на водата, K_w .

Во киселинско-базните титрации како **аналит** може да се појави јака киселина (или јака база) и слаба киселина (или слаба база) или супстанции што со хемиска обработка може да се преведат во киселина или база.

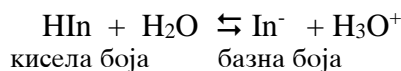
Во киселинско-базните титрации како **стандарден раствор** секогаш се употребува раствор на јака киселина (најчесто HCl , H_2SO_4 , $HClO_4$) и јака база ($NaOH$, KOH) затоа што тие реагираат потполно со анализот.

Стандардните раствори на киселини најчесто се подготвуваат од концентрирани раствори на соодветната киселина со разредување со растворувач вода до бараната концентрација. Точната концентрација (или определувањето на факторот на корекција) се изведува со **стандардизација** на подготвениот раствор. Според Европската фармакопеја, Ph. Eur., стандардниот раствор на киселина (HCl , H_2SO_4) се стандардизира со титрација на точно одвагано количество натриум карбонат (Na_2CO_3) со чистота на примарен стандард, а стандардниот раствор на база ($NaOH$, KOH) со титрација на стандарден раствор на HCl . Стандардизацијата на стандардните раствори на база може да се направи и со титрација на точно одвагано количество калиум хидроген фталат ($KHC_8H_4O_6$) со чистота на примарен стандард.

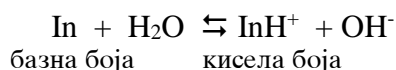
Киселинско-базен **индикатор** е слаба органска киселина или слаба органска база чија недисоцирана форма се разликува по боја од неговата коњугирана база или неговата коњугирана киселина. Промената на боја се должи на внатрешните структурни промени што настануваат при

дисоцијацијата на индикаторот и може да се прикаже со следните рамнотежи:

- кисел индикатор



- базен индикатор



Киселинско-базен индикатор ја менува бојата во рН опсег од ± 1 рН единица од неговата pK_a вредност.

$$pH = pK_a \pm 1$$

Табела. Некои поважни киселинско-базни индикатори

Индикатор	Интервал на промена (рН)	Кисел облик	Базен облик
Тимолплаво (1)	1,2 - 2,8	црвен	жолт
Метилжолто (2)	8,0 - 9,6	жолт	плав
Метилоранж (2)	2,4 - 4,0	црвен	жолт
Бромкрезолзелено (1)	3,1 - 4,4	црвен	жолт
Метилцрвено (2)	3,8 - 5,4	жолт	плав
Бромкрезолпурп. ((1)	4,2 - 6,2	црвен	жолт
Бромтимолплаво (1)	5,2 - 6,8	жолт	пурпурен
Фенол црвено (1)	6,2 - 7,6	жолт	плав
Крезолпурпурно ((1)	6,8 - 8,4	жолт	црвен
Фенолфталеин (1)	7,6 - 9,2	жолт	пурпурен
Тимолфталеин (1)	8,3 - 10,0	безбоен	црвен
Ализарин жолто (2)	9,3 - 10,5	безбоен	плав
	10 - 12,0	безбоен	жолт

1 – кисел индикатор; 2 – базен индикатор

При киселинско-базна титрација податоците за **кривата на титрација** се добиваат со следење (пресметување) на промената на киселоста на титрираниот раствор, односно промената на концентрацијата на H_3O^+ јонот. Кривата на титрација се конструира кога на апсцисата се нанесува додадениот волумен на стандарден раствор, а на ординатата соодветната рН вредност на титрираниот раствор. рН вредноста се пресметува со примена на соодветните хемиски рамнотежи на реакцијата на титрација, вклучувајќи ги податоците од титрацијата.

Во зависност од карактеристиките (јачината) на анализот, можни се следните случаи:

- титрација на јака киселина со јака база (или јака база со јака киселина)
 - еквивалентната точка се наоѓа во неутрална средина
- титрација на јака база со јака киселина
 - еквивалентната точка се наоѓа во неутрална средина
- титрација на слаба киселина со јака база
 - еквивалентната точка се наоѓа во базна средина
- титрација на слаба база со јака киселина
 - еквивалентната точка се наоѓа во кисела средина

Титрација во неводена средина (неводена титрација)

Титрација во неводена средина (неводена титрација) се применува за определување на:

- органски киселини и органски бази со голема моларна маса што имаат ограничена растворливост во вода
- соединенија што се толку слаби киселини и бази (K_a или $K_b < 10^{-8}$) што не даваат доволно остра завршна точка на титрација

Фактот што јачината на киселината или на базата е определена со тенденцијата на растворувачот во кој таа е растворена да прима или отпушта протон, овозможува да се зголеми јачината на киселината или на базата со примена на растворувач различен од водата (неводен растворувач). За зголемување на базните својства се користи кисел растворувач, а за зголемување на киселите својства се користи базен растворувач.

Титрацијата на **бази (аналит)** во неводена средина најчесто се изведува со примена на ледена оцетна киселина како растворувач. Како **стандарден раствор** се користи перхлорна киселина. Според Европската фармакопеја (Ph. Eur.) **стандардизација** на перхлорната киселина се врши со титрација на точно одвагано количество калиум хидроген фталат ($KHC_8H_4O_6$) со чистота на примарен стандард, растворен во оцетна киселина, со индикатор кристалвиолет растворен во оцетна киселина.

Титрацијата на **киселини (аналит)** во неводена средина најчесто се изведува со примена на безводен метанол, етилендиамин, диметилформаид, пиридин или комбинација како растворувачи. Како **стандардни раствори** се користат литиум метоксид, натриум метоксид и тетрабутиламониум хидроксид. Според Европската фармакопеја (Ph. Eur.) **стандардизација** на наведените волуметриските раствори се врши со титрација на диметилформаид, со индикатор тимолсино растворен во безводен метанол.

За детектирање на завршната точка може да се користат индикатори (*на пример, кристалвиолеј*), но за поголема точност на определувањето се препорачува потенциометриско определување (Ph. Eur.).

Практичен дел

АЦИДИМЕТРИЈА

Подготвување на стандарден раствор на HCl

Подготвување на раствор од HCl со концентрација 0,1M

Ацидиметрија е волуметриска метода за определување на содржината на базни супстанции со помош на титрација со стандарден раствор (раствор со точно позната концентрација) на јака киселина. За оваа цел најчесто се користи 0,1 M раствор на HCl. Овој раствор се подготвува со разредување на определен волумен од концентриран раствор на HCl, при што се добива раствор на HCl со приближна концентрација од 0,1 M и потоа се стандардизира, односно се определува точната концентрација со примарен стандард. Како примарни стандардни супстанции за стандардизација на растворот од HCl, најчесто се употребуваат Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Последица:

$$\omega = \frac{V_2 \times c_2 \times M}{V_1 \times \rho} ; V_1 = \frac{V_2 \times c_2 \times M}{\omega \times \rho}$$

$$V_1 = \frac{1L \times 0,1M \times 36,45 \text{ g/mol}}{0,37 \times 1,18 \text{ g/ml}} = 8,35 \text{ ml}$$

V_1 – волумен на концентрирана HCl потребен за подготовка

V_2 – волумен на 0,1M HCl кој треба да се подготви

c_2 – бараната концентрација на HCl (во овој случај 0,1M)

ω - масен удел на HCl

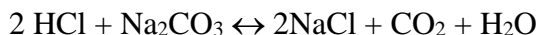
ρ - густина

За да се подготви 1 L раствор на HCl со концентрација 0,1 M, потребно е да се земе 8,35 ml од раствор на концентрирана HCl со масен удел 37% и густина 1,18 g/ml.

Со помош на мензура се одмерува приближно 8,4 ml концентрирана HCl, се префрла во волуметриска тиквичка од 1 L и се дополнува со дестилирана вода до ознаката, односно се додека долниот дел од менискусот не ја допре кружната линија (градуираната ознака) која треба да се гледа како една линија (гледана во висина на очите). На овој начин е подготвен раствор на HCl со приближна концентрација од 0,1 M. Се чува во стаклено реакенс шише со стаклен затворац. Точната концентрација на растворот се определува со примарен стандарден раствор на Na_2CO_3 .

Подготовка на раствор од Na_2CO_3 со концентрација 0,05M

Реакцијата која се одвива помеѓу HCl и Na_2CO_3 е следна:



За да титријата се изведува со приближно исти волумени од двата раствори, концентрацијата на Na_2CO_3 треба да биде 0,05 M.

Пресметај како е добиена оваа вредност! (се титрираат 20 ml раствор)

Помош: $n\text{HCl} = 2n\text{Na}_2\text{CO}_3$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times V(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05\text{M} \times 0,250\text{L} \times 106 \text{ g/mol} = 1,325 \text{ g}$$

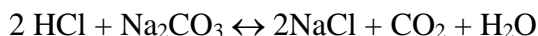
За подготвување на 250 ml раствор од Na_2CO_3 со концентрација 0,05 M, треба да се одвага на аналитичка вага околу 1,35 g од безводен Na_2CO_3 , супстанција со чистота на примарен стандард. За да се отстрани влагата и евентуалното присуство на NaHCO_3 , потребно е одваганото количество да се жари во порцеланско лонче за жарење во печка на температура од 270 до 300 °C за време од 2 часа. После жарењето, лончето се става во ексикатор и се темперира до собна температура (околу 45 минути). Откако ќе се олади, на аналитичка вага се вага масата на лончето со Na_2CO_3 и преку сува и чиста инка одваганата супстанција внимателно се пренесува во волуметриска тиквичка од 250 ml. Празното лонче повторно се вага на аналитичка вага и од разликата помеѓу првото и второто мерење ја добиваме точната маса на Na_2CO_3 која се наоѓа во волуметриската тиквичка. Во волуметриската тиквичка од 250 ml, се додава дестилирана вода приближно до половина, добро се меша за да се раствори супстанцијата и откако ќе се раствори се дополнува до ознаката со дестилирана вода и се промешува. Концентрацијата на подготвениот раствор на Na_2CO_3 се пресметува на следниот начин:

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$$

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

Стандардизација на раствор на HCl

Стандардизацијата на растворот на HCl или определувањето на точната концентрација на растворот на HCl со подготвениот стандарден раствор на Na_2CO_3 , се темели на следната реакција:



Постапка:

Чиста и сува бирета се полни со растворот на HCl над ознаката за нула. Потоа, се испушта растворот (во стаклена чашка поставена под чепот на биретата) точно до ознаката, односно долниот дел од менискусот да ја допре ознаката кога се гледа во висина на очите. Со чиста и сува

волуметриска пипета се одмерува 20 ml од растворот на Na_2CO_3 , се пренесува во ерленмаер од 300 ml и се додаваат 2-3 капки индикатор метилпортокалово, при што растворот на Na_2CO_3 се обојува жолто. Ерленмаерот се става под чепот на биретата на бела подлога (лист бела хартија) со цел полесно да се воочи промената на бојата на растворот при постигнување на завршната точка на титрација. На почетокот од титрацијата се додаваат поголеми порции (инкременти) од растворот на HCl (0,5 ml), додека во близина на завршната точка на титрација се додава капка по капка. Титрацијата се изведува се додека не се постигне завршната точка на титрација, односно кога со последната додадена капка од HCl растворот се обои портокалово - црвено.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од растворот на HCl . Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

За појточна определување на завршната точка на титрација, односно за споредба на бојата добиена во завршната точка на титрација или до која промена на боја треба да се титрира, се подготвува слепа проба. Во ерленмаер од 300 ml се става 20 ml дестилирана вода, се додаваат 2-3 капки индикатор метилпортокалово и една капка од растворот со кој се титрира (HCl). Растворот во ерленмаерот се обојува портокалово - црвено (боја која треба да се добие во завршната точка на титрација).

Пресметка:

Точната концентрација на растворот на HCl се пресметува на следниот начин

$$n(\text{HCl}) = 2 n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

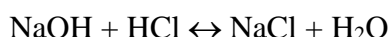
$$c(\text{HCl}) = \frac{2 c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times V(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{HCl})}$$

(Концентрацијата на растворот се изразува со четири децимали).

Определување на содржина на натриум хидроксид (NaOH)

Ацидиметриското определување на содржината на натриум хидроксид се изведува со титрација со стандарден раствор на HCl .

Реакцијата која се одвива е следна:



Во завршната точка на титрација рН вредноста на растворот треба да биде 7 (метод на неутрализација). Меѓутоа, NaOH адсорбира CO_2 од воздухот, па растворот на NaOH секогаш содржи мала количина на Na_2CO_3 , и во завршната точка на титрација растворот ќе има слабо кисела средина (се развива CO_2). Соодветен индикатор е метилцрвено (промена на боја во интервал на рН од 4,2 до 6,2).

Постапка:

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml и се додаваат 2-3 капки индикатор метилцрвено. Се титрира со 0,1 M стандарден раствор на HCl до промена на бојата на индикаторот од жолта во боја на бело вино. Растворот се загрева до вриење (ерленмаерот се поставува на азбестна мрежа на електрично грејно тело) за да се отстрани CO₂ од растворот, кој се ослободува при титрацијата, при што бојата на растворот повторно преминува во жолта. Ерленмаерот внимателно се лади под млаз ладна вода и откако ќе се олади растворот, се продолжува со титрација до постигнување на завршната точка на титрација, односно до појава на боја на бело вино. Во пракса се добива розово-црвена боја. Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од стандардниот раствор на HCl. Грите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресметка:

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

$$m(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) \times M(\text{NaOH})$$

$$M(\text{NaOH}) = 40,005 \text{ g/mol}$$

АЛКАЛИМЕТРИЈА

Алкалиметрија е волуметриска метода за определување на содржината на кисели супстанции со помош на титрација со стандарден раствор (раствор со точно позната концентрација) на јака база. Како стандардни раствори на бази најчесто се употребуваат раствори на NaOH и KOH. Ниту една од двете супстанции нема чистота на примарен стандард, па поради тоа се подготвуваат раствори со приближна концентрација и потоа се стандардизираат (се определува точната концентрација). За стандардизација се употребува примарна стандардна супстанција, на пример оксална киселина во присуство на индикатор фенолфталеин. Меѓутоа, најчесто за стандардизација се употребува стандардизиран раствор на HCl.

Подготвување на стандарден раствор на NaOH

Подготвување на раствор од NaOH со концентрација 0,1M

Постапка:

$$m(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) \times M(\text{NaOH})$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,1\text{M} \times 1\text{L} \times 39,9972 \text{ g/mol} = 3,9997 \text{ g}$$

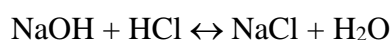
За подготвување на 1L раствор од NaOH со концентрација 0,1 M, треба да се одвага на аналитичка вага 4,0 g од NaOH. Одваганата супстанција квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 1L, се додава извриена и оладена дестилирана вода приближно до половина, добро се меша за да се раствори и откако ќе се раствори се дополнува до ознаката со дестилирана вода и се промешува (се дополнува со дестилирана вода се додека долниот дел од менискусот не ја допре кружната линија која треба да се гледа како една линија, гледана во висина на очите).

Реакцијата е егзоермна и за да се забрза процесот на растворување тиквичката се меша под млаз ладна вода.

На овој начин е подготвен раствор на NaOH со приближна концентрација од 0,1 M. Се чува во стаклено реакенс шише со гумен затворач. Точната концентрација на растворот се определува со раствор на HCl со позната концентрација (стандардизиран раствор на HCl).

Стандардизација на раствор на NaOH

Стандардизацијата на растворот на NaOH или определувањето на точната концентрација на растворот на NaOH со стандарден раствор на HCl, се темели на следната реакција:



Постапка:

Чиста и сува бирета се полни со стандардниот растворот на HCl (титрант) над ознаката за нула. Потоа, се испушта титрантот точно до ознаката, односно долниот дел од менискусот да ја допре ознаката кога се гледа во

висина на очите. Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од растворот на NaOH, се пренесува во ерленмаер од 300 ml и се додаваат 2-3 капки индикатор метилпортокалово, при што растворот на NaOH се обојува жолто. Ерленмаерот се става под чепот на биретата на бела подлога (лист бела хартија) со цел полесно да се воочи промената на бојата на растворот при постигнување на завршната точка на титрација. На почетокот од титрацијата се додаваат поголеми порции од растворот на HCl (0,5 ml), додека во близина на завршната точка на титрација се додава капка по капка. Титрацијата се изведува се додека не се постигне завршната точка на титрација, односно кога со последната додадена капка од HCl, растворот се обои портокалово - црвено.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од растворот на HCl. Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

За појточна ојределување на завршната точка на титрација, односно за споредба на бојата добиена во завршната точка на титрација, се подготвува слепа проба.

Пресметка:

Точната концентрација на растворот на NaOH се пресметува на следниот начин

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

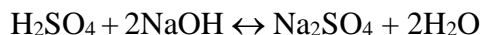
$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \times V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$

(Концентрацијата на растворот се изразува со четири децимали).

Определување на содржина на јака киселина (H₂SO₄)

Алкалиметрското определување на содржината на сулфурна киселина се изведува со титрација со стандарден раствор на NaOH.

Реакцијата која се одвива е следна:



Определувањето на содржината на јака киселина со стандарден раствор на јака база, во овој случај сулфурна киселина со стандарден раствор на натриум хидроксид, се изведува со *повраќајна титрација - реверзна титрација*. Постапката на ретитрација се базира на следниот принцип: на киселината која се определува се додава определен волумен стандарден раствор на NaOH во вишок и потоа тој вишок од NaOH се титрира со раствор на јака киселина со позната концентрација (стандарден раствор).

При директна титрација на киселина со стандарден раствор на база, преминањето на бојата на индикаторот (метилоранџово или метилцрвено) би било од розово-црвена во жолта боја и оваа промена на боја окојто многу појасно ја воочува околку промената на бојата од жолта во розово-црвена. Ова значи дека со директна титрација не би се добил точен резултат.

Постапка при реверзна титрација:

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml и се додаваат 2-3 капки индикатор метилцрвено.

Во две бирети се ставаат стандардните раствори на NaOH (0,1M раствор) и HCl (0,1M раствор) и биретите се означуваат.

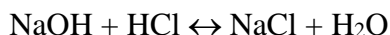
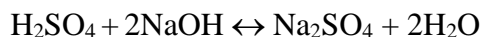
Во ерленмаерот, каде се наоѓа анализата, се додава определен волумен (*цели ml!*) од стандардниот раствор на NaOH до јасна жолта боја на растворот, односно се додава вишок на NaOH (*се испушта титрантот до следното поделок од биретата што означува цел ml*).

Вишокот од стандардниот раствор на NaOH се титрира со 0,1 M стандарден раствор на HCl (кој се наоѓа во другата бирета), до промена на бојата на индикаторот од жолта во боја на бело вино.

Растворот се загрева до вриење (ерленмаерот се поставува на азбестна мрежа на електрично грејно тело) за да се отстрани CO₂ од растворот, кој се ослободува при титрацијата, при што бојата на растворот повторно преминува во жолта. Ерленмаерот внимателно се лади под млаз ладна вода и откако ќе се олади растворот, се продолжува со титрација до постигнување на завршната точка на титрација, односно до појава на боја на бело вино. Во пракса се добива розово-црвена боја.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошените волумени од стандардните раствори на NaOH и HCl. Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресметка:



$$2n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{NaOH}) ; \quad n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl})$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} [c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) - c(\text{HCl}) \times V(\text{HCl})] \times M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

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

Да се изведе и објасни дадената равенка за пресметка на содржината на H_2SO_4 со помош на реинирација!

Определување на содржина на слаба киселина (CH_3COOH)

Алкалиметрското определување на содржината на оцетна киселина се изведува со титрација со стандарден раствор на NaOH .
Реакцијата која се одвива е следна:



Помош:

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml и се додаваат 2-3 капки индикатор фенолфталеин. Растворот на анализата е безбоен. Биретата се полни со 0,1 M стандарден раствор на NaOH и се титрира до појава на слабо розова боја.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од стандардниот раствор на NaOH . Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

За помошно определување на завршната точка на инирација, односно за споредба на бојата добиена во завршната точка на инирација, се подготвува слепа проба.

Пресметка:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{NaOH})$$

$$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) \times M(\text{CH}_3\text{COOH})$$

$$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,052 \text{ g/mol}$$

Определување на содржина на Ефедрин хидрохлорид

Посийаика:

Точно одвагана маса на Ефедрин хидрохлорид се раствора во 10 ml глацијална оцетна киселина, се додава 10 ml жива (II) ацетат, 2 капки индикатор кристал виолет и се титрира со 0,1 M HClO₄ до појава на сино-зелена боја. Истовремено се работи и слепа проба.

1 ml од 0,1 M HClO₄ одговара на 20,17 mg C₁₀H₁₅NO · HCl

ФАРМАЦЕВТСКИ ФАКУЛТЕТ, УНИВЕРЗИТЕТ "СВ КИРИЛ И МЕТОДИЈ", СКОПЈЕ

КОМПЛЕКСОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ

Теоретски основи

Константата на рамнотежа на реакцијата на формирање на комплекс се вика **константа на формирање** на комплексот, K .

Во воден раствор комплексните соединенија дисоцираат. Константата на дисоцијација на комплексот се вика и **константа на нестабилност на комплексот** (*коэффициент лигиранда*).

Комплексометриските титрации се базираат на реакциите на формирање хелатни комплекси што се одликуваат со голема стабилност и стехиометриски состав 1 : 1.

Во комплексометриските титрации **аналити** се метални јони, освен јоните на алкалните метали. Во фармацевтската пракса комплексометриските титрации се користат за определување на некои лековити супстанции што содржат метален јон, а во Европската фармакопеја се опишани постапки за определување на алуминиум, бизмут, калциум, магнезиум, олово и цинк со примена на комплексометриската титрација.

Најпознат и најмногу користен **стандарден раствор** во комплексометриските титрации е етилендиамин тетраоцетна киселина, EDTA, во форма на дихидрат на натриумова сол $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ph. Eur.). Стандардниот раствор на EDTA се **стандардизира** со стандарден раствор на металниот јон кој ќе се определува (*најчесто со стандарден раствор на калциум, магнезиум и цинк*).

Во комплексометриските титрации најчесто се користат металохромни **индикатори** што на промената на концентрацијата на металните јони во растворот реагираат со промена на бојата. Металохромни индикатори се интензивно обоени супстанции, обично органски бои, кои со металните јони во растворот градат обоени растворливи хелатни комплекси, при што бојата на формиранитот хелат се разликува од бојата на слободниот индикатор.

Постојат неколку видови титрации со EDTA

1. Директна титрација - се користи за определување на сите аналити што со EDTA реагираат брзо и постои соодветен метален индикатор.
2. Повратна титрација (ретитрација) - се користи кога за директна титрација не постои соодветен индикатор, кога реакцијата помеѓу EDTA и аналитот спора или кога аналитот формира талог на рН што е потребно за неговата титрација (*аналитот имено се одржува во растворот*).

3. Титрација со истиснување - се користи кога не постои соодветен индикатор за титрација на анализот

При комплексометриските титрации **кривата на титрација** се добива со следење на промена на концентрацијата на анализот (металниот јон), односно неговата р-функција (рМ) во зависност од волуменот на додадениот волуметриски раствор (EDTA).

Практичен дел

Подготвување на стандарден раствор на EDTA

Подготвување на раствор од EDTA со концентрација 0,1M

Комплексометрија е волуметриска метода која се темели на реакции на формирање на комплекси. Како стандарден раствор (титрант) најчесто се употребува динатриумова сол на етилен диамин тетраоцетна киселина (EDTA или $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) која со металните јони од анализата формира стабилни комплексни соединенија, хелати.

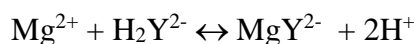
Растворот на EDTA може да се подготви како примарен стандарден раствор со директно вагање на соодветната маса од EDTA- супстанција со чистота на примарен стандард, но претходно сушена 3 дена на температура од 80°C за да се отстрани влагата (содржи од 0,3-0,5% влага), или се подготвува раствор на EDTA со приближна концентрација 0,1M од супстанција која не е претходно сушена и потоа растворот се стандардизира. Како примарни стандардни супстанции за стандардизација на растворот од EDTA, најчесто се употребуваат CaCO_3 и елементарен Zn.

Постапка за подготвување на примарен стандарден раствор на EDTA :

За подготвување на 1 L примарен стандарден раствор од EDTA со концентрација 0,1 M треба да се одвага на аналитичка вага точно 37,22 g од $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, супстанција со чистота на примарен стандард, која е претходно сушена во сушница 3 дена на температура од 80°C (сушењето е потребно за да во целост се отстрани влагата и се добие супстанција со квалитет на примарен стандард). Одваганата супстанција квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 1 L, се додава дестилирана вода приближно до половина, добро се меша за да се раствори и откако ќе се раствори се дополнува до ознаката со дестилирана вода и се промешува. На овој начин е подготвен примарен стандарден раствор од EDTA со концентрација 0,1M, кој се чува во полиетиленски шишиња со пластичен затворач. Ако растворот од EDTA се чува во стаклени реагенс шишиња, EDTA ќе реагира со металите од стаклото и ќе дојде до промена на концентрацијата на растворот. Во ваков случај, пред употреба на растворот на EDTA, задолжително се определува концентрацијата (се пресметува фактор на корекција).

Определување на содржина на магнезиумови јони (Mg^{2+})

Комплексометриското определување на содржината на магнезиумови јони се изведува во базна средина, рН 10, со титрација со стандарден раствор на EDTA во присуство на индикатор ериохром црно Т. Реакција која се одвива е следна:



Последица:

Потребни реагенси:

- 0,1 М стандарден раствор на EDTA
- индикатор ериохром црно Т
- амонијачен пуфер за одржување на рН вредноста на растворот рН=10 (7,0 g NH_4Cl се раствора во 57 ml концентриран амонијак и се дополнува со дестилирана вода до 100 ml. *Се работи во дигестор!*)

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml, се додава 2 ml амонијачен пуфер рН 10, 100 mg индикатор ериохром црно Т и 20 ml дестилирана вода. Растворот се загрева на температура од 40-50 °C и топлиот раствор се титрира со 0,1 М стандарден раствор на EDTA до промена на бојата од црвена во сина. Во близина на завршната точка на титрација реакцијата се одвива посоро и треба да се додава капка по капка од титрантот. Со последната додадена капка од EDTA црвената боја на растворот (потекнува од бојата на комплексот метал-индикатор) треба наполно да се изгуби. Завршната точка на титрација се воочува со појава на сина боја на слободниот индикатор. Со загревање на растворот, промената на бојата на индикаторот е појасна и настанува побрзо.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од стандардниот раствор на EDTA. Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресметка:

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

$$m(Mg^{2+}) = c(EDTA) \times V(EDTA) \times M(Mg^{2+})$$

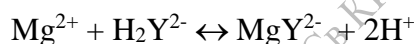
$$M(Mg^{2+}) = 24,32 \text{ g/mol}$$

Определување на содржина на калциумови јони (Ca²⁺)

Комплексометриското определување на содржината на калциумови јони со индикатор ериохром црно Т, се изведува во базна средина, рН 10, во присуство на магнезиум едетат, со титрација со стандарден раствор на EDTA.

При титрација на калциумовите јони со стандарден раствор на EDTA во присуство на индикатор ериохром црно Т, промената на бојата на индикаторот во завршната точка на титрација не е доволно јасна. Со додавање на магнезиум едетат, доаѓа до реакција на супституција, односно Ca²⁺ јоните се врзуваат во комплекс CaY²⁻ при што се ослободува стехиометриски еквивалентно количество Mg²⁺ јони. На овој начин, титрацијата со EDTA се сведува на титрација и определување на Mg²⁺ јони, кои со ериохром црно Т даваат јасен, остар премин на бојата во завршната точка на титрација. Реакцијата на супституција е возможна бидејќи калциумовите јони формираат постабилен комплекс со EDTA отколку магнезиумовите јони.

Реакциите која се одвиваат се следни:



Посиоаика:

Потребни реагенси:

- 0,1 М стандарден раствор на EDTA
- индикатор ериохром црно Т
- амонијачен пуфер за одржување на рН вредноста на растворот рН=10 (7,0 g NH₄Cl се раствора во 57 ml концентриран амонијак и се дополнува со дестилирана вода до 100 ml. *Се работи во дигестор!*)
- 0,1М раствор на магнезиум едетат (MgY²⁻)

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml, се додава 20 ml дестилирана вода, 2 ml амонијачен пуфер рН 10, 1 ml 0,1М раствор на магнезиум едетат и 100 mg индикатор ериохром црно Т (*да се внимава на редоследот на додавање на реагенциите!*). Раствор се титрира со 0,1 М стандарден раствор на EDTA до промена на бојата од вино црвена во сина. Со последната додадена капка од EDTA црвената боја на растворот (потекнува од бојата на комплексот метал-индикатор) треба наполно да се изгуби. Завршната точка на титрација се воочува со појава на сина боја на слободниот индикатор.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од стандардниот раствор на EDTA. Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресметка:

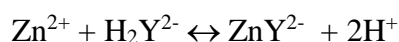
$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$m(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{EDTA}) \times V(\text{EDTA}) \times M(\text{Ca}^{2+})$$

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

Определување на содржина на цинкови јони (Zn^{2+})

Комплексометриското определување на содржината на цинкови јони се изведува во базна средина, рН 10, со титрација со стандарден раствор на EDTA во присуство на индикатор ериохром црно Т. Реакција која се одвива е следна:



Постапка:

Потребни реагенси:

- 0,1 М стандарден раствор на EDTA
- индикатор ериохром црно Т
- амонијачен пуфер за одржување на рН вредноста на растворот рН=10 (7,0 g NH_4Cl се раствора во 57 ml концентриран амонијак и се дополнува со дестилирана вода до 100 ml. Се работи во дигестор!)

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml, се додава 2 ml амонијачен пуфер рН 10, 100 mg индикатор ериохром црно Т и 20 ml дестилирана вода. Се титрира со 0,1 М стандарден раствор на EDTA до промена на бојата од црвена (во пракса црвено-виолетова) во сина. Со последната додадена капка од EDTA црвената боја на растворот (потекнува од бојата на комплексот метал-индикатор) треба наполно да се изгуби. Завршната точка на титрација се воочува со појава на сина боја на слободниот индикатор.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од стандардниот раствор на EDTA. Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресметка:

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

$$m(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{EDTA}) \times V(\text{EDTA}) \times M(\text{Zn}^{2+})$$

$$M(\text{Zn}^{2+}) = 65,38 \text{ g/mol}$$

ОКСИДАЦИСКО/РЕДУКЦИСКИ ТИТРАЦИИ (РЕДОКС ТИТРАЦИИ)

Теоретски основи

Хемиски реакции во кои електроните се пренесуваат од еден реактант на друг се викаат оксидациско/редукциски (редокс) реакции.

Редукторот е електрон донор, а **оксидансот** е електрон акцептор. Полуреакцијата на отпуштање електрони и полуреакцијата на примање електрони заедно ја даваат оксидациско/редукциската реакција.

Електроден потенцијал е електромоторна сила на ќелија составена од определена електрода (на која се определува потенцијалот) како катода и стандардна водородна електрода како анода (*дефиниција на Меѓународното здружение за чиста и применета хемија, The International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*),

Електродниот потенцијал, меѓу другото, може да се употреби за пресметување на константите на рамнотежа на редокс реакциите и за изведувањето на кривите на титрација при редокс титрациите.

Во редокс титрациите како **аналити** може да се појават сите елементи што можат да се појавуваат во повеќе оксидациски состојби. Изборот на **стандардни раствори** е многу голем и тие генерално се поделени во две големи групи:

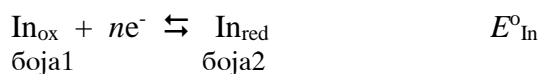
- стандардни раствори на редуктори - раствори на железо(II), раствор на натриум тиосулфат
- стандардни раствори на оксиданси - раствор на калиум перманганат, раствори на цериум(IV), раствор на калиум дихромат, раствор на јод.

Во аналитичката и во фармацевтската пракса многу е поголема употребата на стандардните раствори на оксиданси.

Според Европската фармакопеја, Ph. Eur., **стандардизацијата** на стандардните раствори на оксиданси се изведува со титрација со стандарден раствор на натриум тиосулфат.

Индикатори што може да се користат при редокс титрациите се: редокс индикатори, некои киселинско/базни индикатори и специфични индикатори (скроб).

Редокс индикатори се органски супстанции што се однесуваат како слаби оксиданси или слаби редуктори. Однесувањето на редокс индикаторите може да се претстави со следната полуреакција



При редокс титрациите **кривата на титрација** се изведува со следење на промената на електродниот потенцијал во зависност од додадениот волумен на стандардниот раствор.

ФАРМАЦЕВТСКИ ФАКУЛТЕТ, УНИВЕРЗИТЕТ "СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ", СКОПЈЕ

Практичен дел

ПЕРМАНГАНОМЕТРИЈА

Подготвување на стандарден раствор на KMnO_4

Подготвување на раствор од KMnO_4 со концентрација 0,02M

Растворот од KMnO_4 не може да се подготви како примарен стандарден раствор со директно вагање на соодветната маса, бидејќи секогаш содржи одредена количина на MnO_2 кој ја катализира неговата разградба. Од друга страна, со растворање на KMnO_4 во вода, доаѓа до оксидација на органските супстанции кои се присутни во трагови во дестилираната вода (прашина, микроорганизми и др.) и резултира со формирање на MnO_2 . Поради тоа, се подготвува раствор од KMnO_4 со приближна концентрација од 0,02 M и потоа растворот се стандардизира, односно се определува точната концентрација со примарен стандард. Како примарни стандардни супстанции за стандардизација на растворот од KMnO_4 , најчесто се употребуваат натриум оксалат и оксална киселина.

Посајка:

$$m(\text{KMnO}_4) = c(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4) \times M(\text{KMnO}_4)$$
$$m(\text{KMnO}_4) = 0,02\text{M} \times 1\text{L} \times 158,02 \text{ g/mol} = 3,1604 \text{ g}$$

3,2 g KMnO_4 се раствораат во 1L дестилирана вода. Растворот се загрева (до вриење) 1 час и се остава да стои 24 часа. Ова време е потребно за потполна оксидација на редукциските супстанции присутни во растворот, при што се формира MnO_2 . Талогот од MnO_2 се филтрира преку филтерлонче од синтерувано стакло (не се употребува филтерна хартија, бидејќи целулозните влакна ќе го редуцираат перманганатот). Растворот се чува во темно стаклено реакенс шише со стаклен затворац, на темно место.

Подготвување на раствор од $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ со концентрација 0,05M

За подготвување на 100 ml раствор од $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ со концентрација 0,05 M (за да титријата се изведува со исти волумени од двата раствори, концентрацијата на $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ треба да биде 0,05 M), треба да се одвага на аналитичка вага 0,6700 g од $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, супстанција со чистота на примарен стандард, која е претходно сушена во сушница на температура од 110 °C најмалку 1 час и оладена во ексикатор. Одваганата супстанција квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml, се додава дестилирана вода приближно до половина, добро се меша за да се раствори и откако ќе се раствори се дополнува до ознаката со дестилирана вода и се промешува (*шеешко се расивора!*).

Стандардизација на раствор на KMnO_4

Стандардизацијата на растворот на KMnO_4 се темели на следната реакција:



Посиайка:

Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од растворот на $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, се пренесува во ерленмаер од 300 ml, се додава 20 ml 1 M H_2SO_4 и растворот се загрева на температура од 70 до 80 °C. Растворот од KMnO_4 се става во бирета од темно стакло и се титрира топлиот раствор со постојано мешање. На почетокот од титрацијата, со првите 2-3 капки од KMnO_4 , растворот во ерленмаерот се обојува розово, но со мешање бојата се губи (*преди да се продолжи со титрација, мора да се почека бојата да се изгуби!*). Реакцијата на почетокот се одвива бавно, но со формирање на Mn^{2+} јоните, кои имаат каталитички ефект, се забрзува. Титрацијата се изведува се додека не се постигне завршната точка на титрација, односно кога со последната додадена капка од KMnO_4 , растворот се бои слабо розово и бојата не исчезнува најмалку 30 секунди.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од растворот на KMnO_4 . Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Кај обоени расивори, волуменот на титрантот се одредува според горната површина на расиворот, а не според долниот дел од менискот.

Пресметка:

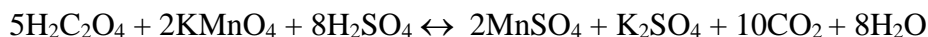
Точната концентрација на растворот на KMnO_4 се пресметува на следниот начин

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

$$c(\text{KMnO}_4) = \frac{2 c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \times V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5V(\text{KMnO}_4)}$$

Определување на содржина на оксална киселина

Перманганометриското определување на содржината на оксална киселина се изведува во кисела средина со титрација со стандарден раствор на KMnO_4 , според следната хемиска реакција:



Посийајка:

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml и се додава 20 ml 1 M H_2SO_4 . Растворот се загрева на температура од 70 до 80 °C. Топлиот раствор се титрира со 0,02 M стандарден раствор на KMnO_4 . На почетокот од титрацијата, со првите 2-3 капки од стандардниот раствор, растворот во ерленмаерот се обојува розово, но со мешање бојата се губи. Реакцијата на почетокот се одвива бавно, но со формирање на Mn^{2+} јоните, кои имаат каталитички ефект, се забрзува. Титрацијата се изведува се додека не се постигне завршната точка на титрација, односно кога со последната додадена капка од KMnO_4 , растворот се бои слабо розово и бојата не исчезнува најмалку 30 секунди.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од стандардниот раствор на KMnO_4 . Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресмејка:

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

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5}{2} c(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4) \times M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

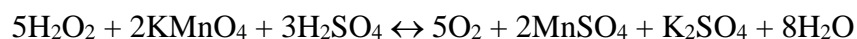
$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90 \text{ g/mol}$$

Содржината на оксална киселина да се изрази во mg во 100 ml анализа.

Определување на содржина на водороден пероксид

Перманганометриското определување на содржината на водороден пероксид се изведува во кисела средина со титрација со стандарден раствор на KMnO_4 .

Реакција која се одвива е следна:



Посийајка:

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со волуметриска пипета се одмерува 10 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml и се додава 20 ml 1 M H_2SO_4 . Се титрира со 0,02 M стандарден раствор на KMnO_4 до појава на слабо розова боја која не исчезнува најмалку 30 секунди. На почетокот од титрацијата, со првите 2-3 капки од стандардниот раствор на KMnO_4 , растворот во ерленмаерот се обојува розово, но со мешање бојата се губи (реакцијата на почетокот се одвива бавно, но со формирање на Mn^{2+} јоните, кои имаат каталитички ефект, се забрзува).

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од стандардниот раствор на KMnO_4 . Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресметка:

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} n(\text{KMnO}_4)$$

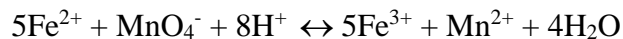
$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} c(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4) \times M(\text{H}_2\text{O}_2)$$

$$M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,02 \text{ g/mol}$$

Содржината на водороден пероксид да се изрази во mg во 100 ml анализа.

Определување на содржина на Fe²⁺ јони

Перманганометриското определување на содржината на Fe²⁺ јони се изведува во кисела средина со титрација со стандарден раствор на KMnO₄. Реакција која се одвива е следна:



Посийајка:

Со волуметриска пипета се одмерува 10 ml од испитуваниот раствор кој содржи Fe²⁺ јони, се пренесува во ерленмаер од 300 ml, се додава 10 ml дестилирана вода и 5 ml 1 M H₂SO₄. Се титрира со 0,02 M стандарден раствор на KMnO₄ до појава на слабо розова боја која не исчезнува најмалку 30 секунди. На почетокот од титрацијата, со првите 2-3 капки од стандардниот раствор на KMnO₄, растворот во ерленмаерот се обојува розово, но со мешање бојата се губи (реакцијата на почетокот се одвива бавно, но со формирање на Mn²⁺ јоните, кои имаат каталитички ефект, се забрзува).

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од стандардниот раствор на KMnO₄. Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресметка:

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

$$m(\text{Fe}^{2+}) = 5 c(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4) \times M(\text{Fe}^{2+})$$

$$M(\text{Fe}^{2+}) = 55,847 \text{ g/mol}$$

Содржината на Fe²⁺ јоните да се изрази во mg.

ЈОДОМЕТРИЈА

Подготвување на стандарден раствор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Подготвување на раствор од $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ со концентрација 0,1M

Се подготвува раствор од $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ со приближна концентрација од 0,1 M и потоа се стандардизира со примарен стандарден раствор на KBrO_3 .

Постапка:

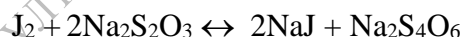
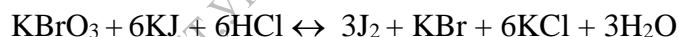
25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,1 g Na_2CO_3 квантитативно се пренесуваат во волуметриска тиквичка од 1000 ml, се додава извриена и оладена дестилирана вода приближно до половина, се меша за да се раствори и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Вака подготвениот раствор се остава да стои неколку дена (2-5 дена) и потоа се стандардизира. Растворот се чува во темно стаклено реагенс шише.

Подготвување на стандарден раствор од KBrO_3 со концентрација 0,02M

За подготвување на 1000 ml примарен стандарден раствор од KBrO_3 со концентрација 0,02 M, се вага на аналитичка вага 3,340 g од KBrO_3 , супстанција со чистота на примарен стандард, квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 1000 ml, се додава дестилирана вода приближно до половина, се меша за да се раствори и се дополнува до ознаката со дестилирана вода.

Стандардизација на раствор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Стандардизацијата на растворот на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ се темели на следните реакции:



Постапка:

Растворот од натриум тиосулфат се става во чиста и сува бирета. Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од подготвениот примарен стандарден растворот на KBrO_3 , се пренесува во ерленмаер од 300 ml, се додава 5 ml 4M HCl и 1,5 g KI и се остава 5 минути на темно место. Ослободениот јод се титрира со растворот на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до појава на слабо жолто-кафено обојување. Се додава 1 ml скробен раствор како индикатор, при што растворот се обојува темно сино и се продолжува со титрација до потполно исчезнување на темно сината боја.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од растворот на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресметка:

Точната концентрација на растворот на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ се пресметува на следниот начин

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

$$n(\text{I}_2) = 3 n(\text{KBrO}_3)$$

$$\frac{1}{2} n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 3 n(\text{KBrO}_3)$$

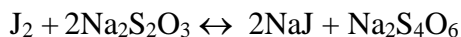
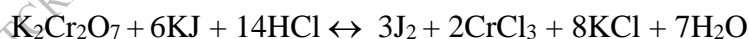
$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 6 n(\text{KBrO}_3)$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{6 \times c(\text{KBrO}_3) \times V(\text{KBrO}_3)}{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

Определување на содржина на калиум дихромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Јодометриското определување на содржината на калиум дихромат се изведува во кисела средина, при што шестовалентниот хром од калиум дихромат го оксидира јодидниот јон до елементарен јод, а самиот се редуцира до тровалентен. Издвоениот елементарен јод се титрира со стандарден раствор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Реакциите кои се одвиваат се следни:



Посметка:

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml. Во анализата се додава 8 ml концентрирана HCl и 1,5 g KI и се остава 5 минути на темно место. Ослободениот јод се титрира со 0,1 M стандарден раствор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до појава на слабо жолто-кафено обојување. Се додава 1 ml скробен раствор како индикатор, при што растворот се обојува темно сино (бојата потекнува од формиранитот скроб/јод комплекс, поточно амилоза/јод комплекс) и се продолжува со титрација до потполно исчезнување на темно

сината боја. По завршување на титрацијата растворот е слабо зелено обоен од присутните Cr^{3+} јони.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од стандардниот раствор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Скробниот расивор го редуцира, иако многу сиоро, елементарниот јод. Поради тоа, за разлика од другите индикатори, скробниот расивор во јодометријата се додава пред крај на титрацијата, кога концентрацијата на јодот е намалена.

Пресметка:

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

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

$$3 n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{2} n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6} c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294,2 \text{ g/mol}$$

ТАЛОЖНИ ТИТРАЦИИ

Теоретски основи

Хемиската рамнотежа што се воспоставува помеѓу цврстата фаза на слабо растворливо соединение и неговите јони во заситен раствор (*реакција на таложeње*) е опишана со **константата на рамнотежа** што се вика **производ на растворливост, K_{sp}** .

Таложните титрации се базираат на реакции на таложeње.

Поради спорото формирање на повеќето талози, во аналитичката пракса се користат само неколку стандардни раствори за таложeње. Најчесто користен **стандарден раствор** за таложeње е сребро нитрат, а титриметриските методи во кои тој се користи често се именуваат како аргентометриски методи. Друг стандарден раствор што се користи во таложните титрации е амониум тиоцијанат.

Според Европската фармакопеја, Ph. Eur., подготвениот стандарден раствор на сребро нитрат се **стандардизира** со раствор на натриум хлорид со чистота на примарен стандард, со индикатор калиум хромат.

Аргентометриските титрации најчесто се користат за определување на следните **аналити** - халогениди, халогени анјони, масни киселини и неколку двовалентни неоргански анјони. Во фармацевтската пракса аргентометриските титрации се користат за определување на содржина на наведените аналити во фармацевтски препарати. Европската фармакопеја пропишува определување на содржина на хемиски супстанции за фармацевтска употреба со таложни титрации (*на пример, калиум бромид, калиум хлорид, калиум бромид, калиум хлорид...*).

Во титрациите со сребро нитрат има три типа на определување на завршни точки: хемиски, потенциометриски и амперометриски. Определувањето на завршна точка со хемиски **индикатори** може да биде со примена на хроматен јон (калиум хромат, K_2CrO_4 , метод по Mohr), железно(III) јон (амониум железно(III)-сулфат, $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, метод по Volhard) и адсорпциони индикатори (*најчесто флуоресцеин*, метод по Fajans).

При аргентометриските титрации **кривата на титрација** се добива со следење на промена на концентрацијата на јонот на среброто (стандардниот раствор) или промена на концентрацијата на анализот, односно нивните р-функции во зависност од волуменот на додадениот волуметриски раствор. Со оглед на фактот што повеќето индикатори за аргентометриски титрации реагираат на промената на концентрацијата на сребрениот јон во областа на еквивалентната точка, кривите на титрација вообичаено претставуваат зависност на pAg како функција на додадениот волумен на сребро нитрат.

Практичен дел

АРГЕНТОМЕТРИЈА

Подготвување на стандарден раствор на AgNO_3

Подготвување на раствор од AgNO_3 со концентрација 0,1M

Стандардниот раствор од сребро нитрат може да се подготви како примарен стандарден раствор со директно вагање на соодветна маса од сребро нитрат со чистота на примарен стандард, претходно сушена на температура од 120°C во тек на 1-2 часа.

Меѓутоа, најчесто се подготвува раствор на сребро нитрат од супстанција со помал степен на чистота и потоа растворот се стандардизира со примарен стандарден раствор на натриум хлорид.

Посајка:

17 g AgNO_3 се пренесува во волуметриска тиквичка од 1000 ml, се додава дестилирана вода приближно до половина, се меша за да се раствори и се дополнува до ознаката со дестилирана вода.

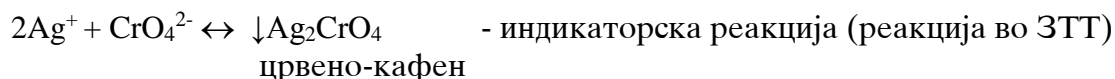
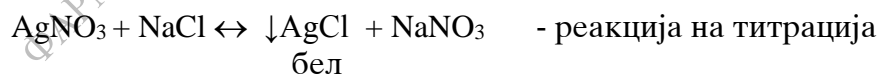
Растворот се чува во темно стаклено реакенс шише.

Подготвување на стандарден раствор од NaCl со концентрација 0,1M

За подготвување на 100 ml примарен стандарден раствор од NaCl со концентрација 0,1 M, треба да се одвага на аналитичка вага 0,5844 g од NaCl , супстанција со чистота на примарен стандард, која е претходно сушена во сушилица на температура од $250-300^\circ\text{C}$ во тек на 2 часа и оладена во ексикатор. Одваганата супстанција квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml, се додава дестилирана вода приближно до половина, се меша за да се раствори и се дополнува до ознаката со дестилирана вода.

Стандардизација на раствор на AgNO_3

Стандардизацијата на растворот на AgNO_3 се изведува во неутрална до слабо базна средина (pH од 7 до 10) со употреба на 5% раствор на K_2CrO_4 како индикатор. Се темели на следните реакции:



Посајка:

Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 10 ml од подготвениот примарен стандарден растворот на NaCl , се пренесува во ерленмаер од 300 ml и се додава 3 - 5 капки 5% раствор на калиум хромат. Се титрира со

растворот од сребро нитрат до постигнување на завршна точка на титрација, односно до формирање на црвено-кафен талог од сребро хромат. Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од растворот на AgNO_3 . Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Стандардизацијата на растворот на AgNO_3 се изведува по методот на Mohr. Завршната точка на титрација се одредува со појава на виор талог, црвено-кафен талог од сребро хромат, кој се формира ојкако ќе исталожи белиот талог од сребро хлорид.

Пресметка:

Точната концентрација на растворот на AgNO_3 се пресметува на следниот начин

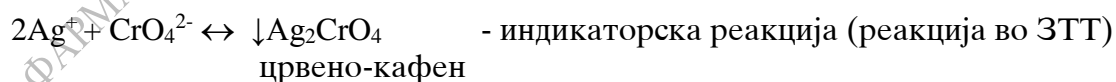
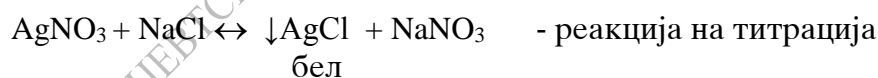
$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{NaCl})$$

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{NaCl}) \times V(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3)}$$

Определување на содржина на хлоридни јони (Cl^-) по методот на Mohr (формирање на виор талог)

Аргентометриското определување на содржината на хлоридни јони по методот на Mohr се изведува во неутрална до слабо базна средина, рН од 7 до 10, со титрација со стандарден раствор на AgNO_3 во присуство на 5% раствор на K_2CrO_4 како индикатор.

Реакциите кои се одвиваат се следни:



На почетокот од титрацијата се формира тешко растворлив бел талог од AgCl . Во завршната точка на титрација, кога сите присутни хлоридни јони во анализата ќе исталожат во облик на AgCl , првата капка вишок од AgNO_3 , со хроматниот јон ќе формира талог од Ag_2CrO_4 со црвено-кафена боја.

Појаснување: Растворливоста на Ag_2CrO_4 е поголема од растворливоста на AgCl , па таложењето на сребро хроматот ќе почне кога сите хлоридни јони квантитативно се преведени во сребро хлорид, што претставува крај на титрацијата.

Посиайка:

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml, се додава 3 - 5 капки 5% раствор на калиум хромат и се проверува рН вредноста на растворот (ако не е во интервал на рН од 7 до 10, се додава малку цврст NaHCO_3 , се додека не се добие бараната рН вредност). Се титрира со раствор од сребро нитрат, со постојано мешање, до постигнување на завршна точка на титрација, односно до формирање на црвено-кафен талог од сребро хромат.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од растворот на AgNO_3 . Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресметка:

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

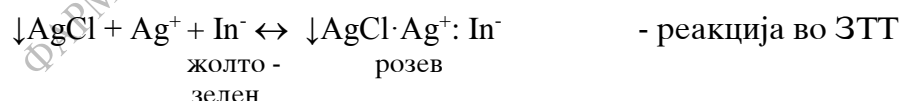
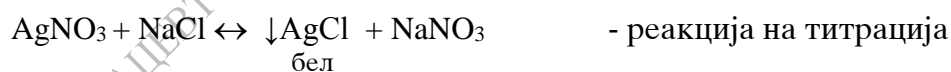
$$m(\text{Cl}^-) = c(\text{AgNO}_3) \times V(\text{AgNO}_3) \times M(\text{Cl}^-)$$

$$M(\text{Cl}^-) = 35,45 \text{ g/mol}$$

Определување на содржина на хлоридни јони (Cl^-) по методот на Фајанс (индикаџорската реакција се одвива на површината од талогот)

Аргентометриското определување на содржината на хлоридни јони по методот на Фајанс се изведува во неутрална до слабо базна средина (флуоресцеинот е слаба органска киселина и степенот на адсорпција може да се намали со зголемување на киселоста на растворот), со титрација со стандарден раствор на AgNO_3 во присуство на флуоресцеин како индикатор.

Реакциите кои се одвиваат се следни:



Посиайка:

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml и се додава 3 - 5 капки на индикатор флуоресцеин. Се титрира со раствор од сребро нитрат, со постојано мешање, до постигнување на завршна точка на титрација, односно до појава на слабо

розово обојување на талогот (во ЗТТ белиот талог од AgCl се обојува розово поради адсорпција на флуоресцеинатниот анион на неговата површина).

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од растворот на AgNO₃. Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Во ЕТТ колоидните талози илжеаат да коагулираат, со што се намалува површината на талогот за адсорпција на индикаторот, а што резултира со намалување на осирината на ЗТТ. Ако во анализата се присуствени јони кои би довеле до коагулација на талогот, во тој случај се додава декстрин за стабилизација на колоидната состојба на талогот.

Пресметка:

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

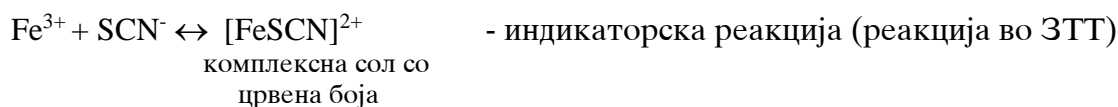
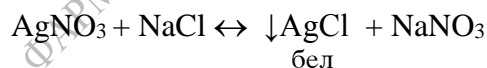
$$m(\text{Cl}^-) = c(\text{AgNO}_3) \times V(\text{AgNO}_3) \times M(\text{Cl}^-)$$

$$M(\text{Cl}^-) = 35,45 \text{ g/mol}$$

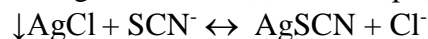
Определување на содржина на хлоридни јони (Cl⁻) по методот на Volhard (формирање на обоен комплексен јон)

Volhard-овиот метод е индиректен метод за определување на содржината на хлоридни јони и се изведува во кисела средина (за да се спречи хидролизата на железо (III) јоните). Постапката се состои во додавање на познат точно одмерен (со бирета) волумен од стандарден раствор на сребро нитрат во вишок (во однос на хлоридните јони во анализата кои квантитативно се таложат) и вишокот од сребро нитрат потоа се ретитрира со стандарден раствор од амониум тиоцијанат, при што се формира бел талог од AgSCN. Завршната точка на титрација се определува со додавање на Fe³⁺ јони, во облик на FeNH₄(SO₄)₂, кои со вишокот од титрант (NH₄SCN) формираат црвено обоен комплекс.

Реакциите кои се одвиваат се следни:



Бидејќи, растворливоста на талогот од AgCl е поголема од растворливоста на AgSCN, после постигнување на ЗТТ, вишокот од тиоцијанат ќе реагира со AgCl и ќе се одвива споредна, несакана реакција:



што ќе резултира со развлечена ЗТТ, односно губење на црвената боја на растворот. Постојат два начина да се избегне овој проблем:

1. талогот од AgCl пред ретитрација се отстранува од растворот со филтрирање
2. со додавање на нитробензен кој формира тенок слој на површината од талогот од AgCl и спречува да се одвива споредната реакција

Посиайка:

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml, се додава 5 ml 2M HNO₃ и од бирета се додава 40 ml стандарден раствор на 0,1M AgNO₃. Формираниот бел талог од AgCl се филтрира низ филтерна хартија (црна трака) во ерленмаер од 300 ml и талогот се испира со 2M HNO₃. На филтратот се додава 1ml заситен раствор на FeNH₄(SO₄)₂ како индикатор, и вишокот од сребро нитрат се ретитрира со стандарден раствор на 0,1M NH₄SCN до постигнување на завршна точка на титрација, односно до појава на црвена боја.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од растворот на NH₄SCN. Трите волумени меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресмејка:

$$m(\text{Cl}^-) = [c(\text{AgNO}_3) \times V(\text{AgNO}_3) - c(\text{NH}_4\text{SCN}) \times V(\text{NH}_4\text{SCN})] \times M(\text{Cl}^-)$$

$$M(\text{Cl}^-) = 35,45 \text{ g/mol}$$

ГРАВИМЕТРИСКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

Теоретски основи

Гравиметриските методи на анализа се базираат на мерење на маса на супстанција што во текот на анализата се издвојува од испитуваниот примерок во слободна форма или во форма на соединение со познат хемиски состав.

Постојат два вида гравиметриски методи:

1. таложни методи - анализот од растворот се преведува во слабо растворлив талог со додавање погоден реагенс; талогот се обработува и се мери неговата маса
2. методи со испарување - анализот или продуктите на разградба се испаруваат од растворот на погодна температура и се мери масата на испарената супстанција или масата на остатокот

Еден гравиметриски метод се состои од следните постапки:

- таложење
- филтрирање
- испирање на талогот
- сушење и жарење на талогот
- мерење на талогот
- пресметки

Во гравиметриските пресметки се користи константа што се именува како гравиметриски фактор (gravimetric factor, GF).

$$GF = \frac{a}{b} \times \frac{\text{молекулска маса на бараниот облик}}{\text{молекулска маса на ваганиот облик}}$$

a, b - мали цели броеви со такви вредности што бројот на молеви во именителот и броителот се хемиски еквивалентни

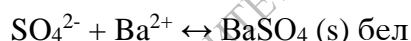
Општата равенка за пресметување на процент на определена супстанција од гравиметриските податоци е

$$\text{процент } A = \frac{\text{маса на добиениот продукт} \times GF}{\text{маса на примерокот}} \times 100$$

Практичен дел

Гравиметриско определување на сулфати

Сулфатниот јон гравиметриски се определува со таложење со Ba^{2+} јонот, при што се добива бел кристален талог од бариум сулфат. Определувањето се темели на следната хемиска реакција на таложење:



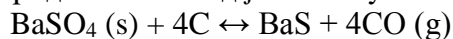
Оваа метода може да се употреби и за гравиметриско определување на сулфурна киселина.

Постапка:

Со волуметриска пипета се одмерува 10 ml од растворот за анализа и се пренесува во чаша од 200 ml, се разредува со дестилирана вода до 100 ml, се додава 1 ml концентрирана HCl (бариум сулфат се таложи во кисела средина за да се добијат покрупни кристали) и растворот се загрева до пред вриење. Во врелиот раствор постепено, капка по капка, се додава загреан раствор на BaCl_2 со истовремено мешање со стаклена прачка се додека се издвојува талог. Откако ќе заврши процесот на таложење, се додаваат уште неколку капки вишок од растворот на BaCl_2 , чашата се покрива со саатно стакло и се остава да слегне талогот. Квантитативноста на таложењето се проверува со додавање на 2 - 3 капки од растворот на BaCl_2 внимателно по ѕидот на чашата во растворот над талогот; ако не се појави заматување, таложењето е квантитативно и се пристапува кон одвојување на талогот. Талогот од BaSO_4 се одвојува со филтрирање низ филтер хартија (сина трака). Талогот кој е заостанат по ѕидовите на чашата се испира со дестилирана вода и се пренесува на филтерната хартија. Потоа, талогот на филтерната хартија се испира неколку пати (најчесто 3 пати) со по 10 ml топла вода, се додека последниот волумен на филтратот не покаже негативна реакција на хлориди (испитувањето се изведува со раствор на AgNO_3).

Филтер хартијата со талогот внимателно се свиткува и се пренесува во порцеланско лонче (со позната маса) кое претходно со жарење е доведено

до константна вредност на масата. Лончето за жарење (со филтер хартијата со талогот) се поставува на метален триаголник високо над пламен се додека талогот не се исуши. Потоа лончето се поставува пониско над пламенот и се загрева до согорување на филтер хартијата на температура од околу 500°C со доволен пристап на воздух, за да не дојде до редукација на талогот предизвикана од јагленисување на филтер хартијата:



После согорување на филтер хартијата, лончето со талогот се пренесува во печка за жарење, каде се жари на температура од 700°C во траење од 20 минути. Оваа температура е оптимална и со жарење се добива талог со точно познат стехиометриски состав. Потоа лончето со талогот се пренесува во ексикатор, се лади 10-20 минути и се вага на аналитичка вага до константна маса.

Од разликата помеѓу масата на лончето со талог и масата на празното лонче се добива масата на талогот од BaSO₄.

Пресметка:

Масата на сулфатниот јон се пресметува на следниот начин

$$1 \text{ mol BaSO}_4 = 1 \text{ mol SO}_4^{2-}$$

$$m (\text{SO}_4^{2-}) = m (\text{BaSO}_4) \times \text{GF}$$

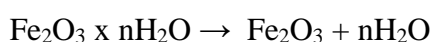
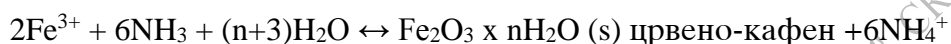
$$\text{гравиметриски фактор, GF} = \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{96,08 \text{ g/mol}}{233,42 \text{ g/mol}} = 0,4116$$

Гравиметриско определување на железо

Гравиметриското определување на железо се темели на таложење на Fe(III) јонот во облик на тешко растворлив Fe(III) хидроксид, а се вага како Fe(III) оксид. Таложењето се изведува со раствор на амонијак, прикажано со следната хемиска реакција:



Бидејќи, Fe(OH)₃ нема точно определен стехиометриски состав (количеството на вода во талогот не е целосно определено), посоодветна хемиска формула е Fe₂O₃ x nH₂O, па според тоа хемиските реакции на таложење и жарење се следни:



Постапка:

Растворот на железо за анализа, квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 250 ml, се дополнува со дестилирана вода до ознаката и се промешува. Со волуметриска пипета се одмерува 50 ml од растворот за анализа и се пренесува во чаша од 400 ml, се разредува со дестилирана вода до 200 ml, се додава 1 ml концентрирана HCl и растворот се загрева до пред вриење (со загревање на раствор од железо(III) соли доаѓа до хидролиза, при што се формира слузав талог кој заостанува по сидовите на чашата и тешко се филтрира. Хидролизата на железо(III) солите се спречува со додавање на киселина на растворот пред загревање). Во врелиот раствор постепено, капка по капка, се додава раствор на амонијак со истовремено мешање со стаклена прачка се додека се издвојува талог. Растворот се остава на топло за да талогот коагулира. Откако ќе слегне талогот, се проверува квантитативноста на таложењето со додавање на неколку капки од растворот на амонијак внимателно по сидот на чашата во растворот над талогот; ако не се појави заматување, таложењето е квантитативно и се пристапува кон одвојување на талогот.

Талогот се филтрира низ филтер хартија (црна трака). Талогот кој е заостанат по сидовите на чашата се испира со топол 1% раствор од амониум нитрат (NH₄NO₃) и се пренесува на филтерната хартија, а потоа и талогот на филтерната хартија се испира со истиот раствор. Овој електролит (NH₄NO₃) е најпогоден, бидејќи со жарење на талогот испарува и не го онечистува талогот, а покрај тоа го потпомага и процесот на согорување на филтерната хартија.

Филтер хартијата со талогот внимателно се свиткува и се пренесува во порцеланско лонче (со позната маса) кое претходно со жарење е доведено до константна вредност на масата. Лончето за жарење (со филтер хартијата со талогот) се поставува на метален триаголник над пламен од Бунзенов пламеник за да се исуши талогот и да согори филтерната хартија.

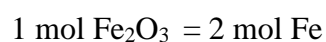
Потоа лончето со талогот се пренесува во печка за жарење, каде се жари на температура од 900 - 1000°C околу 30 минути, се лади во ексикатор и се

вага на аналитичка вага до константна маса. (Ако температурата на жарење е повисока од 1100°C ќе дојде до реакција на разградување, односно: $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$).

Од разликата помеѓу масата на лончето со талог и масата на празното лонче се добива масата на талогот од Fe_2O_3 .

Пресметка:

Масата на Fe (III) јон се пресметува на следниот начин



$$m(\text{Fe}) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \times \text{GF}$$

$$\text{гравиметриски фактор, GF} = \frac{2M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = \frac{2 \times 55,847 \text{ g/mol}}{159,69 \text{ g/mol}} = 0,6994$$