

LABORATORIJSKI PRIRUČNIK

ZA ANORGANSKU TEHNIČKU
KEMIJSKU ANALIZU

I. OPĆI DIO

NAPISALI

Ing. PETAR SABIONCELLO
SVEUČILIŠNI DOCENT

Ing. IVAN FILIPOVIĆ
SVEUČILIŠNI ASISTENT

PREDGOVOR NAPISAO

Prof. Dr. ing. RIKARD PODHORSKY

ZAGREB 1946

NAKLADNA KNJIŽARA „JURAJ KRIŽANIĆ“

Cijena od 260.— Din odobrena od Zemaljskog ureda za cijene pri Predsjedništvu vlade N. R. H., odlukom br. 9548 od 13. V. 1946.

Tisak: Hrvatski tiskarski zavod d. d., Zagreb, Frankopanska ul. 12.

PREDGOVOR

U današnje vrijeme obnove i izgradnje naše opustošene domovine treba toplo pozdraviti izdavanje svake dobre tehničke knjige, jer je naša tehnička literatura vrlo oskudna, a mi samo s pomoću dobre domaće tehničke knjige možemo brzo izobraziti onaj broj stručnjaka — radnika, tehničara i inženjera —, koji su potrebni da bismo modernu tehniku usvojili i njenim se tekovinama koristili. Uz inače jednake uvjete tehnička će knjiga biti to korisnija, što je namijenjena širim slojevima tehničara, što višu kvalifikaciju posreduje i što je svestranije upotrebljiva nesamo kao udžbenik, već i kao priručnik. Promatrana s tog gledišta, ova knjiga što je predaju javnosti drugovi ing. Sabioncello i ing. Filipović mora se označiti kao osobito dragocjen prilog našoj tehničkoj literaturi, jer su u njoj navedena tri faktora — koji se inače često među sobom više ili manje isključuju — na sretan način sjedinjena: iako se obraća u prvome redu srednjim tehničkim kadrovima kemijske i metalurgijske industrije, laborantima, ona sadržava obilje materijala na takav način prikazana, da će se njome moći služiti kao pomoćnim udžbenikom i studenti visokih škola, a kao priručnik poslužiti će nesamo laborantima, već i inženjerima i kemičarima u industrijskim laboratorijima.

Autori ove knjige osobito su kvalificirani za izvršenje zadatka kojeg su se poduhvatili sastavljanjem priručnika za kemijsku tehničku analizu. Obojica su proveli dovoljno dugo vrijeme u laboratorijima kemijskih i metalurgijskih poduzeća i u istraživačkim laboratorijima, da steknu bogato iskustvo u ke-

mijsko-analitičkom radu, a prvi je od njih, podučavajući kroz dugi niz godina početnike u kemijsko-tehničkoj analizi, mogao vidjeti na koje teškoće oni pri tome nailaze i kako se te teškoće mogu prebroditi. Kao naučni radnici velike erudicije i dobrog poznavanja stranih jezika, oni su mogli za sastavljanje svoje knjige koristiti obimnu stranu literaturu, a da se ipak nigdje ropski ne povedu za stranim uzorima, već stvore djelo prilagođeno našim prilikama, djelo koje u mnogim dijelovima pokazuje izrazitu originalnost.

Sve ove činjenice ogledaju se jasno u samoj knjizi, i uzme li se k tome u obzir da ona ispunjava osjetnu prazninu u našoj stručnoj literaturi, osjetnu upravo u današnje vrijeme, možemo slobodno reći da njoj neke posebne preporuke ni s koje strane neće trebati. Ako sam se i pored toga odazvao molbi kolega Sabioncella i Filipovića da napišem ovo nekoliko riječi predgovora njihovom vrijednom djelu, učinio sam to zbog toga što nisam ni mogao ni htio izbjeći onaj makar neznatni dio odgovornosti koji na mene otpada time što sam sastavljanje ovakvog djela preporučio, podupirao i stalno sa simpatijom pratio.

Z a g r e b, u s v i b n j u 1946.

R. P o d h o r s k y

PREDGOVOR AUTORA

U našoj višegodišnjoj praksi u industriji i na Sveučilištu uvidjeli smo neophodnu potrebu za jednim laboratorijskim priručnikom za kemijsko ispitivanje materijala na našem jeziku. Ta se potreba osobito pokazala kod srednje stručnog laboratorijskog osoblja — naših laboranata — i to u prvom redu zbog njihovog nepoznavanja stranih jezika, kao i zbog premalog stručnog znanja, a da bi se mogli služiti stranom literaturom, sve kad bi i poznavali strane jezike.

Isto tako i studentima kemije na Sveučilištu, koji često dolaze sa slabim poznavanjem stranih jezika, takav će laboratorijski priručnik moći korisno poslužiti u njihovom studiju analitičke kemije. Većina se njih sve do konca studija uopće ne snalazi u opširnoj stranoj stručnoj literaturi, a domaće literature na ovom polju tako reći i nema, pa će im ovaj priručnik i tu prazninu donekle ispuniti i osposobiti ih za daljnji napredak u struci.

Iz gornjih razloga nužno se nameće uslov, da ovakav laboratorijski priručnik bude pisan lako razumljivo i da sadrži sve ono, što je moderna nauka i praksa dala na polju kemijskog ispitivanja materijala. Stoga naučni nivo naše knjige nije na onom stepenu, na kojem bi bio, da je knjiga pisana samo za više stručno osoblje. Glavna nam je želja bila da kao ljudi iz prakse damo u tom laboratorijskom priručniku ono, što treba mlađim praktičarima u laboratoriju bilo u industriji bilo u školi. Zato smo upotrijebili po mogućnosti najjednostavnija tumačenja, od kojih se mnoga ne baziraju na najnovijim —

više puta teže shvatljivijim — naučnim zasadama (tako smo na pr. u knjizi uzeli da je jedinica atomske težine atomska težina vodika, iz razumljivih razloga jednostavnosti tumačenja, i t. d.).

Knjigu smo zamislili u dva dijela: opći i specijalni. U općem dijelu, koji evo predajemo javnosti, opisani su opći principi i metode rada u kemijskom analitičkom laboratoriju. U drugom dijelu, koji pripremamo u saradnji s više stručnjaka iz prakse, dat ćemo točne propise za tehničku analizu materijala anorganske kemijske industrije i metalurgije (rude, metali, legure, ugljeni, plinovi, voda, gnojiva, građevni i vatro-stalni materijal i t. d.), kao i uslove za ocjenu tehničke i trgovačke vrijednosti uz kratku tehnološku bilješku o dobivanju i upotrebi dotičnog materijala. Drugi dio će stoga moći korisno upotrijebiti i laboranti i studenti kemije kao i inženjeri i kemičari iz prakse, jer su propisi za sve jednaki.

U uvodu ovog općeg dijela dali smo kratki pregled glavnih pojmova kemije, koji su potrebni nižem stručnom osoblju za razumijevanje kemijskih reakcija kod analize.

Propise za pripremu raznih rastopina ili izvađanje pojedinih analitičkih ispitivanja obično smo dali u direktnoj formi, jer je najkraća i najuvjerljivija, a upotrebljavaju je i mnogi strani narodi.

Kod pripremanja volumetrijskih rastopina određenog titra dali smo svaki put točni propis sa računom i formulom, iako se je mogao dati samo jedamput općeniti princip. Tu moguće nepotrebnu opširnost upotrijebili smo samo zato, što je knjiga namijenjena i nižem stručnom osoblju, koje moguće ne bi znalo uvijek pravilno upotrijebiti onaj opći princip, te ovako može svaku rastopinu napraviti točno onakvom kakva se želi.

Kemijske jednačbe, koje su nam služile za tumačenje pripremanja volumetrijskih rastopina, dali smo često u shematskom obliku. Na taj se način dobija mnogo bolji pregled, jer iz shematske jednačbe ispadnu oni dijelovi, koji za samo razumijevanje ili izračunavanje nisu potrebni. Ovaj način — kod

nas do sada neuobičajen — može se naći uostalom i u stranoj literaturi.

Sva opisana poglavlja pisana su u glavnom iz vlastitog iskustva, jedino poglavlje o spektralnoj analizi pisano je na temelju literature, jer se nijedan od nas nije služio tim ispitivanjem. Uvrstili smo je ipak zbog toga, što je moderna i vrlo korisna metoda u metalurškim laboratorijima, te će se sigurno danas-sutra uvesti i kod nas.

Poglavlje o dokimastičnim određivanjima izišlo je opširnije zbog osebjnosti same metode, te je veliki dio specijalnih ispitivanja ušao u opći dio priručnika.

Poglavlje »Pomoć za slučaj nesreće« obradili smo dosta opširno s razloga, što se tome u laboratorijima obično posvećuje vrlo malo pažnje, a ipak kemičar mora poznavati sve navedene slučajeve. Osim toga se ovo i u kemijskim priručnicima često ne nalazi.

Domaće i strane izraze za kemikalije dali smo u obliku jednog rječnika na kraju knjige. Smatramo, da će on vrlo dobro doći svima, a naročito mlađem još neiskusnom laboratorijskom osoblju. Kako su se kod nas do sada, a i danas se još uvijek upotrebljavaju kemikalije njemačkih firma, te kako je i laboratorijska literatura, koja kod nas postoji, u glavnom njemačka, dali smo osim hrvatskog i latinskog naziva i njemačke. Latinska pak imena često dolaze kao glavna na mnogim i njemačkim i domaćim kemikalijama.

Što se tiče terminologije, služili smo se našom uobičajenom zagrebačkom kemijskom terminologijom. Kako i ova nije potpuno jedinstvena, to smo upotrijebili u takvim slučajevima termine, koje smo smatrali najpogodnijima. U nekim slučajevima uzeli smo do sada neupotrebljavane ili rijetko upotrebljavane izraze, kao na pr. polovljenje, četvrtanje, troskovanje i sl.

Sa dosta opširnim popisom literature htjeli smo olakšati svakome daljnji studij pojedinih područja iznesenih u našem priručniku. Nažalost rusku literaturu nismo bili u mogućnosti staviti u popis u onom opsegu, koji sigurno zaslužuje, zbog toga što nam do danas nije bila pristupačna.

Na kraju zahvaljujemo gg. Dr. R. Podhorskome, Dr. St. Miholiću, Dr. M. Deželiću i ing. B. Marjanoviću na stručnim savjetima, koje su nam dali u pojedinim pitanjima, A. Gecu na pomoći, koju nam je pružio kod izrade slika, te Nakladniku kao i Hrvatskom tiskarskom zavodu, koji su omogućili štampanje ovog priručnika.

Bit ćemo zadovoljni, ako ovaj naš prilog korisno posluži obnovi i daljnjoj izgradnji naše domovine.

U Zagrebu, siječnja 1946.

AUTORI

SADRŽAJ

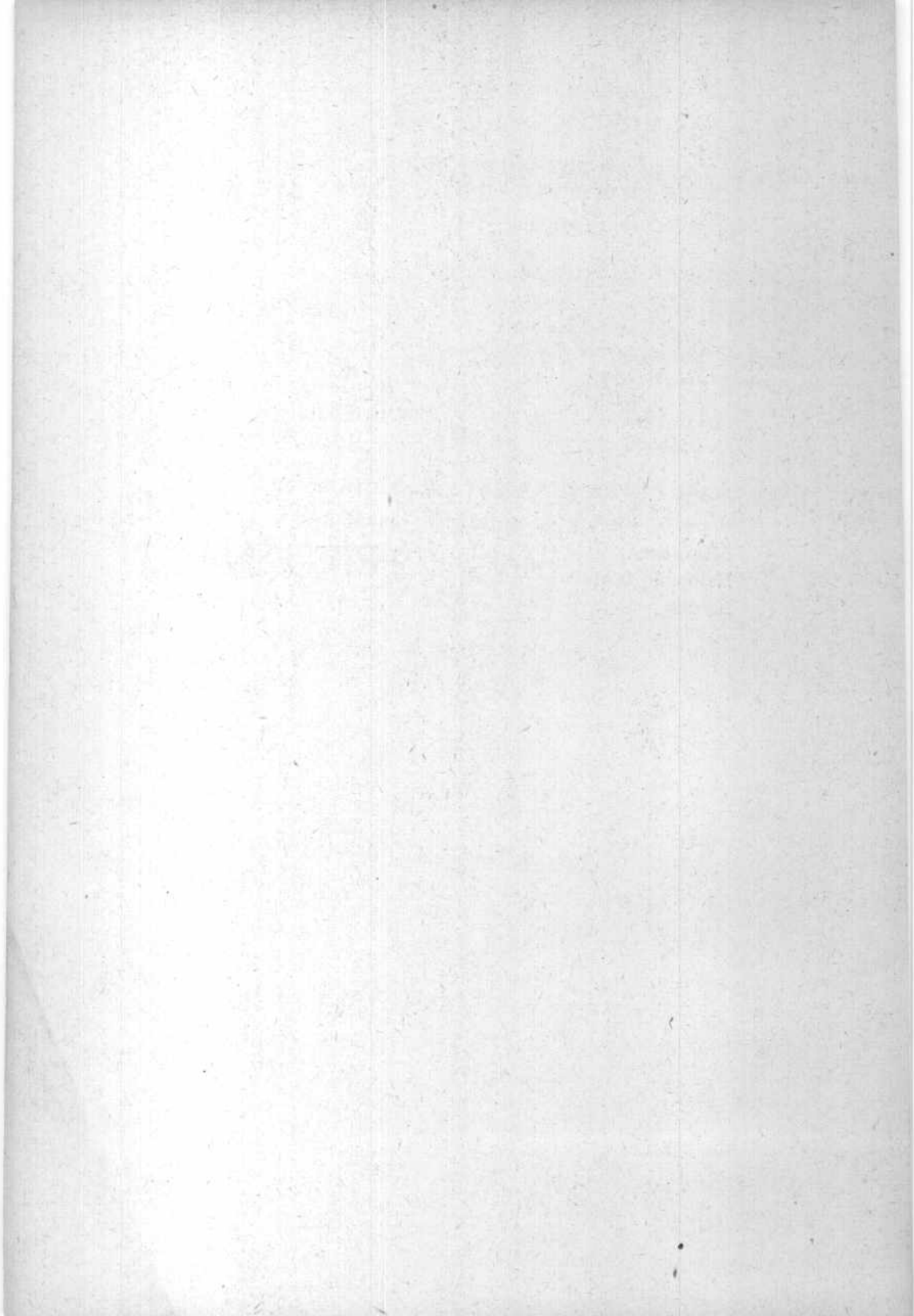
	Strana
Predgovor - - - - -	III
Predgovor autora - - - - -	V
Sadržaj - - - - -	IX
UVOD - - - - -	1—9
I. O UZIMANJU I PRIPREMI UZORKA ZA ANALIZU - - - - -	10—21
Rude - - - - -	13
Ugljen i koks - - - - -	14
Vatrostalni materijal - - - - -	15
Troska - - - - -	15
Sirovo željezo - - - - -	15
Čelik i lijevano željezo - - - - -	16
Ferolegure i kovine - - - - -	18
Kovine i legure - - - - -	19
Tekućine i masti - - - - -	20
II. O RASTAPANJU I RAŠČINJANJU - - - - -	22—23
Rastapanje - - - - -	22
Raščinjanje - - - - -	24
Ispravan rad s platinskim posudem - - - - -	26
III. O GRAVIMETRIJSKIM ODREĐIVANJIMA - - - - -	29—49
Obaranje - - - - -	29
Pretvaranje oborenog taloga u kemijski spoj prikladan za vaganje - - - - -	37
Vaganje - - - - -	43
Izračunavanje količine traženog sastavnog dijela - - - - -	47
Rastavljanje pojedinih sastojaka - - - - -	49
	IX

	Strana
IV. O VOLUMETRIJSKIM ODREĐIVANJIMA	50—148
Metoda neutralizacije	56—70
Metiloranž	59
Metilno crvenilo	59
Neutralno crvenilo	59
Fenolftalein	59
Priprema titracionih rastopina	60
n/10 HCl	60
n/10 H ₂ SO ₄	62
n/10 NaOH	62
n/10 KOH	63
Alkoholna KOH	63
n/10 Ba(OH) ₂	64
n/10 rastopina NaOH + Na ₂ CO ₃	64
Rastopina NaOH i H ₂ SO ₄ za određivanje P u čeliku	65
Rastopina NaOH za određivanje S po Holt- haus-u	69
Metode oksidacije	70—104
Škrob	75
Metiloranž i metilno crvenilo	75
Feroin	75
Setoglaucin	76
Difenilamin	76
Difenilbenzidin	76
Natrijev difenilaminsulfonat	77
n/10 KMnO ₄	77
n/10 KBrO ₃	87
n/10 K ₂ Cr ₂ O ₇	89
n/10 rastopina joda	90
n/10 Na ₂ S ₂ O ₃	93
Empirička rastopina joda i Na ₂ S ₂ O ₃	98
n/10 Ce(SO ₄) ₂	103
Metode redukcije	105—122
n/10 i n/50 FeSO ₄	108
Rastopina TiCl ₃	112
Rastopina As ₂ O ₃	117
n/10 C ₂ H ₂ O ₄	119
Rastopina CrCl ₂	121
Rastopina SnCl ₂	121
Taložne metode	122—138
Titracija bez indikatora	122
Titracija po Mohr-u	122

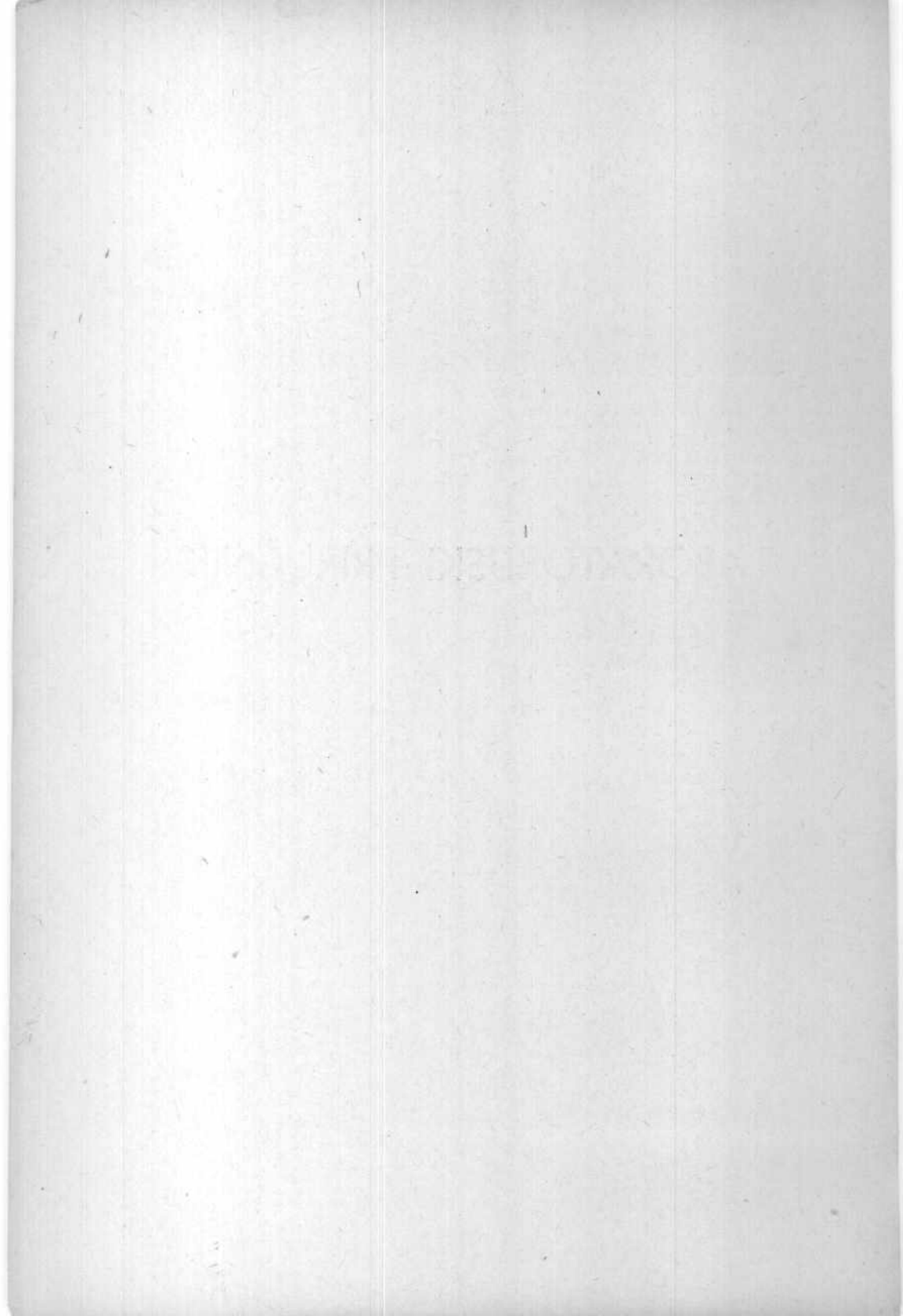
	Strana
Titracija po Volhard-u - - - - -	123
Adsorpcioni indikatori - - - - -	124
n/10 AgNO ₃ - - - - -	126
n/10 NaCl - - - - -	126
n/10 NH ₄ CNS - - - - -	127
Rastopina ferisulfata - - - - -	128
Rastopina K ₂ CrO ₄ - - - - -	128
Hidrolitički postupak - - - - -	128
n/10 rastopina kalijeve palmitata - - - - -	129
Rastopina sapuna po Clark-u - - - - -	131
Metoda dodirnom reakcijom - - - - -	131
Rastopina Na ₂ S - - - - -	132
Rastopina K ₄ Fe(CN) ₆ - - - - -	133
Rastopina amonijeva molibdata - - - - -	135
Titracija niklja po Moore-u - - - - -	135
Rastopina KCN - - - - -	136
Rastopina AgNO ₃ - - - - -	137
Rastopina KJ - - - - -	137
Normalne probe i fiksantni - - - - -	138—141
Normalne probe - - - - -	138
Fiksantni - - - - -	139
Praktične upute za rad u volumetriji - - - - -	141—148
V. FIZIKALNE I FIZIKALNO-KEMIJSKE METODE I MJERENJA U ANALITIČKOM LABORATORIJU - - - - -	149—253
Određivanje specifične težine - - - - -	149—159
Specifična težina krutih tvari - - - - -	150
Specifična težina tekućina - - - - -	152
Specifična težina plinova - - - - -	157
Određivanje tvrdoće - - - - -	159
Električna mjerenja - - - - -	160—168
Mjerenje temperature - - - - -	168—175
Mjerenje tlaka i vakuuma - - - - -	175—179
Mjerenje tlaka - - - - -	175
Mjerenje vakuuma - - - - -	177
Elektroanaliza - - - - -	179—185
Kolorimetrijska i fotometrijska određivanja - - - - -	186—200
Lambert - Beer-ov zakon - - - - -	186

	Strana
Fotometri - - - - -	189
Kolorimetri - - - - -	196
Potenciometrička titracija - - - - -	200—214
Potenciomtar za kompenzaciju metodu -	204
Cijevni potenciomtar - - - - -	204
Potenciometrička titracija - - - - -	207
Određivanje koncentracije vodikovih iona, pH -	215—231
Elektrometričko određivanje pH - - - -	220
Kolorimetričko određivanje pH - - - -	228
Standard-rastopine - - - - -	230
Polarografska određivanja - - - - -	232—242
Princip polarografije - - - - -	232
Polarograf - - - - -	234
Polarografska krivulja - - - - -	235
Spektralna analiza - - - - -	242—253
Princip - - - - -	243
Spektralni aparat - - - - -	245
Fotometriiranje spektralnih linija - - -	248
Postupci mjerenja - - - - -	249
VI. O ANALIZI PLINOVA - - - - -	254—275
Uzimanje uzorka plinova - - - - -	255
Odmjerenje volumena plinova i redukcija volumena na normalne okolnosti - - -	258
Glavni izvori pogrešaka kod analize plinova	262
Metode analize plinova - - - - -	263
Aparati za tehničku analizu plinova - - -	271
VII. O DOKIMASTIČNIM ODREĐIVANJIMA - -	276—304
Princip - - - - -	276
Taljenje ili raščinjavanje - - - - -	277—293
Postupak raščinjanja u zdjelici - - - -	279
Postupak raščinjanja u loncu - - - - -	284
Izbor postupka raščinjanja - - - - -	293
Kupeliranje - - - - -	293—298
Postupak - - - - -	294
Odjeljivanje - - - - -	298—304
Rastapanje u HNO_3 - - - - -	298
Rastapanje u H_2SO_4 - - - - -	303

	Strana
VIII. O LABORATORIJSKOM PRIBORU I NEKIM LABORATORIJSKIM OPERACIJAMA - - -	305—347
Pripremanje rastopina - - - - -	341—347
IX. POMOĆ ZA SLUČAJ NESREĆE - - - - -	348—353
Opekline - - - - -	349
Opekline od kiselina - - - - -	349
Opekline od jakih alkalija - - - - -	350
Krvarenja - - - - -	350
Nesvjestica - - - - -	350
Otrovanje - - - - -	350
Ormarić za prvu pomoć - - - - -	353
X. NAŠI I STRANI NAZIVI ZA KEMIKALIJE -	354—358
Pomoćni rječnik za najvažnije kemikalije - -	359—379
Literatura - - - - -	380—384
Pomoćne tablice - - - - -	385—389
Kazalo - - - - -	391—399



LABORATORIJSKI PRIRUČNIK



UVOD

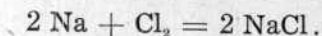
Da se može s gospodarstvenog gledišta stručno voditi proizvodnja nekog tehničkog produkta, i da se može pouzdano prosuditi vrijednost gotovog proizvoda, bezuvjetno je potrebna među ostalim ispitivanjima i kemijska analiza. S jedne strane dakle kemijska analiza služi za pravilno vođenje i nadziranje rada u pogonu, a s druge strane daje podatke o svojstvima i kakvoći proizvedenog produkta. Na taj način je kemijska analiza jednako važna za proizvađača, kupca i potrošača.

Kemijska analiza daje kemijski sastav analizirane tvari, od kojeg u glavnom ovise svojstva te tvari. Analizirati prema tome neku tvar znači rastaviti je u njezine sastavne dijelove i odrediti koji su to sastavni dijelovi (kvalitativna analiza) i u kojoj se količini nalaze u analiziranoj tvari (kvantitativna analiza). Tako možemo vodu analizom rastaviti na vodik i kisik i mjerenjem odrediti, da vodika ima (po volumenu) dvaput više od kisika. Time je određen kemijski sastav vode: voda se sastoji iz dva dijela vodika i jednog dijela kisika. Svaka voda, ma gdje ju našli i analizirali, sastoji se iz vodika i kisika. A ipak iz iskustva znamo, da nije svaka voda po okusu jednaka, da svaka voda nije prikladna na pr. za punjenje parnih kotlova i t. d. To dolazi odatle, što prirodna voda nije nikada potpuno čista, već se u njoj nalaze rastopljene različite količine raznih mineralnih tvari i plinova, koji daju vodi ta različita svojstva. Moramo li dakle izvršiti analizu neke vode, ne ćemo tražiti njen elementarni kemijski sastav, koji je uvijek isti i poznat, već one sastojine, iz kojih ćemo zaključiti na upotrebljivost analizirane vode. Kako je u industriji elementarni sastav analiziranih sirovina i proizvoda većinom poznat, to ćemo kemijskom analizom određivati one sastojine, od kojih ovisi njihova trgovačka ili tehnička vrijednost, t. j. vrijedne i škodljive sastojine. Na pr. veća količina sumpora i fosfora u čeliku čini ovog za stanovite svrhe neupotrebljivim. Zadaća je dakle kemijske analize odrediti količinu

sumpora i fosfora u čeliku, a ne rastaviti čelik na sve elemente, koje on sadrži. Takvu kemijsku analizu, kojom određujemo upotrebljivost i trgovačku vrijednost nekog produkta, nazivljemo tehničkom kemijskom analizom. Kako je kvalitativni sastav industrijskih sirovina i produkata većinom poznat, to ćemo se dalje baviti poglavito kvantitativnom analizom.

Kemijska analiza je ogranak velike kemijske nauke, te je za razumijevanje i pravilno provođenje kemijskih analiza potrebno poznavanje bar osnovnih pojmova kemije. Zato ćemo ovdje samo ukratko spomenuti neke osnovne pojmove kemije.

Sve tvari sastavljene su iz oko 90 poznatih osnovnih tvari, elemenata ili počela, koji se dijele na nekovine ili metaloide i kovine ili metale. Elementi se spajaju međusobno u kemijske spojeve. Jednostavnosti radi dali su kemičari svakom elementu jedan kratki znak, t. zv. simbol elementa. Isto tako se i kemijski spojevi označuju kemijskim formulama, koje nisu ništa drugo nego skup simbola onih elemenata, koji grade kemijski spoj. Same kemijske promjene ili reakcije prikazujemo kratko kemijskim jednadžbama. Tako na pr. kemijsku reakciju spajanja elementa natrija Na s elementom klorom Cl u kemijski spoj natrijev klorid NaCl prikazujemo ovom kemijskom jednadžbom:



Ta nam jednadžba kaže, da se 2 atoma natrija spaja s 2 atoma klora u 2 molekule natrijeva klorida. Molekula natrijeva klorida sastoji se dakle iz jednog atoma natrija i jednog atoma klora.

Atom i jesu najmanje čestice neke tvari i obično ne postoje sami, već se sjedinjuju u molekule. Najmanje čestice kemijskog spoja, koje još uvijek imaju sva svojstva tog spoja, jesu dakle molekule. Kako su atomi i molekule izvanredno male čestice tvari, to su i težine atoma i težine molekula izvanredno male. Zato se u kemiji služimo t. zv. atomskim i molekularnim težinama. Atomska težina nekog elementa je broj koji pokazuje, koliko puta je atom nekog elementa teži od atoma vodika, kojega smo uzeli za jedinicu. Tako je atomska težina kisika 16, što znači, da je atom kisika 16 puta teži od atoma vodika. Molekularna težina je također broj, koji pokazuje težinu dotičnog molekula, ako je molekularna težina vodika 2. Molekularnu težinu nekog kemijskog spoja možemo lako izračunati, ako znamo njegovu kemijsku formulu, zbrajanjem atomskih težina svih atoma u molekuli. Na pr. sumporna kiselina ima formulu H_2SO_4 , i sastoji se iz: 2 atoma vodika atomske

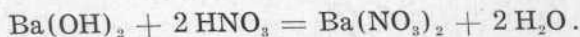
težine 1, jednog atoma sumpora atomske težine 32 i 4 atoma kisika atomske težine 16. Zbrajanjem dobijamo: $2 \times 1 + 1 \times 32 + 4 \times 16 = 2 + 32 + 64 = 98$. Molekularna težina sumporne kiseline je dakle 98.

Kemijski spojevi nastaju spajanjem atoma. Kod tih spajanja nađeno je, da se jedan atom vodika ili više njih mogu spajati s jednim ili više atoma nekog drugog elementa. Tako se jedan atom vodika spaja s jednim atomom klora, dva atoma vodika s jednim atomom kisika, tri atoma vodika s jednim atomom fosfora, četiri atoma vodika s jednim atomom ugljika i t. d. Ta sposobnost atoma nekog elementa, da se može spojiti s određenim brojem atoma vodika ili kojeg drugog elementa, zove se valencija. Jednovalentni elementi bit će dakle oni, čiji se atom spaja ili zamjenjuje s jednim atomom vodika; dvovalentni oni, čiji se atom spaja ili zamjenjuje s dva atoma vodika i t. d. Elementi mogu biti do osmerovalentni. Jedan te isti element može biti i viševalentan. Tako na pr. željezo je dvo- i trovalentno; mangan je dvo-, tro-, četvero-, šestero- i sedmerovalentan i t. d. Kraticom možemo valentnost elementa prikazati tako, da uz simbol elementa stavimo broj valencija, na pr. Fe(II) i Fe(III), ili Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(VI) i Mn(VII) i t. d.

Kemijske spojeve dijelimo u tri glavne grupe: kiseline, lužine i soli. Kiseline jesu oni kemijski spojevi nekovina s vodikom, koji u vodenoj rastopini pokazuju kiselu reakciju, t. j. modru boju lakmusa mijenjaju u crvenu. Vodikovi se atomi u kiselini mogu zamijeniti s drugim atomima. Prema broju zamjenljivih vodikovih atoma u kiselini razlikujemo: jednobazične, dvobazične, trobazične kiseline i t. d. Na pr. solna kiselina HCl je jednobazična, sumporna kiselina H_2SO_4 je dvobazična, fosforna kiselina H_3PO_4 je trobazična i t. d. Lužine, baze ili hidroksidi jesu kemijski spojevi kovina s atomskom skupinom -OH, koju zovemo hidroksil. Lužine, koje se rastapaju u vodi, pokazuju lužnatu ili bazičnu reakciju, t. j. crvenu lakmusovu boju pretvaraju u modru. Prema broju OH-skupina razlikujemo jedno-, dvo-, tro-, četverokisele lužine. Na pr. natrijeva lužina NaOH je jednokisela, barijeva lužina $Ba(OH)_2$ je dvokisela i t. d. Pomiješamo li kiseline s lužinama, dolazi do kemijske reakcije i stvaraju se novi kemijski spojevi soli. Na pr. natrijeva lužina NaOH i solna kiselina HCl daju natrijev klorid NaCl:



ili barijev hidroksid $Ba(OH)_2$ i dušična kiselina HNO_3 daju barijev nitrat $Ba(NO_3)_2$:



Vidimo, da se sol sastoji uvijek iz kovine i ostatka kiseline. Prema ostatku kiseline, koju soli sadrže, dijelimo ove na: kloride (-Cl), bromide (-Br), jodide (-J), nitrata (-NO₃), sulfide (=S), sulfate (=SO₄), karbonate (=CO₃), fosfate (≡PO₄), silikate (=SiO₃), arsenate (≡AsO₄), kromate (=CrO₄), permanganate (-MnO₄) i t. d. Na pr. kalijev klorid = KCl, natrijev nitrat = NaNO₃, bakreni sulfid = CuS, barijev sulfat = BaSO₄, kalcijev karbonat = CaCO₃, amonijev fosfat = (NH₄)₃PO₄, magnezijev silikat = MgSiO₃, natrijev arsenat = Na₃AsO₄, kalijev kromat = K₂CrO₄, kalijev permanganat = KMnO₄ i t. d. Ako u višebazičnoj kiselini (na pr. H₂SO₄) nisu svi vodikovi atomi zamijenjeni s kovinom, nastaju kisele soli, kao na pr. kiseli natrijev sulfat NaHSO₄. Prema tome koliko je atoma vodika zamijenjeno s kovinom, stavljamo kod ovih soli izraz mono-, di- ili bi-, tri-: NaH₂PO₄ je mononatrijev fosfat, Na₂HPO₄ je dinatrijev fosfat i Na₃PO₄ je trinatrijev fosfat.

Postoji još jedna velika grupa kemijskih spojeva, a to su oksidi. Oksidi jesu spojevi elemenata s kisikom. Na pr. kalcijev oksid CaO, aluminijev oksid Al₂O₃, ferooksid FeO, ferioksid Fe₂O₃. Kod viševalentnih elemenata, gdje postoji i više oksida, obično ih nazivljemo prema broju atoma kisika: monoksidi, dioksidi, trioksidi i t. d. Na pr. ugljikov monoksid CO, ugljikov dioksid CO₂, arsenov trioksid As₂O₃, arsenov pentoksid As₂O₅. Ili jednostavnije: FeO je željezni (II) oksid, Fe₂O₃ je željezni (III) oksid, Mn₂O₇ je manganov (VII) oksid i t. d.

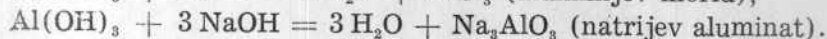
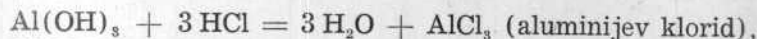
Rastapanjem kovinskih oksida u vodi nastaju lužine ili baze:



a rastapanjem nekovinskih oksida u vodi nastaju kiseline:

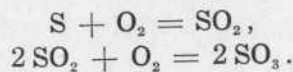


Zato nazivamo kovinske okside bazičnim oksidima, a nekovinske okside kiselim oksidima. Ima međutim kovinskih oksida, koji se ponašaju i kao bazični i kao kiseli oksidi; takav je na pr. aluminijev oksid Al₂O₃. Ima i nekovinskih oksida, koji se ponašaju kao bazični i kiseli oksidi, na pr. arsenov trioksid As₂O₃. Takve okside nazivamo amfoterni oksidi, jer daju soli i s lužinama i s kiselinama:

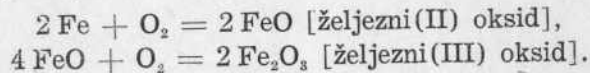


Kemijska pojava spajanja neke tvari s kisikom zove se oksidacija, a ona oduzimanja kisika redukcija. Sumpor

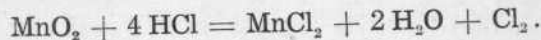
se na pr. oksidira kisikom u sumporni dioksid SO_2 , a ovaj se može još dalje oksidirati u sumporni trioksid SO_3 :



Oksidaciju željeza možemo prikazati ovim jednažbama:



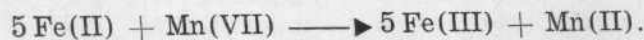
Redukciju manganova dioksida MnO_2 sa solnom kiselinom prikazujemo jednažbom:



Kod ove reakcije manganov dioksid se reducira, a solna kiselina se je oksidirala. Odatle izlazi, da je uz pojavu oksidacije jedne tvari vezana redukcija druge tvari. Tvari, koje vrše oksidaciju, zovemo oksidacionim sredstvima ili oksidansima, a tvari, koje vežu kisik, t. j. koje reduciraju, redukcionim sredstvima. Poznata oksidaciona sredstva jesu: kisik O_2 , vodikov superoksid H_2O_2 , manganov dioksid MnO_2 , kalijev permanganat KMnO_4 , kalijev bikromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, kalijev klorat KClO_3 , dušična kiselina HNO_3 , perklorna kiselina HClO_4 i t. d. Neka redukciona sredstva: vodik H_2 , sumporovodik H_2S , sumporni dioksid SO_2 , ferosulfat FeSO_4 , stanoklorid SnCl_2 , titanov triklorid TiCl_3 , hidrazin-sulfat $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ i t. d.

Iz gornjih jednažba oksidacije sumpora u sumporni dioksid vidimo, da je sumpor iz elementarnog stanja prešao u četverovalentni sumporni atom, a kod oksidacije sumpornog dioksida u sumporni trioksid prešao je četverovalentni sumpor u šesterovalentni. Isto to imamo i kod oksidacije željeza, t. j. prijelaz iz elementarnog stanja u dvovalentni željezni atom, kao i prijelaz iz dvovalentnog željeza u trovalentno. Oksidacija je dakle prijelaz niževalentnih atoma u viševalentne, a redukcija je prijelaz iz viševalentnih u niževalentne atome. U gornjem primjeru redukcije manganova dioksida sa solnom kiselinom prešao je četverovalentni manganov atom manganova dioksida u dvovalentni atom manganova klorida. Radi toga možemo jednostavnosti i kratkoće radi pisati procese oksidacije i procese redukcije ovako:

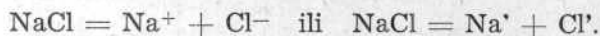
1. Oksidacija dvovalentnog željeza s kalijevim permanganatom, u kome je mangan sedmerovalentan:



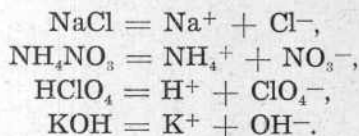
2. Redukcija trovalentnog željeza sa stanokloridom, u kome je kositar dvovalentan:



Rastapanjem tvari u bilo kakvom rastapalu (voda, alkohol, benzol i t. d.) raspada se tvar u molekule. Kušamo li provadati električnu struju kroz takve rastopine, vidjet ćemo, da neke rastopine provadaju struju, dok ju druge ne provadaju. Rastopina natrijeva klorida u vodi provada električnu struju, ali rastopina šećera u vodi je ne provada. Sve rastopine kiselina, lužina i soli u vodi provadaju električnu struju i zovu se elektroliti. Rastopine većine organskih tvari (šećera, alkohola i t. d.) u vodi ili u kakvom organskom rastapalu (eter, benzol, benzin i t. d.) ne provadaju električnu struju, te se zovu neelektroliti. Koji je razlog provođanja električne struje kod rastopina elektrolita? Molekule elektrolita raspadaju se u vodenim rastopinama na tako zvane ione. Ioni su atomi ili atomske skupine nabijene električnim nabojem. Pozitivnim električnim nabojem nabijeni ioni su kationi, a oni negativno nabijeni su anioni. Svaki elektrolit raspada se dakle u vodenoj rastopini na katione i anione. Rastapanjem natrijeva klorida NaCl u vodi raspada se njegova molekula na natrijev ion, koji je kation, i na klorov ion, koji je anion. Katione označujemo znakom plus (+) ili točkom (·), a anione minusom (-) ili crticom ('). Raspadanje natrijeva klorida u vodi na natrijeve i klorove ione prikazujemo dakle ovako:



Raspadanje molekula elektrolita u vodenoj rastopini na ione nazivamo u kemiji elektrolitičkom disocijacijom. Sve kovine, vodik i amonij (NH_4 -skupina) daju u vodenoj rastopini katione, a ostaci kiselina i OH-skupina daju anione:



I ioni imaju svoju valenciju, koja se očituje u količini električnog naboja iona. Jednovalentni ioni imaju jedan naboj, dvovalentni dva, trovalentni tri i t. d. Valencija se iona u glavnom poklapa s valencijom atoma, odnosno atomskih skupina tako, da i ioni raznovalentnih kovina mogu biti raznovalentni. Na pr.:

K a t i o n i:

Jednovalentni:	Dvo- i trovalentni:
H ⁺ vodikov ion	Mg ⁺⁺ magnezijev ion
NH ₄ ⁺ amonijev ion	Ca ⁺⁺ kalcijev ion
Na ⁺ natrijev ion	Ba ⁺⁺ barijev ion
K ⁺ kalijev ion	Ni ⁺⁺ nikaljni ion
	Co ⁺⁺ kobaltov ion
	Zn ⁺⁺ cinkov ion
	Pb ⁺⁺ olovni ion
	Al ⁺⁺⁺ aluminijev ion
	Bi ⁺⁺⁺ bizmutov ion

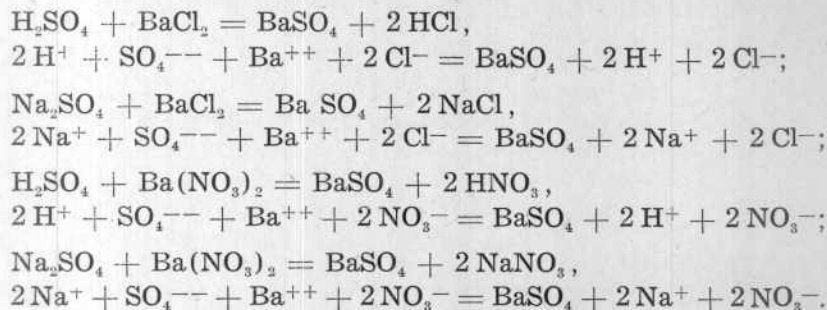
Raznovalentni:

Cu ⁺	jednovalentni bakarni ion ili kupro-ion
Cu ⁺⁺	dvovalentni » » » kupri-ion
Hg ⁺	jednovalentni živin ion ili merkuro-ion
Hg ⁺⁺	dvovalentni » » » merkuri-ion
Fe ⁺⁺	dvovalentni željezni ion ili fero-ion
Fe ⁺⁺⁺	trovalentni » » » feri-ion
Mn ⁺⁺	dvovalentni manganov ion ili mangano-ion
Mn ⁺⁺⁺	trovalentni » » » mangani-ion
Cr ⁺⁺	dvovalentni kromov ion ili kromo-ion
Cr ⁺⁺⁺	trovalentni » » » kromi-ion
Sn ⁺⁺	dvovalentni kositarni ion ili stano-ion
Sn ⁺⁺⁺⁺	četverovalentni » » » stani-ion
Sb ⁺⁺⁺	trovalentni antimonov ion ili antimonio-ion
Sb ⁺⁺⁺⁺⁺	peterovalentni » » » antimoni-ion

A n i o n i:

Jednovalentni:	Dvo- i trovalentni:
Cl ⁻ klorov ion	S ⁻⁻ sumporni ili sulfid-ion
Br ⁻ bromov ion	SO ₄ ⁻⁻⁻ sulfat-ion
J ⁻ jodov ion	SO ₃ ⁻⁻⁻ sulfit-ion
F ⁻ fluorov ion	S ₂ O ₃ ⁻⁻⁻ tiosulfat-ion
NO ₃ ⁻ nitrat-ion	C ₂ O ₄ ⁻⁻⁻ oksalat-ion
ClO ₄ ⁻ perklorat-ion	CrO ₄ ⁻⁻⁻ kromat-ion
CN ⁻ cijanov ion	MoO ₄ ⁻⁻⁻ molibdat-ion
C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ acetat-ion	WO ₄ ⁻⁻⁻ volframat-ion
MnO ₄ ⁻ permanganat-ion	PO ₄ ⁻⁻⁻ fosfat-ion
VO ₃ ⁻ vanadat-ion	AsO ₃ ⁻⁻⁻ arsenit-ion
	AsO ₄ ⁻⁻⁻ arsenat-ion.

Kemijske reakcije u rastopinama elektrolita vršit će se dakle između ionova, a u rastopinama neelektrolita između molekula. Kemijske reakcije između ionova prikazujemo ionskim jednačinama, koje imaju radi svoje preglednosti prednost pred običnim kemijskim jednačinama, što ćemo vidjeti iz slijedećeg primjera. Rastopina sumporne kiseline H_2SO_4 ili rastopina bilo kojeg topivog sulfata (na pr. Na_2SO_4) daje s rastopinom bilo koje topive barijeve soli [na pr. $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$] bijeli talog barijeva sulfata $BaSO_4$. Prikažemo li ovu reakciju stvaranja bijelog taloga barijeva sulfata kemijskom jednačinom u molekularnom i ionskom obliku, imamo:



Iz ovih jednačina vidimo, da nije za kemijsku reakciju stvaranja netopivog barijeva sulfata važno koji se sulfat pomiješa u rastopini s kojom barijevom soli, već je važno, da su u rastopini prisutni SO_4^{--} i Ba^{++} , koji se spajaju u $BaSO_4$. Osim toga kod pisanja u obliku iona vidimo, da se neki isti ioni nalaze i na lijevoj i na desnoj strani jednačine (H^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^-), jer nisu stupili u kemijsku reakciju. Pisanje dakle takvih iona nije potrebno. Zato ćemo gornju reakciju stvaranja $BaSO_4$ prikazati ionskom jednačinom ovako:



Ili općenito: kod pisanja ionskih jednačina uzimlju se samo oni ioni, koji stupaju u kemijsku reakciju. Tako ćemo na pr. redukciju rastopine feroklorida s rastopinom stanoklorida prikazati ovom ionskom jednačinom:



Time smo prošli kratko sve glavne pojmove kemije, koji su potrebni za razumijevanje kemijskih reakcija kod analiza.

Pitanje je sada, kako dolazi tehnička kemijska analiza do svog cilja, t. j. do određivanja kemijskog sastava analizirane

tvori. Od onog što želimo analizirati, moramo najprije uzeti pravilan uzorak za analizu. Taj uzorak zatim podvrgnemo kemijskoj analizi, ili u rastopini, ili u krutom stanju (na pr. određivanje ugljika i sumpora u čeliku spaljivanjem u struji kisika), ili u plinovitom stanju (analiza plinova). Najčešći je slučaj analize u rastopini analizirane tvari. Tokom analize možemo traženi sastavni dio izlučiti ili kao takav, ili u obliku nekog njegovog kemijskog spoja, a količinu odrediti vaganjem. Takav postupak određivanja vaganjem nazivamo gravimetrijskim određivanjem (gravis = težak). Ili možemo traženi sastavni dio dovesti u dodir s određenim volumenom rastopine neke tvari, s kojom on stupa u kemijsku reakciju, te iz potrošenog volumena rastopine odrediti količinu traženog sastavnog dijela. Taj postupak u analizi zovemo volumetrijskim određivanjem. Radi li se o analizi plinova, određujemo sastavni dio plina mjerenjem volumena plina, a postupak nazivamo volumetrijom plinova.

I. O UZIMANJU I PRIPREMI UZORKA ZA ANALIZU

Rekli smo, da tehničkom kemijskom analizom ispitujemo upotrebljivost i trgovačku vrijednost neke industrijske sirovine ili gotovog produkta. Međutim većina industrijskih sirovina i produkata nisu potpuno homogene tvari, t. j. nemaju u cijelom svom sadržaju isti kemijski sastav, kao što vidimo iz slijedećih primjera:

1. Iz jednog vagona limonita uzet je uzorak i ispitan tako, da su posebno analizirani krupni komadi iznad 20 mm veličine zrna, a posebno sitniš ispod 20 mm. Kemijska analiza dala je ove rezultate:

	krupni komadi:	sitniš:
gruba vlaga - - - - -	9,53%	11,27%
željezo (Fe) - - - - -	51,98%	49,05%
mangan (Mn) - - - - -	2,04%	1,91%
silicijev dioksid (SiO ₂) -	10,15%	12,85%

Vidimo, da je razlika između kemijskog sastava krupnih komada i sitniša analizirane željezne rudače velika, i ako je uzorak uzet iz jednog te istog vagona. Želimo li dakle dobiti prosječni sastav rudače u vagonu, moramo uzeti takav uzorak, koji će sadržavati krupnih i sitnih komada u približno istom omjeru, kakav je i u samom vagonu.

2. Iz bunkera za ugljen uzet je uzorak za analizu. Zatim je ugljen prosijan na veličinu zrna »sitni« i »kocka«, te svaki posebno analiziran. Rezultati analize kod 105°C osušenog ugljena jesu:

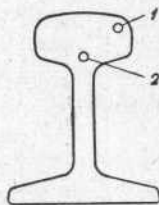
	ugljik:	vodik:	sumpor:	pepeo:	kalorička moć:
»sitni«	44,15%	3,87%	5,65%	30,22%	4508 kcal/kg
»kocka«	53,41%	4,38%	5,01%	20,07%	5290 »

Vidimo vrlo veliku razliku u sastavu sitnog i kockastog ugljena. Uzimanje prosječnog uzorka u ovakvom slučaju je vrlo teško i odgovorno.

3. Od jednog komada sirovog željeza analizirani su posebno gornji i donji dio. Dobijeni su ovi rezultati:

	ukupni C	grafit	Si	S	P
gornji dio - -	4,08%	1,30%	0,92%	0,045%	0,145%
donji dio - -	4,22%	0,85%	0,89%	0,038%	0,135%

Razlika u sadržaju ukupnog ugljika, grafita, sumpora i fosfora je očita. Za pravilno uzimanje uzorka bilo bi dakle potrebno usitniti cijeli komad, jer ćemo samo u tom slučaju dobiti prosječni sastav analiziranog sirovog željeza.



Sl. 1. — Nehomogenost kemijskog sastava tračnice.

4. Na poprečnom presjeku komada tračnice uzeta su na dva mjesta bušenjem na glavi tračnice dva uzorka za analizu, kao što vidimo iz slike 1. Analiza ovih dvaju uzoraka dala je ove rezultate:

	mjesto 1:	mjesto 2:
S - - - -	0,035%	0,063%
P - - - -	0,042%	0,088%

Razlika u sadržaju sumpora i fosfora je velika, i ako je uzorak uzet iz jednog te istog ispitivanog komada. Očito je dakle, do kakve grješke može dovesti nepravilno uzet uzorak za analizu u ovakvom slučaju. Prosječni sadržaj sumpora i fosfora dobit ćemo u analiziranoj tračnici jedino uzimanjem uzorka sa cijele površine presjeka blanjanjem i on iznaša: 0,047% S i 0,058% P.

5. Iz »probnog ingotića« iskovana je »probni štap« tako, da su ingotić i probni štap za vrijeme kovanja nešto dulje bili u užarenom ugljenu kovačke vatre. Za to vrijeme ušao je ugljik iz kovačkog ugljena u površinu probnog štapa, kažemo cemen-

tirao ga je na površini. Uzimač uzorka nije uzeo iz tog štapa propisan uzorak za analizu, t. j. tako da je površinu najprije turpijom skinuo, a zatim bušenjem sa svrdlom dobio ispravnu strugotinu za analizu, već je površinu štapa izbušio na par mjesta u dubini od svega 2—3 mm i dobivenu strugotinu dao na analizu. Kod određivanja ugljika nađeno je 0,32% C, što međutim nije nikako odgovaralo sadržaju ugljika u izlivenoj talini čelika. Ispitivanjem probnog štapa nađeno je, da površina štapa ima 0,25—0,39% C, dok unutrašnjost ima svega 0,10% C, što je i odgovaralo sadržaju ugljika u ispitivanoj talini čelika. Potrebno je dakle paziti kod uzimanja uzorka za analizu, da li on mora predstavljati prosjek cijelog analiziranog predmeta ili samo izvjesnog njegovog dijela.

6. Ima legura, koje su naročito nehomogene u svom sastavu; takve su na pr. bijele ležajne kovine. Nehomogenost vidimo iz slijedećeg primjera ispitivanja jednog komada bijele kovine. Strugotina za analizu uzeta je bušenjem kroz cijeli komad, ali tako da je posebno analizirana strugotina s gornjeg dijela komada, posebno iz sredine i posebno iz donjeg dijela. Rezultati analizâ bili su ovi:

	Sb	Sn	Pb	Cu
gornji dio - -	15,93%	59,25%	21,15%	3,50%
sredina - - -	11,44%	59,45%	25,88%	3,06%
donji dio - -	6,10%	58,26%	32,75%	2,80%

Kako cijena bijele kovine ovisi od sadržaja kositra, a svojstva i od ostalih elemenata, to odmah vidimo, koliku bi grješku napravili, ako ne bi uzeli uzorak za analizu bušenjem kroz cijeli ispitivani komad, i to na par mjesta. Na taj način uzet prosječan uzorak za analizu dao je ove rezultate:

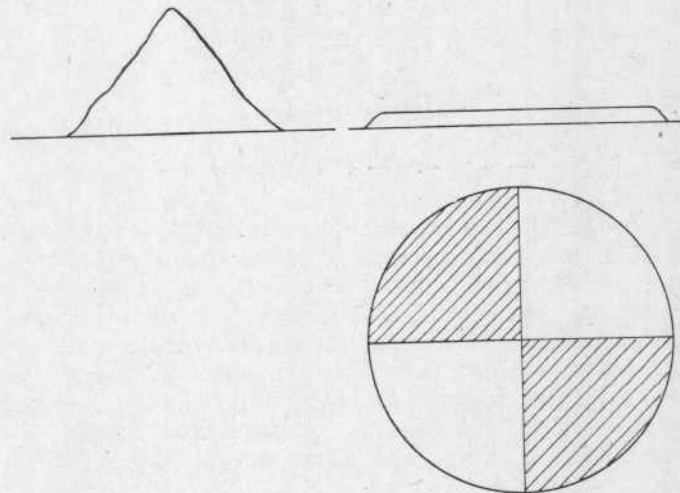
Sb	Sn	Pb	Cu
12,81%	59,35%	24,90%	2,96%

Iz ovih a i mnogih drugih primjera možemo zaključiti, da je od osobite važnosti prije kemijske analize pravilno uzimanje uzorka za analizu. Sama analiza naime može biti i najtočnije izvršena, a da rezultati analize ipak ne odgovaraju stvarnom sastavu analizirane tvari radi nepravilno uzetog uzorka za analizu. Takva analiza iz nepravilno uzetog uzorka ne samo da nema nikakve vrijednosti, već može na temelju njenih rezultata doći do krivih zaključaka i nesporazuma. Na koncu može takav nepravilno uzeti uzorak za analizu bez razloga okriviti i dobrog i savjesnog analitičara.

Zato ćemo se upoznati s najvažnijim propisima za uzimanje uzoraka za analizu, prema kojima ćemo moći postupati u pojedinim slučajevima.

Rude. Što je ruda jednoličnije i sitnije veličine zrna, to može i količina uzetog uzorka za analizu biti manja. Obično uzimamo 1 do 2‰, t. j. na 1 tonu rude 1 do 2 kg. Osim toga ovisi količina uzorka i od vrijednosti rude, te je kod vrijednijih ruda veća.

Uzorak možemo uzeti iz vagona ili s hrpe. Kako je iz velike hrpe prosječni uzorak vrlo teško uzeti, to je bolje uzimati uzorak iz vagona. Najprije ocijenimo približan sadržaj na krupnim, srednjim i sitnim komadima rude, te prema tome nastojimo zadržati taj omjer i u uzorku, i to na slijedeći način: ako je procjena veličine zrna bila na pr. 50% krupnog, 40% srednjeg i 10% sitnog, onda ćemo na raznim mjestima u vagonu, te na površini i dnu vagona uzeti po 5 lopata krupnog, 4 lopate srednjeg i 1 lopatu sitnog, sve zajedno u količini od 10 do 20 kg (što odgovara 1—2‰ kod vagona od 10 t). Na taj način uzete uzorke iz jednog ili više vagona pomiješamo u t. zv. sirovi uzorak.



Sl. 2. — Uzimanje uzorka četvrtanjem.

Moramo li uzeti uzorak iz hrpe, onda najprije hrpu izravnamo na visinu od 40 do 60 cm. Sada na raznim mjestima kroz hrpu uzmemo lopatom uzorke kao i kod vagonskih pošiljaka u količini 1—2‰.

Sirovi uzorak sada usitnimo najprije u drobilicama, a zatim u mlinovima ili avanima na veličinu zrna od 10 mm, te izvršimo smanjivanje uzorka tako zvanim četvrtanjem. U tu svrhu iz usitnjenog i vrlo dobro promiješanog uzorka napravimo kašikom stožastu hrpu (na čistoj podlozi), koju zatim spljoštimo na visinu od najviše 20 cm, te kašikom ili željeznim križem razdijelimo u četiri dijela (sl. 2.). Sada dva nasuprotna dijela (na slici crtkano označena) odbacimo, a ostatak pomiješamo i opet usitnimo na veličinu zrna od 5 mm, te ponovnim miješanjem i četvrtanjem smanjimo. To smanjivanje sitnjenjem, miješanjem i četvrtanjem ponavljamo do veličine zrna od 2 mm i težine uzorka do 1 kg.

Na taj način dobijen uzorak, ako je mokar, sušimo kratko vrijeme kod najviše 100°C i zatim usitnimo, tako da sav prođe



Sl. 3. — Aparat za polovljenje uzorka.

kroz sito od 2500 oka na cm^2 (širina oka 0,12 mm). Zatim uzorak vrlo dobro promiješamo, stavimo u stožastu hrpu, spljoštimo i križem razdijelimo u četiri dijela. Jedan dio ide kao uzorak za analizu u laboratorij, drugi ide kupecu, treći čuvamo zapečaćen za eventualnu spornu (arbitražnu) analizu i četvrti čuvamo sigurnosti radi. Uzorke čuvamo u staklenim bocama s ubrušenim čepom, a otpremamo ih u limenim kutijama. Umjesto četvrtanja možemo se poslužiti, kod uzoraka koji nisu pregrubi, vrlo zgodnim aparatom za polovljenje uzorka (sl. 3).

Ugljen i koks. Za uzimanje uzorka vrijede ista pravila kao i kod ruda: ocjena procenta zrnovitosti, uzimanje sirovog uzorka i smanjenje sirovog uzorka sitnjenjem, miješanjem i četvrtanjem ili polovljenjem u uzorak za analizu, koji čuvamo u staklenoj boci, a otpremamo u limenoj kutiji, koju zalotamo. Konačno mrvljenje nije potrebno tako sitno kao kod ruda, već da uzorak

prođe kroz sito od 900 oka na cm^2 (širina oka 0,20 mm). Kod uzimanja uzorka ugljena iz jednog vagona gornjih 10—15 cm ugljena odbacimo, jer taj ugljen može biti suši od ostalog, ako je vrijeme suho, ili vlažniji, ako je vagon bio izložen kiši.

Vatrostalni materijal. Vatrostalni materijal može biti ili usitnjen, kao na pr. glina, šamot i magnezit, ili u obliku opeka i slično. Uzimanje uzorka usitnjenog vatrostalnog materijala vršimo kao kod ruda s konačnim mrvljenjem na veličinu zrna takvu, da sve prođe kroz sito od 900 oka na cm^2 (0,20 mm širina oka).

Kod vatrostalnih opeka uzimamo uzorak tako, da na svakih 1000 komada opeka uzmemo jednu opeku. Zatim od svih uzetih opeka svaku prerežemo na 3 dijela, od kojih jedan dio ide za uzorak prodavaocu, drugi kupcu i treći ostaje za slučaj sporne analize. Prerezane dijelove opeka usitnimo, sve dobro promiješamo, te četvrtanjem, kao i kod ruda, dobijemo prosječni uzorak za analizu, koji mora proći kroz sito od 900 oka na cm^2 .

Troska. Uzimanje uzorka vrši se obično iz troske u rastaljenom stanju, a rjeđe s hrpe. Iz rastaljene troske vadimo uzorak pomoću željezne kašike, najbolje u sredini ispusta. Skrutnutu i ohlađenu trosku smrvimo, tako da prođe kroz sito od 0,12 mm širine oka (2500 oka/cm^2). Uzorak s hrpe uzimamo kao i kod ruda.

Sirovo željezo. Kod uzimanja uzorka sirovog željeza razlikujemo ove slučajeve: uzimanje uzorka rastaljenog i skrutnutog željeza, te uzimanje uzorka bijelog i sivog sirovog željeza.

Uzorak rastaljenog sirovog željeza, bijelog i sivog, uzimamo kod ispusta iz visoke peći pomoću željezne kašike, tako da u razmacima kod jednog te istog ispusta uzmemo uzorak nekoliko puta i ulijemo u »probne kalupiče«. Nakon ohlađenja dobijene trupčice obradimo zatim — već prema tome — da li su od bijelog ili sivog sirovog željeza.

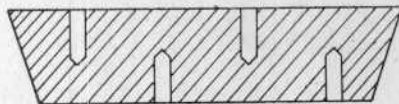
Trupčice bijelog sirovog željeza razbijemo i uzmemo komadiće sa cijele lomne površine u jednakoj težini za svaki trupčić. Te komadiće zatim tucalom usitnimo toliko, da prolaze kroz sito od 0,20 mm širine oka (900 oka/cm^2). Ako je količina uzorka velika, izvršimo smanjivanje miješanjem i četvrtanjem.

Kod trupčica sivog sirovog željeza uzimamo uzorak bušenjem ili blanjanjem. Iako je blanjanje pravilnije za dobivanje prosječnog uzorka, ipak u praksi upotrebljavamo bušenje sa svrdlom, jer je mnogo brže. Zato svaki trupčić izbušimo svrdlom kroz cijelu visinu i strugotine svih trupčica u istoj težini dobro pomiješamo. Kod toga pazimo, da uzmemo ne samo krupnju,

već i onu najsitniju strugotinu, koja obično sadrži više grafita. Ovakav prosječan uzorak šaljemo na analizu. Prije vaganja za analizu smrvimo krupnu strugotinu i dobro pomiješamo sa sitnom, ili uzmemo u odvagu procentualni dio krupne i sitne strugotine. Ako je bila na pr. težina uzorka 1200 g i od toga 1000 g krupne i 200 g sitne strugotine, onda uzorak sadrži $100 \cdot 1000/1200 = 83\%$ krupne i 17% sitne strugotine. Dakle kod odvage na pr. za određivanje grafita odvagamo 0,8300 g krupne i 0,1700 g sitne strugotine, t. j. ukupno 1,0000 g.

Uzorak skrutnutog sirovog željeza možemo uzimati u samoj dvorani za lijevanje uz visoku peć ili iz vagona. Kod uzimanja u dvorani za lijevanje uzmemo po jedan trupac sirovog željeza na početku, u sredini i na kraju ispusta. Kod uzimanja uzorka iz vagona uzmemo na svake 3 tone sirovog željeza 1 do 3 trupca. Uzete trupce dobro očistimo čeličnom četkom od pijeska i nečistoće.

Kod sivog sirovog željeza najbolje uzmemo kod svakog trupca strugotinu blanjanjem kroz cijeli presjek. Jednostavnije je da svaki trupac na par mjesta izbušimo svrdlom odozgo do



Sl. 4. — Uzimanje uzorka iz trupca sivog sirovog željeza.

sredine, kao i odozdo do sredine (sl. 4.). Iz svih trupaca dobijenu strugotinu pomiješamo u istoj težini; krupne dijelove smrvimo i sve vrlo dobro promiješamo.

Trupce bijelog sirovog željeza najprije razbijemo i sa cijele lomne površine pomoću čekića odbijemo komadiće, tako da one odbijene s rubova stavimo posebno od onih odbijenih iz sredine. Na koncu vagnemo komadiće, te pomiješamo u omjeru 1:2, t. j. 2 dijela komadića iz sredine i 1 dio onih s rubova. Na ovaj način pomiješane komadiće iz svih trupaca usitnimo tučalom, a ako je potrebno, uzorak smanjimo četvrtanjem. Uzorak za analizu mora proći kroz sito od 0,20 mm širine oka (900 oka/cm^2).

Čelik i lijevano željezo. Razlikujemo uzimanje uzorka rastaljenog i skrutnutog čelika ili lijevanog željeza. Uzimanje uzorka iz rastaljenog čelika ima dvije zadaće: pratiti kemijskom analizom tok procesa taljenja i dobijanja čelika i odrediti ke-

mijski sastav izlivenog gotovog čelika. Naravno da uzimanje uzorka u prvom slučaju mora biti vrlo brzo.

Tokom taljenja i svršavanja čelika uzimamo uzorak pomoću dugačke kašike iz sredine peći i po mogućnosti što dublje ispod sloja troske. Talinu u kašiki brzo »umirimo« dodatkom par komadića aluminija (oko 0,1% od količine uzetog uzorka) ili promiješamo s aluminijskom žicom. Zatim izlijemo u udubinu koso položenog kutnog željeza, pri čemu se čelik skrutne. »Umirivanje« čelika potrebno je, da se dobije što homogeniji uzorak (bez t. zv. »segregacija«). Skrutnuti, usijani komad čelika bacimo u hladnu vodu, pri čemu se zakali, te ga u tucalu usitnimo. Na taj način možemo usitniti čelike sa sadržajem ugljika više od 0,25%, dok kod onih s manje ugljika možemo uzeti uzorak bušenjem.

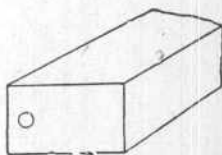
Kod gotove taline čelika uzimamo uzorak za analizu na taj način, da kod lijevanja čelika u kokile, u sredini lijevanja, ulijemo rastaljeni čelik u jednu malu kokilicu. Za vrijeme lijevanja umirimo čelik dodatkom malo aluminija bez obzira, da li je bio kod svršavanja umiren ili nije. Na taj način dobijen užareni ingotić iskujemo u donje dvije trećine u štap, koji pustimo ohladiti na zraku do tamno-crvene žari, a zatim ga tek ohladimo u vodi i odmah označimo brojem taline. Iz ovakvog štapa uzmemo uzorak za analizu tako, da ga na više mjesta skroz izbušimo ili izblanjamo po cijeloj dužini. Prije bušenja ili blanjanja skinemo površinu štapa u dubini od 1—2 mm. Neke legirane čelike, koji se nakon kovanja ne daju bušiti, zagrijemo kroz 15—30 minuta na 650—750°C, polagano ohladimo na 600°C i zatim tek ohladimo u ulju. Visoko legirane manganske čelike (12—14% Mn) moramo zagrijavati 2—3 sata kod 620°C. Ako kod nekih legiranih čelika ne pomaže žarenje, moramo uzeti uzorak za analizu bušenjem sa svrdlom iz Widia-legure, a ako niti to nije moguće, tucanjem.

Uzimanje uzorka iz skrutnutog čelika može se zahtijevati ili iz samih ingota odnosno poluproizvoda, ili iz gotovog izvaljanog ili iskovanog produkta.

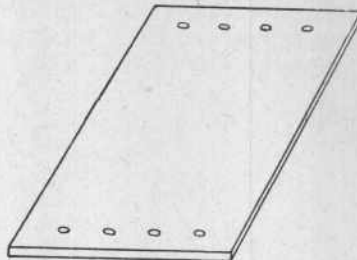
Uzorak za analizu uzimamo iz ingota na taj način, da na polovici visine ingota skinemo bušenjem u dubini od oko 5 cm površinski sloj, a zatim bušenjem kroz daljnjih 5 cm uzmemo strugotinu za analizu.

Kod izvaljanih ili iskovanih proizvoda uzimamo prosječni uzorak za analizu blanjanjem kroz cijeli presjek gledajući da dobijemo što sitniju strugotinu. Hoćemo li uzeti uzorak bušenjem, onda to izvršimo na vanjskoj trećini presjeka

(sl. 5.). Kod produkata vrlo velikog presjeka, kao na pr. debelih limova, nije moguće uzeti srednji uzorak blanjanjem kroz cijeli presjek. Kod njih na oba kraja, koji odgovaraju glavi i nozi ingota, uzmemo uzorak bušenjem na par mjesta, i to ili skroz, ili do polovice, ako je lim jako debeo (sl. 6.). Kod tankih limova i žica uzimamo uzorak razrezavši ga škarama (makazama) u komadiće, a ove u tucalu istucamo u tanke pločice, koje zatim razrežemo na veličinu pogodnu za analizu.



Sl. 5. — Uzimanje uzorka izvaljanog ili iskovanog čelika.



Sl. 6. — Uzimanje uzorka debelih limova.

Ne traži li se prosječni sastav nekog ispitivanog čeličnog predmeta ili poluproizvoda, već samo kemijski sastav stanovitog dijela, onda uzimamo uzorak samo na tom dijelu. U takvim slučajevima moramo se držati točno svih uputa onog stručnog lica, koje vrši ispitivanje i samo daje upute za uzimanje uzorka za analizu.

Uzorak lijevanog željeza uzimamo za vrijeme lijevanja tako, da izlijemo više proba u pijesak i iz ovih dobijemo uzorak za analizu blanjanjem po cijelom presjeku ili bušenjem kroz cijeli komad.

Ferolegure i kovine za proizvodnju legiranih čelika. Uzimanje uzorka ravna se prema tome, da li je materijal krt ili žilav, kao i da li je dopremljen u otvorenom vagonu ili u limenim bubnjima, buretima, sanducima ili vrećama.

Zrعالasto željezo i visokouglični feromangan (s više od 1,5% C) transportiraju se otvoreno u vagonu kao i sirovo željezo, te uzimamo uzorak za analizu kao i kod sirovog željeza.

Kod krtih ferolegura: niskouglični feromangan, ferosilicij, silikokalcij i ostale silicijeve legure, visokouglični ferokrom (preko 2% C), ferovolfram, feromolibden, ferovanadij, volfram i t. d. uzimamo uzorak na slijedeći način: Na svakih

10 bureta uzmemo jedno bure i iz njega izvadimo po 5 kašika uzorka s vrha, sredine i dna. Kod krupnozrnatih legura (na pr. ferossilicij i ferokrom) odbijemo od komada preko cijelog presjeka komadiće veličine 2—3 cm. Tako dobiven sirovi uzorak stavimo, ako je potrebno, u stožastu hrpu, četvrtanjem smanjimo i istucamo na veličinu zrna od oko 2 cm. Ponovnim stavljanjem u stožastu hrpu, četvrtanjem i sitnjenjem na veličinu zrna od 10 mm, a zatim na 4 mm, smanjimo uzorak na oko 1 kg težine. Ovaj zatim dalje usitnimo, da prođe kroz sito od 0,20 mm širine oka (900 oka/cm^2), te ponovnim četvrtanjem dobijemo uzorak za analizu, koji čuvamo u staklenoj boci.

Kod žilavog materijala, koji se ne da tucanjem usitniti, kao niskougljični ferokrom (ispod 2% C), kovinski nikalji i kobalt, uzimamo uzorak bušenjem na slijedeći način:

Kod niskougljičnog ferokroma uzmemo iz svakog desetog bureta komade odozgo, iz sredine i dna u količini od $\frac{1}{10}$ cijelog sadržaja bureta, te svaki komad izbušimo svrdlom u dubini od 10 mm. Dobivenu strugotinu pomiješamo, smrvimo u avanu i četvrtanjem smanjimo. Onda usitnimo, da prolazi kroz sito od 0,20 mm širine oka i četvrtanjem dobijemo uzorak za analizu.

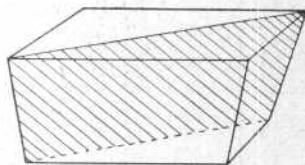
Kod niklja i kobalta u obliku kockica uzmemo iz svakog desetog bureta na raznim mjestima stanoviti broj kockica u težini od oko 1 kg. Sada iz svake kockice izbušimo strugotinu, koju promiješamo i ako je potrebno, četvrtanjem smanjimo u uzorak za analizu.

Ako je nikalji u obliku granalija, uzmemo uzorak kao gore, t. j. odozgo, iz sredine i dna bureta, pazeći kod toga na isti omjer manjih i većih kuglica kao i u pošiljci. Sirovi uzorak smanjimo četvrtanjem, ako je potrebno. Zatim sploštimo kuglice tucanjem u pokrivenom avanu i usitnimo škarama (makazama) u komadiće za analizu.

Uzorak aluminija u obliku šipki uzmemo bušenjem na više mjesta do sredine komada s gornje i donje strane. Dobivenu strugotinu pomiješamo ili od svakog komada izvršimo zasebnu analizu.

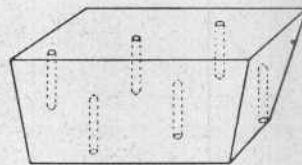
Kovine i legure. Za kovine i legure, kao bakar, olovo, kositar, cinak, broncu, mjed, bijelu kovinu i dr., vrijedi isto pravilo, da uzorak za analizu uzimamo po cijelom presjeku komada. Najbolje je, da komad raspilimo po dijagonalnom presjeku, kako je to prikazano na slici 7., a piljevinu analiziramo. Nije li moguće ili nije li zgodno piliti, onda uzmemo uzorak bušenjem do sredine komada s gornje i donje strane na par mjesta u dijagonalnom smjeru (sl. 8.). U nekim slučajevima zgodno je uzeti

uzorak za analizu turpijanjem po cijelom presjeku (na pr. kod cijevi). Kod bijele kovine i općenito legura olova i kositra, koje su jako nehomogene, ako je ikako moguće, uzimamo uzorak piljenjem po dijagonalnom presjeku. Ako je količina strugotine uzorka suviše velika, smanjimo je četvrtanjem.



Sl. 7.

Uzimanje uzorka kovina i legura piljenjem po dijagonalnom presjeku.



Sl. 8.

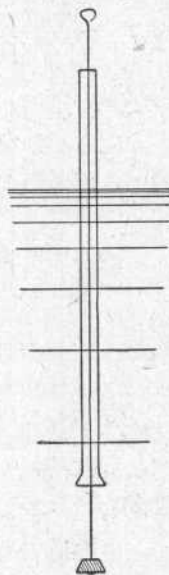
Uzimanje uzorka kovina i legura bušenjem po dijagonalnom smjeru.

Količina materijala, iz koje uzimamo uzorak, neka je 2—10% čitave pošiljke, i to veći postotak uzimamo kod nehomogenog materijala.

Ako se traži prosječna analiza iz mnogo komada dosta različitog sastava, možemo uzeti uzorak na dva načina: proporcionalnom odvagom i taljenjem. Kod postupka proporcionalne odvage uzmemo od strugotine svakog komada količinu proporcionalnu težini komada, dobro promiješamo i uzmemo uzorak za analizu. Na pr. ako imamo 5 komada težine: 25 kg, 10 kg, 30 kg, 15 kg i 20 kg, uzet ćemo od dobijene strugotine od svakog komada na pr. 1% težine, dakle: 250 g, 100 g, 300 g, 150 g i 200 g. Postupak taljenjem daje točniji uzorak, ali za njegovu izvedbu treba mnogo opreza kod taljenja, te ga nije tako lako izvesti neizvježbanom licu. Princip je taj, da količinu strugotine proporcionalnu težini komada pomiješamo i rastalimo u šamotnom ili grafitnom loncu. Strugotinu pokrijemo slojem drvenog ugljena ili boraksa i sode, da ne dođe do oksidacije s kisikom iz zraka. Kada je sve rastaljeno, promiješamo sadržaj lonca, te željeznom kašikom izvadimo talinu i izlijemo na čistu željeznu ploču. Iz skrutnutog komada uzmemo uzorak piljenjem, bušenjem ili turpijanjem po cijelom presjeku.

Tekućine i masti mogu biti u pošiljci također nehomogenog sastava, te moramo uzeti uzorak za analizu isto tako oprezno kao i kod krutih tvari. Kako ćemo uzeti uzorak, ovisi od toga, u čemu se nalazi pošiljka. Ako se tekućina nalazi u v a g o n u c i s t e r n i, te je potreban pretovar, uzimamo za vrijeme cijelog prelijevanja tekućinu u pravilnim vremenskim razmacima pomoću kašike od oko $\frac{1}{2}$ litre i sve dobro promiješamo.

Ako se ne vrši prelijevanje, već moramo uzorak uzeti iz same posude, onda postoje ove mogućnosti. Ako možemo tekućinu dobro promiješati, uzmemo prosječni uzorak vađenjem pomoću kašike ili bolje pomoću široke staklene cijevi poput pipete. Ako to nije moguće ili ako su tekućine guste (na pr. katrian), onda moramo upotrijebiti bilo koji od aparata za uzimanje uzoraka tekućina, od kojih je vrlo jednostavan Senger-ov



Sl. 9. — Senger-ov aparat za uzimanje uzorka tekućina.

aparat (sl. 9.). To je jedna po volji dugačka staklena ili željezna cijev, promjera 15—25 mm, koja se može zatvoriti na donjem kraju čepom, koji je pričvršćen na jednoj žici. Kod uzimanja prosječnog uzorka postupamo ovako: otvorenu cijev uronimo ravnomjerno i polagano u tekućinu sve do dna; sada cijev zatvorimo čepom pritezanjem žice, te prosječni uzorak izvadimo i ispuštimo u jednu bocu. Ako je potreban sastav tekućine u pojedinim slojevima, onda uronimo zatvoren aparat u tekućinu do poželjne visine i zatim ga tek otvorimo.

Na ovaj način uzmemo uzorak iz svake pojedine posude (cisterne, bačve i t. d.) u pošiljci.

Kod masti uzimamo uzorak iz svih slojeva pomoću kašike ili lopatice, ili još bolje i točnije pomoću bilo kojeg specijalnog aparata.

Kako uzimamo uzorke plinova, opisano je u poglavlju VI.

II. O RASTAPANJU I RAŠČINJANJU

Rastapanje. U većini slučajeva potrebno je analiziranu tvar prije analize rastopiti u bilo kojem pogodnom rastapalu. Kao rastapala upotrebljavaju se u kemijskom laboratoriju:

1. destilirana voda;
2. koncentrirane i razrijeđene kiseline: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 , $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (zlatotopka), $\text{HCl} + \text{Br}$, $\text{HCl} + \text{KClO}_3$, $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ i t. d.;
3. rastopine lužina: KOH i NaOH ;
4. rastopine: joda (J), broma (Br), živina klorida (HgCl_2), kalijeva cijanida (KCN) i dr.;
5. organska rastapala: alkohol, eter, petrolejski eter, benzol, ugljikov sulfid, ugljikov tetraklorid i t. d.

Što se događa s tvari kod rastapanja? Već smo na početku ovog priručnika vidjeli, da se rastapanjem tvari u vodi raspada tvar u molekule, a ove se kod anorganskih tvari dalje raspadaju u ione. Kako je kemijska analiza niz kemijskih promjena između molekula, odnosno iona, to je potrebno prevesti tvar, koja je netopiva u vodi, u kemijski spoj topiv u vodi. Mnoge soli kovina topive su u vodi. Rastapanje dakle nije ništa drugo nego pretvaranje netopive tvari pomoću kiselina, lužina ili kojeg drugog rastapala u kemijski spoj topiv u vodi.

Rastapanjem na pr. željezne rudače u solnoj kiselini nastaju u vodi topivi kloridi željeza, mangana, aluminija, kalcija, magnezija i t. d. Isto tako rastapanjem bilo koje druge rude, u bilo kojoj kiselini, nastaju upotrebljenoj kiselini odgovarajuće topive soli u rudi sadržanih sastojina.

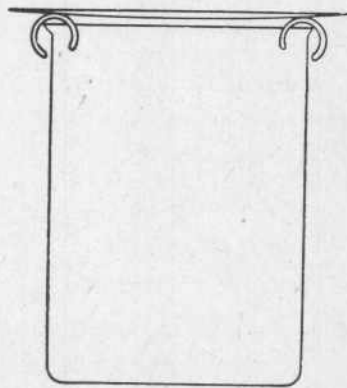
Rastopimo li sirovo željezo na pr. u dušičnoj kiselini, nastaju topivi nitrati željeza, mangana i drugih kovinskih primjesa

sirovog željeza, dok se nekovinske sastojine također pretvaraju u topive spojeve, kao sumpor u sumpornu kiselinu, fosfor u fosforastu kiselinu, silicij u silicijevu kiselinu i t. d.

Aluminij i njegove legure možemo rastopiti vrlo lako i u vodenim rastopinama natrijeve ili kalijeve lužine, pri čemu se stvaraju topivi natrijev, odnosno kalijev aluminat.

Mnoge kovine rastapaju se u rastopinama joda, broma, živina klorida i kalijeve cijanida, stvarajući topive jodide, bromide, kloride, odnosno cijanide. Tako na pr. možemo čelik rastopiti u rastopini joda u kalijevom jodidu, kao i u rastopini živina klorida (u vodi ili alkoholu). Zlato možemo lako rastopiti u vodenoj rastopini kalijeve cijanida i t. d.

Rastapanje analizirane tvari obavljamo u čaši, erlenmajerici i porculanskoj ili staklenoj zdjelici. Ako je potrebno



Sl. 10. — Isparivanje tekućina.

tekućinu iza rastapanja ispariti na mali volumen ili do suha, uzimamo zdjelicu radi veće površine isparivanja. U svakom slučaju moramo kod rastapanja pokriti posudu sa staklenim poklopcem, jer se kod rastapanja obično stvaraju mjehurići, koji izazivaju štrcanje tekućine, a time i gubitke. Iz istog razloga moramo pokriti posudu sa stakalcem kod iskuhavanja tekućine, da ne dođe do gubitka zbog mjehurića kod vrenja. Ako je potrebno tekućinu ispariti na manji volumen ili do suha, vršimo to tako malim plamenom, da tekućina ne vrije, ili što je bolje, isparavamo na vodenoj ili pješčanoj kupelji.

I ako se kod takvog isparivanja ne stvaraju mjehurići, ipak nastala para povlači sa sobom vrlo sitne kapljice tekućine, i na taj način dolazi do gubitaka. Zato kod vrlo točnih određi-

vanja moramo nadkriti posudu sa staklenim poklopcem, koji leži na tri svinuta staklena štapića, kako je to prikazano na sl. 10. Na taj način ostaje posuda dovoljno otkrivena za paru, a stakalce prima sitne kapljice tekućine, koje kapaju natrag u posudu. Kako isparivanja traju obično dulje vrijeme, to stakalce ujedno čuva tekućinu od možebitnog onečišćenja izvana.

Raščinjanje. Ima međutim mnogo tvari, koje se vrlo teško ili uopće ne rastapaju u običnim rastapalima. Takve tvari moramo prije rastapanja raščiniti.

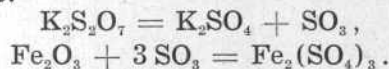
Raščiniti neku tvar u analitičkoj kemiji znači prevesti je taljenjem s nekim pogodnim sredstvom u takav kemijski spoj, koji se iza toga lako rastapa u vodi, kiselini ili lužini. Najvažnija sredstva za raščinjanje jesu: natrijev karbonat Na_2CO_3 , kalijev natrijev karbonat KNaCO_3 , natrijeva lužina NaOH , natrijev superoksid Na_2O_2 , smjesa natrijeva karbonata i sumpora $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$, smjesa kalcijeva karbonata i amonijeva klorida $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$, te kalijev i natrijev bisulfat KHSO_4 i NaHSO_4 ili piro-sulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Za raščinjanje kiselih oksida, kao silicijeva dioksida SiO_2 i silikata, volframovog trioksida i t. d. uzimamo bazična sredstva za raščinjanje: Na_2CO_3 , KNaCO_3 i NaOH , jer na taj način dolazi do stvaranja topivih soli, na pr. natrijevih ili kalijevih silikata:



Raščinjamo na taj način, da smjesu najprije polaganim zagrijavanjem rastalimo i tek tada polagano dižemo temperaturu do crvene žari. Kod raščinjanja naime stvara se CO_2 , koji izlazi iz taline u obliku malih mjehurića, te bi ovi kod pre naglog zagrijavanja doveli talinu do prskanja. To pravilo vrijedi općenito kod svih raščinjanja. Raščinjamo većinom u platinskom lončiću, jer platinu najmanje nagrizaju sredstva za raščinjanje.

Bazične okside, kao željezni oksid Fe_2O_3 , titanov dioksid TiO_2 i t. d. raščinjamo kiselim sredstvima: KHSO_4 i NaHSO_4 ili $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, pri čemu se stvaraju topivi sulfati. Kod povišene temperature otpuštaju natrijev ili kalijev piro-sulfat sumporni trioksid i ovaj se kemijski veže na bazični oksid stvarajući sulfat:



Kalijev ili natrijev piro-sulfat možemo sami pripremiti iz kalijeva ili natrijeva bisulfata (KHSO_4 i NaHSO_4), da ove rastalimo

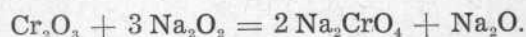
s vrlo malim plamenom u porculanskom lončiću i oprezno grijemo, dok ne izađu mjehurići vode:



Sada skrutnuti piro-sulfat razbijanjem lončića izvadimo, smrvimo u prah i onda je spreman za raščinjanje. Raščinjamo kod što niže temperature, da iz taline izlazi samo malo bijelih para sumpornog trioksida SO_3 . Kod previsoke temperature naime prije bi izišao sav SO_3 van, nego što bi izvršio raščinjanje, te povišavanjem temperature kod raščinjanja s piro-sulfatom postizavamo obrnuti efekat, t. j. nepotpuno raščinjanje. Osim toga kod previsoke temperature radi naglog razvijanja SO_3 dolazi do prskanja taline, a time do gubitka. Raščinjamo u platinskom lončiću, a možemo uzeti u nekim slučajevima i kremen (kvarcni) lončić, jer piro-sulfat ne nagriza kremen.

Amfoterne okside, kao aluminijev oksid Al_2O_3 , možemo raščiniti i kiselim i bazičnim sredstvima, jer ti oksidi daju topive soli i s kiselinama i s bazama.

Kisele okside, koji se mogu oksidirati u više okside, kao kromov oksid Cr_2O_3 i kromit $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, možemo lako raščiniti bazičnim oksidacionim sredstvom, natrijevim superoksidom Na_2O_2 . Kod toga se stvara topiva natrijeva sol kromne kiseline, natrijev kromat Na_2CrO_4 :

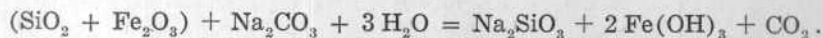


S natrijevim superoksidom možemo lako raščiniti i mnoge ferolegure: ferokrom, ferovolfam, feromolibden, ferosilicij i t. d. Raščinjanje se osniva na oksidaciji kovine u više okside i stvaranju topivih natrijevih soli tih oksida. Kod raščinjanja na pr. ferovolframa ili kovinskog volframa stvara se topivi natrijev volframat:



S Na_2O_2 raščinjamo u željeznim, nikalnim, srebrnim i alsint-lončićima (lončić iz Al_2O_3). Kako Na_2O_2 dosta nagriza lončić, to uvijek uzimamo lončić iz onog materijala, čija prisutnost ne smeta daljnjem određivanju. I kod raščinjanja s Na_2O_2 nije potrebna suviše visoka temperatura, jer kod visoke temperature Na_2O_2 vrlo jako nagriza lončić, a raščinjanje tvori ide vrlo dobro i kod niže temperature (tamno-crvena žar). Kod raščinjanja s Na_2O_2 potrebno je vrlo polagano početno zagrijavanje, jer inače dolazi do prskanja, a kod nekih ferolegura radi suviše jake reakcije i do eksplozije.

Raščinjanjem smjese ili kemijskog spoja, u kome se nalaze i bazični i kiseli oksid, s kiselim ili bazičnim sredstvom za raščinjanje, možemo lako odijeliti bazične od kiselih oksida. Raščinjammo li naime s bazičnim sredstvom, stvara se u vodi topiva sol kiselog oksida i netopivi spoj bazičnog oksida. Takav slučaj imamo na pr. kod raščinjanja željeznih silikata s natrijevim karbonatom, pri čemu se stvara topivi natrijev silikat Na_2SiO_3 i netopivi željezni hidroksid $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



U obrnutom slučaju raščinjanjem s kiselim sredstvom stvara se topivi spoj bazičnog oksida, a kiseli oksid ostaje netopiv, na pr. raščinjanjem kromita s natrijevim piro-sulfatom. Kod toga nastaju topivi željezni i kromov sulfat, dok silicijev dioksid kromita ostaje netopiv i možemo ga odijeliti filtriranjem.

Za raščinjanje oksida, koji daju topive tiosoli, upotrebljavamo smjesu natrijeva karbonata i sumpora. Kod povišene temperature stvara se iz karbonata i sumpora natrijev polisulfid, koji s prisutnim oksidom daje topivu tiosol. Na taj način možemo raščiniti okside kositra i antimona, a u isto vrijeme i odijeliti ih od ostalih oksida, kao bakarnog, olovnog i željeznog oksida, koji daju tokom raščinjanja netopive sulfide (primjena u analizi bronce). Raščinjanje sa smjesom karbonata i sumpora obavljamo u porculanskom lončiću debelih stijena, a ni u kom slučaju u platinskom lončiću, jer bi ga sumpor razorio.

Ispravan rad s platinskim posuđem od osobite je važnosti za svaki kemijski laboratorij, kao i za svakog pojedinca, koji s njime radi, jer je platinsko posuđe najskupocjenije posuđe kemijskog laboratorija.

U prvom redu ne smijemo platinsko posuđe (lončiće i zdjelice) stiskanjem ispravljati ili kakvim tvrdim predmetom strugati. Mnoge pukotine platinskog posuđa nastaju na taj način.

Kod žarenja ne smije platinski lončić ili zdjelica doći u svijetleći čađavi plamen ili modri konus plamena, jer se spaja s čađi i postaje krt i lomljiv. Lončić ili zdjelicu stavljamo prilikom žarenja na neoštećeni i potpuno čisti glineni ili platinski trokut.

Usijanu platinu smijemo držati samo kliještima, čiji su vrhovi presvućeni platinom. Platina se naime kod visoke temperature spaja, legira s drugim kovinama i pomalo razara. Najopasniji su kositar i olovo, koji mogu nastati i iz njihovih spojeva redukcijom s filter-papirom prilikom žarenja. Ako na pr. spaljujemo u platinskom lončiću filter-papir s talogom kositrene kiseline, nastat će iz filter-papira ugljik, koji će kod više tem-

perature reducirati nastali kositreni dioksid SnO_2 u kositar, a ovaj će se legirati s platinskim lončićem. Zato, ako je ikako moguće, treba izbjegavati spaljivanje i žarenje takvih oksida u platinskom posudu. Ako je pak neophodno potrebno, onda skinemo talog s filter-papira i ovaj sam spalimo. Općenito spaljivanje filter-papira s talogom u platinskom lončiću moramo izvršiti kod što niže temperature i uz dobar pristup zraka, jer bi se kod visoke temperature nastali ugljik iz filter-papira legirao s platinom. Tek kada je filter-papir potpuno izgorio, smijemo temperaturu povisiti.

Radi redukcionog djelovanja ugljika filter-papira prilikom spaljivanja vrlo je opasno spaljivati u platinskom lončiću spojeve fosfora (na pr. amonijev magnezijev fosfat MgNH_4PO_4) i arsena (na pr. amonijev magnezijev arsenat $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$), koji se također legiraju s platinom i razaraju je. Zato je najbolje, da ovakve spojeve uopće ne spaljujemo u platinskom posudu.

Jedno od najčešćih spaljivanja u platinskim lončićima je spaljivanje taloga silicijeva dioksida SiO_2 . Kako se elementarni silicij legira također s platinom kod visoke temperature, to i filter-papir s talogom SiO_2 spaljujemo kod što niže temperature i uz dobar pristup zraka, da ne dođe kod visoke temperature do stvaranja elementarnog silicija.

Već smo prije spomenuli, da sumpor razara platinsko posude. Zato elementarni sumpor i sulfide ne smijemo žariti u platinskom posudu.

Skoro sva sredstva za raščinjanje nagrizaju platinu, i to tim više, što je viša temperatura kod raščinjanja. Zato raščinjamo kod što niže moguće temperature i što kraće vrijeme. Radi toga se često uzima za raščinjanje $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ mjesto čistih karbonata, jer se smjesa tali kod niže temperature. U platinskom posudu smijemo raščinjati samo s Na_2CO_3 , KNaCO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (odnosno KHSO_4) i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (odnosno NaHSO_4). Nikako ne s NaOH , KOH ili $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KClO}_3$.

Elementaran klor spaja se s platinom u platinski klorid i na taj način razara platinsko posude. Zato moramo paziti kod upotrebe platine, da ne dolazi do razvijanja klora, na pr. iz solne kiseline utjecajem dušične kiseline (zlatotopka), manganata i permanganata, kromata, feri-soli i t. d. Tako na pr. kod raščinjanja ruda, koje sadrže mangana, s Na_2CO_3 ili KNaCO_3 nastaje manganat. Ako bi talinu iza raščinjanja izluživali iz lončića odmah sa solnom kiselinom, razvijao bi se iz manganata sa solnom kiselinom klor i pomalo rastapao platinu. Da se to ne dogodi, izlužimo svaku talinu iza raščinjanja najprije vrelom vo-

dom, zatim lončić uklonimo i tek onda, ako je potrebno, zakiselimo s HCl.

Platinske lončiče čistimo s KHSO_4 ili KNaCO_3 tako, da ove u njima rastalimo, te naginjanjem i okretanjem lončića dovedemo talinu u dodir s cijelom unutrašnjosti lončića. Zatim talinu izbacimo, a ostatak u lončiću rastopimo u vreloj vodi zakiseljenoj s malo sumporne kiseline. S vodom dobro izapran lončić izarimo, ohladimo i natakemo na odgovarajući drveni kalup, da se izravna. Naročito čvrsto prijanjajuće čestice možemo skinuti trljanjem s morskim pijeskom uz dodatak malo vode.

Platina je skupa stvar!
Ne tali u njoj kositar,
Bakar, srebro, olovo,
Antimon pogotovo.
Ugljik, sumpor, halogeni
Stari dušmani su njeni;
Alkalije koje grizu,
Ne meći joj niti blizu.
Bizmut, arsen, fosfor škodi,
O svem tome brigu vodi,
Jer inače, bogec moj,
Poć' će k vragu lončić tvoj!

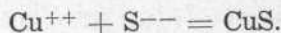
III. O GRAVIMETRIJSKIM ODREĐIVANJIMA

Već smo prije kazali, da traženi sastavni dio analizirane tvari možemo kvantitativno odrediti ili vaganjem ili mjerenjem volumena potrošenog reagensa, t. j. gravimetrijski ili volumetrijski.

Gravimetrijski određujemo sastavni dio neke tvari tako, da ga izlučimo iz rastopine u obliku prikladnom za vaganje. Glavne dakle operacije gravimetrije jesu:

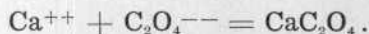
1. Izlučivanje traženog sastavnog dijela iz analizirane rastopine obaranjem ili u elementarnom obliku ili kao kemijski spoj.
2. Pretvaranje oborenog kemijskog spoja u spoj stalnog i određenog kemijskog sastava, koji se prilikom vaganja ne mijenja na zraku.
3. Vaganje izlučenog taloga.
4. Izračunavanje količine traženog sastavnog dijela iz dobivene težine njegovog kemijskog spoja.
5. Rastavljanje pojedinih sastojaka jednih od drugih.

Obaranje traženog sastavnog dijela iz analizirane rastopine obavljamo ili dodatkom stanovitog sredstva za taloženje, kažemo *reagensa*, ili pomoću električne struje (vidi kod elektroanalize!). Dodani reagens stvara s traženim sastavnim dijelom netopivi kemijski spoj, koji se iz rastopine obori kao talog. Tako uvađanjem sumporovodika u rastopinu čelika možemo oboriti bakar Cu kao crni talog bakarna sulfida CuS, jer se u rastopini čelika prisutni bakarni ioni Cu^{++} spajaju sa sumpornim ionima S^{--} sumporovodika u netopivi bakarni sulfid:



Kod određivanja kalcija Ca u troski obaramo ga iz rastopine troske dodatkom amonijeva oksalata $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, jer se kal-

cijevi ioni Ca^{++} spajaju s oksalat-ionima $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ u netopivi kalcijev oksalat CaC_2O_4 :



Netopivost izvjesnih kemijskih spojeva omogućuje dakle obaranje traženih sastavnih dijelova iz analizirane rastopine. Kako potpuno netopivih tvari uopće nema, već samo više ili manje topivih, to se i oboreni talozi u izvjesnoj mjeri rastapaju u tekućini, iz koje su istaloženi. Kod gravimetrijskog određivanja moramo dakle nastojati, da topivost oborenog taloga bude što manja, da se talog naime što kvantitativnije izluči.

Bakarni sulfid možemo taložiti iz kisele rastopine, dok se kalcijev oksalat obara samo iz neutralne i lužnate rastopine, a magnezijev amonijev fosfat tek iz jako lužnate rastopine. Dakle netopivost taloga određena je u prvom redu reakcijom same rastopine, iz koje se taloži.

Rastapamo li na pr. kalijev klorid u vodi, možemo se lako uvjeriti, da se samo određena količina soli rastapa u određenom volumenu vode i da ćemo moći rastopiti više KCl, ako uzmemo veću količinu vode i ako je viša temperatura vode. Za rastopinu, koja više ne može rastapati KCl, kažemo, da je njime zasícena. Ako ovako zasícenu rastopinu oprezno ohladimo, neće se iz nje izlučiti KCl, iako je njegova topivost u hladnijoj rastopini manja. Za ovakvu rastopinu, koja sadrži rastopljeno više tvari nego što odgovara njenoj topivosti, kažemo, da je prezasićena. Lakše topive tvari lakše daju prezasićene rastopine. Miješanjem ili mućkanjem prezasićenih rastopina ili ubacivanjem nešto kristalića krute tvari dolazi do izlučivanja onoliko rastopljene tvari, koliko odgovara prezasićenom stanju. Miješanjem odnosno mućkanjem dolaze mnogo lakše u međusobni dodir molekule, odnosno ioni rastopljene tvari i tako lakše stvore kristaliće, izluče se i prezasićena rastopina prelazi u zasícenu. Ubacivanjem pak kristalića u prezasićenu rastopinu djeluju ovi kao centri kristalizacije, na kojima se dalje izlučuje rastopljena tvar. Duljim stajanjem prezasićene rastopine počinje također iz nje izlučivanje kristalica, jer se s vremenom u njoj ipak molekuli, odnosno ioni združe u sve veće nakupine, koje služe kao centri kristalizacije, što dovađa do konačnog izlučivanja tvari iz prezasićene rastopine.

Ovakve prezasićene i zasícene rastopine nastaju i kod procesa taloženja. Dodatkom taložnog sredstva stvara se najprije prezasićena rastopina onog kemijskog spoja, koji hoćemo istaložiti. Zatim se počnu stvarati najsitniji djelići taloga, centri kristalizacije, na koje se talože čestice taloga; taloženje počinje i prezasićena rastopina polagano prelazi u zasícenu. Dakle

nakon završenog taloženja nalazi se iznad taloga njegova zasićena rastopina, a količina rastopljenog taloga zavisi od njegove topivosti.

Kako količina rastopljene tvari u nekoj tekućini ovisi, osim od njene naravi, od volumena i temperature rastopine, to će se talog to kvantitativnije oboriti, što je volumen rastopine, iz koje ga obaramo, manji i što je njena temperatura niža. Međutim i ta dva važna faktora kod taloženja imaju izvjesne granice i u raznim slučajevima vrlo su različiti. Razlog je slijedeći. Što je talog krupnozrnatiji, to se lakše filtrira i, kako ćemo kasnije vidjeti, lakše se izapire. Zato u gravimetriji nastojimo dobiti krupnozrnate taloge. Ako bi taloženje obavljali u vrlo malom volumenu, t. j. iz vrlo koncentriranih rastopina, i u hladnom, dakle uz uslove najmanje topivosti taloga, onda bi se dodatkom taložnog sredstva stvorilo odmah vrlo mnogo sitnih čestica taloga, centara kristalizacije, t. j. kristalići taloga ostali bi sitni i talog bi bio sitnozrnat. Taložimo li međutim kod povišene temperature i iz razrijeđenih rastopina, topivost taloga je veća i mogućnost stvaranja prezasićene rastopine je veća. Taloženjem dakle stvorit će se mnogo manje centara kristalizacije, na koje će se polagano taložiti iz prezasićene rastopine nove čestice, te će se talog sastojati iz manje čestica ali većih, t. j. bit će krupnozrnat.

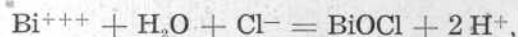
I stajanjem taloga iza taloženja u dodiru s rastopinom, iz koje je istaložen, kažemo digeriranjem, stvara se krupnozrnat talog. Sitnije naime čestice taloga topivije su od krupnijih, te se stajanjem dulje vremena u toploj rastopini pomalo rastapaju, a na njihov račun rastu krupnije čestice i talog postaje stajanjem krupnozrnat.

Druga mogućnost dobijanja krupnozrnatog taloga je dodatkom taložnog sredstva malo po malo, t. j. kap po kap. Kod toga se dodatkom prve kapi stvara malo taloga, malo centara kristalizacije, na koje se daljnjim dodatkom talože nove čestice i istaloženi talog je krupnozrnat.

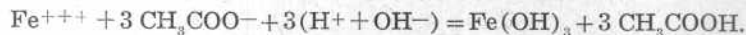
Kod topivijih taloga bezuvjetno je potrebno, iza taloženja i stajanja u toplom, pustiti da se rastopina ohladi, jer je u hladnoj rastopini talog manje topiv, te se iz nje kvantitativnije izluči.

Iz gornjih je dakle razloga volumen rastopine, iz koje obaramo talog, oko 200—400 ccm, a samo kod topivijih taloga, koji lako stvaraju prezasićene rastopine i na taj se način teško talože, uzimamo manje volumene, na pr. 25 ccm i manje, kao kod taloženja arsena kao $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$.

Ima međutim i takvih slučajeva taloženja, gdje je potrebno veće razrijeđenje s vodom, jer i sama voda sudjeluje u taloženju. To imamo kod t. zv. hidrolitičkih taloženja. Pod pojavom hidrolize razumijevamo cijepanje soli pomoću vode na kiselinu i lužinu (hidroksid). Ako je tim cijepanjem nastali kemijski spoj slabo topiv u rastopini, izlučit će se kao talog. Dakle voda ovdje djeluje kao taložno sredstvo. Tako na pr. možemo bizmut oboriti iz njegove solno-kisele rastopine, ako je jako razrijedimo s vodom. Kod toga se bizmutovi ioni Bi^{+++} spajaju s vodom (OH -ionima) u netopivi bizmutov oksiklorid BiOCl :



a preostanu slobodni vodikovi ioni (H^+), koji čine rastopinu kiselim. Kako je BiOCl topiv u kiselim rastopinama, to je potrebno veliko razrijeđenje kod taloženja, da se nastala kiselina što više razrijedi i tako ne rastapa nastali talog. Drugo za gravimetriju vrlo važno hidrolitičko taloženje imamo kod taloženja željeza (Fe^{+++}) i aluminijska (Al^{+++}) u prisutnosti acetata (CH_3COO^-). Dodatkom natrijeva ili amonijeva acetata rastopini neke topive željezne soli stvara se crveno obojenje od nastalog željeznog acetata. Razrijedimo li jako tu rastopinu vodom i zakuhamo, oborit će se crveno-smeđi talog željeznog hidroksida i željeznog bazičnog acetata, koji nisu topivi u vodi. Do obaranja je došlo radi hidrolize, jer su se željezni ioni (Fe^{+++}) željeznog acetata spojili s hidroksilnim ionima (OH^-) vode u netopivi željezni hidroksid (odnosno bazični acetat).



Iz formule vidimo, da je uz $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nastala i octena kiselina CH_3COOH , koja kao slaba kiselina ne rastapa oboreni $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Isti kemijski proces hidrolize nastaje i kod aluminijevih rastopina, gdje se obara talog aluminijska hidroksida $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Za hidrolizu su dakle potrebni ioni vode. Hladna voda je vrlo slabo disociirana na svoje ione ($\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$). Disocijacija međutim raste s porastom temperature, tako da je u vreloj vodi prisutno daleko više njenih iona nego u hladnoj. Radi toga ide proces hidrolize lakše i kvantitativnije kod više temperature, jer je prisutno i više iona vode. Zato hidrolizom nastale taloge moramo i filtrirati iz tople rastopine, jer im je topivost u toploj rastopini manja nego u hladnoj, t. j. obratno nego kod ostalih taloga.

Već smo gore spomenuli, da lakše topivi talozi lako stvaraju prezasićene rastopine, iz kojih se tek teško i polagano talože. Miješanjem i mućkanjem međutim, kako smo vidjeli, lako prelaze prezasićene rastopine u zasićene, kod čega se obara talog. Radi toga miješanje i mućkanje za vrijeme taloženja pospješuje obaranje taloga. Dok je na pr. za kvantitativno taloženje NH_4MgPO_4 (kod određivanja Mg^{++} ili PO_4^{---}) iz mirne rastopine potrebno više sati pa i dana, dotle možemo završiti taloženje miješanjem kroz 1 sat. Isto imamo i kod taloženja $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$ (određivanje P taloženjem s amonijevim molibdatom), koje možemo završiti mućkanjem kroz 5—10 minuta.

Mnogi talozi, kao željezni i aluminijev hidroksid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Al}(\text{OH})_3$), kremična i titanova kiselina ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), arsenov i cinkov sulfid (As_2S_3 i ZnS), amonijev fosformolibdat [$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$], kositrena i volframova kiselina ($\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i t. d., daju s vodom t. zv. koloidne rastopine. To nisu prave rastopine, u kojima se nalaze molekule, odnosno ioni dotične tvari, već mnogo veće čestice (1000 do 1.000.000 puta veće), t. zv. koloidi, koji prolaze kroz obične filtre ili tvore obično sluzave taloge, koji se teško filtriraju. Zagrijavanjem takvih koloidnih rastopina ili dodatkom elektrolita skupe se koloidne čestice u veće nakupine, kažemo koaguliraju se, i obore se kao talog, koji se više ili manje lako filtrira. Radi toga ovakve taloge obaramo iz vrele rastopine i uz dodatak elektrolita (na pr. uz NH_4Cl ili NH_4NO_3). Digeriranje u toplom također pospješuje koaguliranje tih taloga. Također i sušenjem kod povišene temperature postaju koloidni talozi netopivi i lako se filtriraju, što primjenjujemo na pr. kod određivanja SiO_2 zagrijavanjem kremične kiseline na 120—130°C.

Razlog gornjem ponašanju koloidnih taloga i rastopina je slijedeći. Koloidni talozi ili t. zv. geli daju s vodom koloidne rastopine, t. j. talog se rasprši u koloidne čestice, kažemo gel je prešao u sol. Razlog prelaženja koloida iz stanja gela u stanje sola je u električnom naboju koloidnih čestica. Koloidne čestice nekog koloida nabijene su naime sve istim električnim nabojem. Tako na pr. gel željeznog hidroksida $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (isto tako i $\text{Al}(\text{OH})_3$) prelazi u sol na taj način, što šalje sa svoje površine negativno nabijene OH^- -ione u rastopinu, a zaostanu pozitivno nabijene koloidne čestice sola. Radi istoimenog električnog naboja nastale koloidne čestice međusobno se odbijaju, prelaze iz većih nakupina gela u sol, t. j. talog se rastapa. Neki drugi koloidi (kao na pr. kositrena kiselina) šalju u rastopinu pozitivno nabijene H^+ -ione i nastale ko-

loidne čestice sola su negativno nabijene. Konačno ima i takvih koloida, koji vežu na sebe, adsorbiraju izvjesne ione iz rastopine i na taj način dobijaju električni naboj adsorbiranog iona. Tako ZnS adsorbira negativno nabijene S^{--} -ione iz rastopine i njegove koloidne čestice postaju negativno nabijene. Hoćemo li dakle te električki nabijene koloidne čestice sola pretvoriti u gel, t. j. taložiti, moramo ili njihove naboje neutralizirati ili na neki drugi način smanjiti djelovanje tih naboja. Električne naboje koloida neutraliziramo dodatkom izvjesnog elektrolita, t. j. jako disociiranih tvari. Njihovi suprotno električki nabijeni ioni (bilo kationi, bilo anioni) neutraliziraju električne naboje koloida i talože ih. Ili zagrijemo koloidnu rastopinu do vrenja, uslijed čega se poveća gibanje koloidnih čestica. Radi toga one dolaze u dodir s mnogo većom snagom, koja smanji snagu odbijanja, te prelaze u veće nakupine i konačno u talog. Dodatkom dakle elektrolita ili kuhanjem koloidnih rastopina prelazi sol u gel, t. j. taloži se.

Koloidni talozi radi svoje velike površine, kao i ostali sitnozrnati talozi, imaju svojstvo, kako smo gore vidjeli, da privuku na sebe, adsorbiraju, izvjesne tvari iz rastopine. Ta adsorpcija zna biti tako jaka (jer je proporcionalna površini adsorpcionog sredstva), da je u nekim slučajevima vrlo teško, pa čak i nemoguće ovakve taloge potpuno izapрати, kao na pr. $Fe(OH)_3$ i osobito $Al(OH)_3$, ako su oboreni u prisutnosti natrijevih ili kalijevih soli ili lužina. Tu si pomožemo na taj način, da oboreni i profiltrirani talog rastopimo i ponovno oborimo, ali ovaj puta rastopina sadrži tek vrlo malo tvari, koje se adsorbiraju. Općenito ćemo pak nastojati, da oborimo što krupnozrnati talog, čime mu je i smanjena njegova adsorpciona moć.

Kod taloženja dodana količina taložnog sredstva mora biti tolika, da se sav traženi sastojak obori, t. j. količina reagensa zavisi od količine tvari, koju iz rastopine obara. Dodamo li na pr. rastopini sulfata (SO_4^{--}) toliko normalne rastopine $BaCl_2$, da se sav SO_4^{--} upravo obori kao $BaSO_4$, onda se u 100 ccm rastopine iznad taloga nalazi rastopljeno oko 0,3 mg $BaSO_4$, što odgovara njegovoj zasićenoj rastopini. Dodamo li toj rastopini oko 2 ccm rastopine $BaCl_2$ u suvišku, smanjit će se topivost $BaSO_4$ na oko 0,0003 mg, t. j. tisuću puta je manja, ili praktički je sav $BaSO_4$ istaložen. Suviškom taložnog sredstva smanjuje se dakle topivost taloga. Razlog je slijedeći: Iznad taloga $BaSO_4$ je njegova zasićena rastopina, u kojoj se nalazi odgovarajuća količina Ba^{++} -iona i SO_4^{--} -iona. Kako je rastopina s $BaSO_4$ zasićena, to postoji ravnoteža između $BaSO_4$ i njegovih iona, t. j. odnos kon-

centracija BaSO_4 i njegovih iona je konstantan. Matematički to izražavamo ovako:

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

t. zv. zakon o djelovanju masa. Kako je kod konstantne temperature zasićene rastopine koncentracija BaSO_4 konstantna, to se gornji odnos pojednostavnjuje u:

$$[\text{Ba}^{++}] \times [\text{SO}_4^{--}] = K,$$

t. j. produkt koncentracija iona taloga u zasićenoj rastopini je konstantan. Taj se produkt kationa i aniona taloga nazivlje u analitičkoj kemiji produktom topivosti. Što je topivost taloga veća, to je i koncentracija njegovih iona veća, a tim je i produkt topivosti veći.

Kao primjer evo nekoliko produkata topivosti nekih poznatijih taloga: AgCl $1,2 \cdot 10^{-10}$, AgBr $3,5 \cdot 10^{-13}$, AgJ $1,7 \cdot 10^{-16}$, BaSO_4 $1,2 \cdot 10^{-10}$, CaC_2O_4 $3,8 \cdot 10^{-9}$, PbSO_4 $2,3 \cdot 10^{-8}$. Iz ovih podataka vidimo, da je topivost AgCl veća od AgBr , a ovog opet veća od AgJ ; isto tako je topivost PbSO_4 veća od BaSO_4 i t. d. Do taloženja nekog taloga doći će dakle, ako koncentracija njegovih iona pređe produkt topivosti, jer se u tom slučaju mora suvišak iona izlučiti kao talog. Isto tako mora doći do poremećenja ravnoteže i dodatkom istovrsnih iona. Na pr. u rastopini iznad taloga BaSO_4 nalazi se toliko Ba^{++} -iona i SO_4^{--} -iona, koliko odgovara produktu topivosti $[\text{Ba}^{++}] \times [\text{SO}_4^{--}] = K$. Dodamo li u tu rastopinu nešto SO_4^{--} -iona (na pr. u obliku Na_2SO_4), poveća se time koncentracija SO_4^{--} -iona, poremeti se ravnoteža i prekorači produkt topivosti, te se mora oboriti izvjesna količina Ba^{++} i SO_4^{--} kao talog, da se ponovno uspostavi ravnoteža i dostigne produkt topivosti. Drugim riječima topivost se taloga BaSO_4 smanji dodatkom suviška SO_4^{--} -iona. Isto se to mora dogoditi, ako rastopini dodamo u suvišku Ba^{++} -iona (na pr. u obliku BaCl_2). Dakle suviškom taložnog sredstva smanjuje se topivost taloga, t. j. talog se izlučuje kvantitativnije.

Preveliki suvišak taložnog sredstva međutim djeluje otapajuće na talog. To dolazi odatle, što električki nabijeni ioni taložnog sredstva privlače u rastopinu ione taloga, čija se topivost na taj način povećava, iako praktički vrlo malo. Ima međutim i takvih taloga, koji se osjetljivo rastapaju u prisutnosti suviška taložnog sredstva. Tako se na pr. talog srebrnog klorida AgCl znatno rastapa u prisutnosti većeg suviška klorovih iona Cl^- , iako je s njima oboren. Razlog je u tome, što se Cl^- spaja s AgCl u topivi ion AgCl_2^- . U AgCl_2^- ne nalazi se Ag više

kao slobodan ion, već je kompleksno vezan u t. zv. kompleksni ion ili kompleksni spoj. Prema tome talozi, koji daju sa suviškom taložnog sredstva topive ili topivije kompleksne spojeve, postaju u prisutnosti suviška taložnog sredstva topiviji.

Količina dakle suviška taložnog sredstva vrlo je važna za kvantitativno taloženje i ovisi od svakog pojedinog slučaja.

Valja spomenuti još jednu pojavu, koja je u vezi s rastom kristalića taloga. Kod svog rasta mogu djelići taloga uklopiti (okludirati) nešto rastopine, iz koje se talože, kao i neke sastojine iz rastopine. Količina tih uklopina kod analitičkih taloga obično je tako mala, da se može u većini slučajeva zanemariti. U protivnom moramo talog rastopiti i iz čišće rastopine ponovno oboriti. Taj slučaj imamo kod taloženja Ca^{++} kao CaC_2O_4 u prisutnosti Mg^{++} . Oboreni CaC_2O_4 sadrži uvijek izvjesne manje količine Mg, koje se u CaC_2O_4 nalaze bilo okludirane, bilo adsorbirane, bilo da se i Mg djelomično oborio kao MgC_2O_4 na kristalićima CaC_2O_4 kao centrima kristalizacije. Talog CaC_2O_4 moramo zato rastopiti i ponovno oboriti. Kako je koncentracija i količina Mg^{++} ovaj put vrlo mala, svedene su sve gornje pojave na minimum i talog CaC_2O_4 obara se praktički potpuno čist.

Topivost nekih taloga možemo smanjiti i dodatkom takvih tvari, u kojima je dotični talog manje topiv nego u samoj rastopini, iz koje je oboren. Takve su tvari mnoga organska rastapała, kao alkohol, eter i t. d. Tako na pr. smanjujemo topivost PbSO_4 dodatkom alkohola.

Da dobijemo dakle točne rezultate kod gravimetrijskih određivanja, moramo se držati kod taloženja svih propisa:

1. o temperaturi rastopine, iz koje taložimo, kao i rastopine reagensa;
2. o koncentraciji i količini dodanog taložnog sredstva;
3. o koncentraciji odnosno razrjeđenju rastopine, iz koje taložimo;
4. o načinu taloženja;
5. o vremenu taloženja;
6. o temperaturi rastopine za vrijeme filtriranja i t. d.

Kod taloženja sa sumporovodikom (H_2S) pravi se vrlo često pogriješka, da se talog stvara i unutar staklene cijevi, odakle ga je vrlo teško saprati na filter. Da to izbjegnemo, pustimo sumporovodik najprije kroz cijev i zatim je stavimo u rastopinu. Isto tako, kada je taloženje završeno,

najprije izvadimo cijev iz rastopine i izaperemo, a zatim zatvorimo struju plina.

Pretvaranje oborenog taloga u kemijski spoj prikladan za vaganje. U tu svrhu moramo najprije oboreni talog filtriranjem odijeliti i izapirati. Filtriramo ili kroz papir za filtriranje, ili kroz lončić za filtriranje, ili kroz filter iz azbesta, staklene vune i sličnog.

Postoje dvije vrste papira za filtriranje. Papir, koji kod spaljivanja sagorjeva, a da ne ostavlja pepela, je kvantitativni papir za filtriranje, i uzimamo ga za filtriranje onih taloga, koje ćemo nakon filtriranja i žarenja vagati. Ako nije potrebno talog s filtrom spaliti i vagati, već ga samo odijeliti od tekućine, uzimamo mnogo jeftiniji kvalitativni papir za filtriranje.

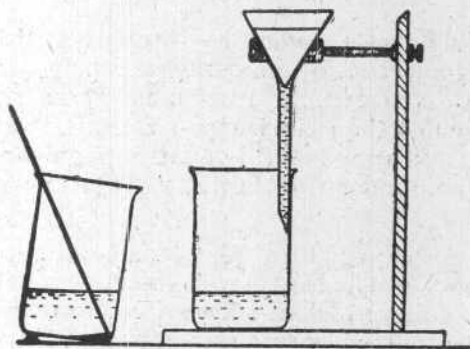
Djelovanje filtra je u tome, da poput sita zadrži talog, a tekućinu propušta. Od veličine rupica filtra zavisiće dakle, da li će talog zadržati i kojom će brzinom filtrirati. U trgovini postoje u glavnom tri vrste papira za filtriranje: brzo filtrirajući papir sa širokim rupicama (Schleicher-Schüll-ov papir s oznakom crne vrpce) za filtriranje krupnozrnatih i piktijastih taloga, kao na pr. željezna i aluminijska hidroksida; gusti papir (s oznakom bijele vrpce) za filtriranje većine analitičkih taloga; vrlo gusti papir (s oznakom plave vrpce) za filtriranje vrlo sitnozrnatih taloga, kao na pr. barijeva sulfata, kositrane kiseline i t. d. Koji ćemo od ta tri papira uzeti, ovisiće dakle samo od zrnovitosti taloga.

Veličina papira za filtriranje, a prema tome i lijevka, ovisi od količine taloga, a ne od količine tekućine, jer na filtru zaostaje talog, a ne tekućina! Profiltrirani talog neka ne prelazi polovicu visine filtra. Veličina lijevka ravna se prema filtru, tako da papir sjedi u lijevku do najviše $\frac{3}{4}$ njegove visine.

Brzina filtriranja ovisiće od gustoće filtra. Međutim i najbrže filtrirajući filter filtrirat će sporo, ako nije pravilno postavljen u lijevak, t. j. ako potpuno ne prijanja uz stijene lijevka, a cijev lijevka mora biti ispunjena tekućinom, a ne zrakom (sl. 11.). Kod kvalitativnog odjelivanja taloga od tekućine uzimamo za brzo filtriranje n a b r a n e p a p i r e, koji radi svoje velike površine brzo filtriraju.

Prije nego počnemo s filtriranjem pustimo da se talog što više slegne na dno posude, tako da najprije kroz filter prođe tekućina iznad taloga. Na taj način ubrzavamo filtriranje, jer talog na filtru usporava filtraciju. Tekućinu i talog stavljamo na filter uvijek pomoću staklenog štapića. Visina tekućine na

filtru smije biti najviše do $\frac{3}{4}$ visine filtra. Cijev lijevka neka je uvijek prslonjena uz stijenu posude u koju filtriramo, da tekućina silazi niz stijenu posude, a ne da kapa u nju i na taj način prska iz posude (sl. 11.). Kod filtriranja kroz suhi papir moramo prvi dio filtrata zabaciti, jer suhi papir na sebe adsorbira neke tvari iz rastopine.



Sl. 11. — Filtriranje.

Lončići za filtriranje imaju prednost pred filtrima iz papira, jer nije potrebno spaljivanje papira kod kvantitativnog određivanja. Obično su iz porculana ili stakla. Staklene lončice za filtriranje uzimamo, ako talog sušimo ili grijemo do najviše 400°C . Za žarenje taloga kod viših temperatura uzimamo porculanski lončić za filtriranje. Gustoća filtra označena je kod staklenih lončića ovako: vrlo gusti filter ima lončić oznake »G 4«, dok lončić oznake »G 3« ima veće rupice i brže filtrira. Ove dvije vrste lončića u glavnom i upotrebljavamo za analitičke svrhe, jer oni oznake »G 2« i »G 1« imaju suviše široke rupice filtra. Oznake porculanskih lončića za filtriranje jesu: vrlo gusti filter imaju lončići oznake »A₁« i »B₁«, dok oni oznake »A₂« i »B₂« imaju rjeđi filter i služe za filtriranje većine analitičkih taloga. Lončići oznake »A« i »B« razlikuju se u tome, što lončići oznake »A« imaju manju filtrirajuću površinu od onih oznake »B«, a još je veća filtrirajuća površina lončića »C« i »D«. Kroz lončice filtriramo pomoću vakuuma, koji stvaramo u boci sisaljki vodenom ili električnom sisaljkom. Sisati smijemo polagano, jer se kod prejakog sisanja začepi rupice filtra talogom i filtriranje je vrlo sporo. Lončice za filtriranje čistimo na taj način (sl. 153.), da najprije izbavimo glavni dio taloga, a ostatak u lončiću rastopimo u kiselini, lužini ili kojem drugom rastopalu, u kome se talog rastapa. Na-

kon čišćenja operemo lončić prosisavanjem vode, a zatim sušimo ili žarimo na onoj temperaturi, na kojoj ćemo i sam talog.

Profiltrirani talog moramo izapirati pogodnom rastopinom od ostataka rastopine, iz koje je istaložen. Rastopina za izapiranje taloga mora iz taloga izapirati sve strane tvari, a da kod toga ne rastapa talog. Prema tome je najbolja rastopina za izapiranje taloga ona, koja sadrži u sebi nešto sredstva za taloženje (vidi str. 34). Međutim ovakvu rastopinu za izapiranje možemo uzeti samo, ako sadrži takvo taložno sredstvo, koje će kod naknadnog sušenja ili žarenja taloga ishlapiti, te će za vaganje ostati sam talog. Tako na pr. možemo izapirati talog bakarna sulfida vodenom rastopinom sumporovodika, zakiseljenom s malo solne kiseline, jer će žarenjem taloga ishlapiti i voda i kiselina i sumporovodik. Isto tako možemo talog kalcijeva oksalata, kod gravimetrijskog određivanja kalcija, izapirati rastopinom amonijeva oksalata, jer ovaj ishlapi kod žarenja taloga. Međutim talog barijeva sulfata ne možemo izapirati vodenom rastopinom barijeva klorida, jer bi ovaj kod žarenja taloga zaostao u njemu. U takvim smo slučajevima prisiljeni izapirati talog čistom vodom. Kako je pak svaki talog u čistoj vodi više ili manje topiv, to smijemo izapirati sa što manje vode, ali ipak s toliko, da je iz taloga sve izapirano. Zato ćemo suvišno pranje, koje dovađa do otapanja samog taloga i trošenja vremena, izbjeći, da tokom izapiranja ispitamo, ima li u prolazećem filtratu još tvari, koje želimo izapiranjem ukloniti. Tako ćemo na pr., kad izapiremo barijev sulfat, nakon par izapiranja dodati prolazećem filtratu par kapi razr. sumporne kiseline, koja će dati, ako je još uvijek u talogu prisutan barijev klorid, bijeli talog barijeva sulfata. Kod takvih ispitivanja moramo čekati neko vrijeme, da se pojavi talog, jer se tu radi o vrlo malim količinama tvari u filtratu. S vrelom vodom smijemo izapirati samo vrlo teško topive taloge, što će i kod svakog propisa za analizu biti označeno.

Ima međutim i takvih taloga, koje ne možemo izapirati niti rastopinom taložnog sredstva, niti čistom vodom. Takvi su talozi na pr. željezna i aluminijska hidroksida, amonijeva fosformolibdata, cinkova sulfida i t. d. Izapiremo li naime te taloge čistom vodom, početak će prolaziti kroz filter, kao da su se raspršili u vrlo sitne čestice, koje prolaze kroz rupice filtra. Dodamo li međutim vodi za izapiranje elektrolita, na pr. amonijeva nitrata ili klorida, ne će talog prolaziti kroz filter. To su naime oni isti talozi, kod čijeg je obaranja morao biti prisutan neki elektrolit, da omogući koaguliranje raspršenog taloga (vidi str. 34). Zato mora i kod izapiranja takvih taloga biti prisutan elektrolit, koji drži talog na filtru u koaguliranom stanju.

Možemo uzeti samo takav elektrolit, koji kod sušenja ili žarenja taloga ishlapi, kao lako isparljive kiseline (na pr. solna i dušična) i amonijeve soli (na pr. nitrat i klorid).

U nekim slučajevima potrebno je i vodu, odnosno rastopinu za izapiranje, ukloniti iz taloga prije njegova sušenja ili žarenja, što postizavamo izapiranjem s alkoholom ili eterom.

Rastopinu za izapiranje dodajemo na filter obično pomoću boce štrcaljke i to u laganom mlazu tako, da teče naokolo po vrhu filtra, a ne lijevka. Visina tekućine za izapiranje smije biti najviše do $\frac{3}{4}$ visine filtra. Svježju tekućinu za izapiranje dodajemo na filter tek onda, kada je prva prokapala, jer na taj način izbjeavamo onečišćenje svježje tekućine s prethodnom, a time postizavamo bolje i brže izapiranje taloga. Iznimku imamo međutim kod taloga, koji se na zraku oksidiraju (na pr. bakarni sulfid) i onih, koji bez prisutnosti tekućine daju rupe u talogu, pa dodana tekućina za izapiranje prolazi kroz te pukotine, a da ne izapire sav talog (na pr. kod željezna hidroksida). U tom slučaju dodajemo tekućinu za izapiranje prije nego prethodna prokapa, a kod taloga, koji se na zraku oksidiraju, pokrijemo lijevak još i staklenim poklopcem. Taloge moramo izapirati odmah nakon filtriranja, a nikako ne smijemo pustiti, da se na filteru osuše. Osušeni talog naime ne ćemo moći nikada više dobro izapirati. Općenito vrijedi, da se talozi u lončićima za filtriranje brže izapiru, nego na papiru za filtriranje, jer se iz samog papira mnogo teže izapiru neke tvari (radi adsorpcije).

Bolje možemo izapirati kristalične taloge t. zv. d e k a n t i r a n j e m: tekućinu iznad taloga oprezno profiltriramo; talogu u čaši, gdje smo taložili, dodamo nešto rastopine za izapiranje, dobro promiješamo i kada se talog slegne, profiltriramo tekućinu iznad njega. Tu operaciju ponovimo par puta, a zatim saperemo na filter i sam talog, te ga konačno dobro izaperemo.

Ako je potrebno talog na filteru ponovno rastopiti, moramo to izvršiti odmah nakon izapiranja, jer ima dosta taloga, koji se nakon stajanja vrlo teško rastapaju, kao na pr. talog aluminijeva hidroksida. U tu svrhu najprije talog — koliko je moguće — saperemo mlazom vode iz boce štrcaljke u čašu, a ostatak na filteru rastopimo u odgovarajućem rastopalu i zatim izaperemo filter. Kod nekih teže topivih taloga moramo filter, iza izapiranja vodom, spaliti i ostatak taloga dodati glavnoj rastopini ili ga prije toga raščiniti.

Konačno moramo izapirani talog pretvoriti u kemijski spoj stalnog i određenog kemijskog sastava, koji je prikladan za vaganje. To možemo postići sušenjem ili žarenjem taloga.

Sušenjem taloga kod povišene temperature, obično iznad 100°C , oslobađamo talog od tekućine za izapiranje. Vi-

sina temperature sušenja određena je za svaki pojedini slučaj i ovisi ne samo od tekućine, koja se mora sušenjem ispariti, već i od sastava samog taloga. Tako na pr. talog amonijeva fosformolibdata možemo pretvoriti u kemijski spoj stalnog i određenog sastava grijanjem kod 105°C , $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$ i $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$. Rastopina za izapiranje amonijeva fosformolibdata je vodena rastopina amonijeva nitrata zakiseljena dušičnom kiselinom. Hoćemo li dakle sušiti talog kod 105°C , moramo ga još izapirati 2—3 puta čistom vodom, da uklonimo iz njega amonijev nitrat, koji kod 105°C ne bi ishlapio iz taloga. Sušimo li talog kod $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$, ili čak kod $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$, nije potrebno naknadno pranje vodom, jer kod tih temperatura ishlapi amonijev nitrat. Kod svake od tih temperatura ima talog određen i stalan kemijski sastav: osušen kod 105°C je žute boje i ima sastav $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, t. j. sadrži 1,64% fosfora; sušenjem kod $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$ dobija sastav $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MoO}_3$ s 1,65% fosfora, a grijanjem kod $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$ prelazi gubitkom amonijaka u modri spoj sastava $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3$, koji sadrži 1,72% fosfora.

Ima i takvih taloga, koje nije potrebno ili nije moguće sušiti kod povišene temperature, kao na pr. talog amonijeva magnezijeva arsenata $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Takve taloge sušimo kod sobne temperature u vakuumu. Vakuum naime pospješuje isparivanje tekućina. Tako se mogu vrlo brzo ispariti u vakuumu kod sobne temperature alkohol, aceton i eter. Zato taloge, koje ćemo sušiti na ovaj način, iza normalnog pranja izapiremo najprije alkoholom, a zatim eterom ili acetonom. Sušimo ih u vakuum-eksikatoru, obično par minuta.

Žarenjem se talog obično kemijski mijenja. Bakarni sulfid CuS pretvara se žarenjem na zraku u bakarni oksid CuO ; aluminijev hidroksid $\text{Al}(\text{OH})_3$ prelazi u oksid Al_2O_3 ; magnezijev amonijev fosfat $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ prelazi u pirofosfat $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ i t. d. Glavno je međutim, da su nastali kemijski spojevi određenog i stalnog kemijskog sastava, te iz njihove poznate težine lako izračunamo količinu traženog sastavnog dijela. Neki se talozi žarenjem kemijski ne mijenjaju, kao na pr. barijev sulfat, olovni sulfat i t. d.

Talog žarimo obično otvoreno na zraku, a tek u iznimnim slučajevima i u atmosferi drugih plinova, bilo da ne dođe do oksidacije taloga sa kisikom iz zraka, bilo da hoćemo prevesti talog u drugi kemijski spoj. Tako na pr. možemo bakarni sulfid CuS žarenjem u struji vodika prevesti u kupro-sulfid Cu_2S i ovaj vagati. Hoćemo li pak kod određivanja niklja ovaj vagati kao kovinski nikalj, moramo oboreni nikaljni spoj

žarenjem na zraku prevesti u nikaljni oksid NiO i ovaj žariti u struji vodika, da se reducira u kovinski nikalj.

Talog moramo sušiti, odnosno žariti do konstantne težine, t. j. iza vaganja kod ponovnog sušenja i žarenja ne smije mijenjati težinu. To obično postizavamo nakon $\frac{1}{2}$ do 2^h sušenja, odnosno žarenja.

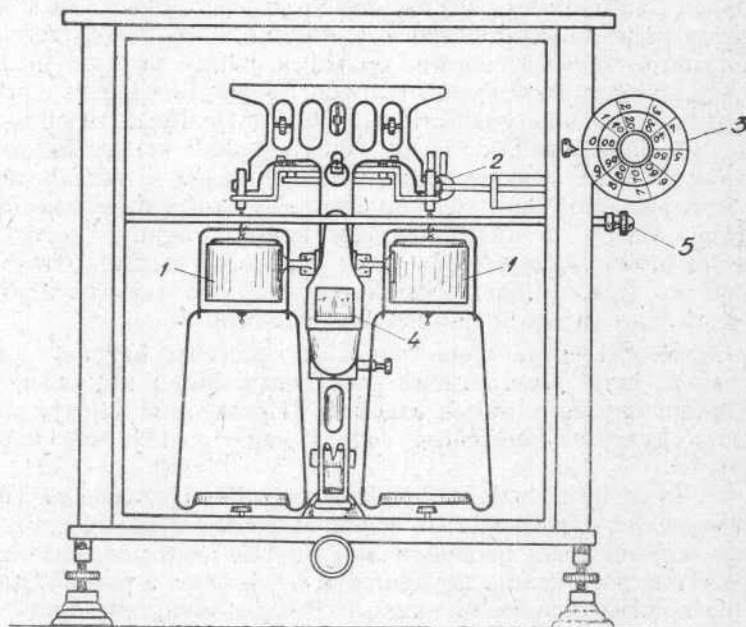
Za spaljivanje papira za filtriranje i žarenje taloga služe plinski plamenici i električne peći. Kako kod spaljivanja s plamenikom dolazi više zraka do papira kojeg spaljujemo, nego u električnoj peći, to je bolje spaljivati s plamenikom u koso položenom lončiću. Električna peć ima pak prednost mnogo boljeg i točnijeg reguliranja visine temperature (bilo pomoću transformatora, bilo pomoću otpornika), kao i mogućnost postizavanja mnogo viših temperatura (obično do 1100°C). Zato je najbolje, iza spaljivanja papira plamenikom, žariti talog u električnoj peći kod propisane temperature, koju možemo lako mjeriti pomoću pirometra (sl. 36).

Kako kod spaljivanja papira za filtriranje nastaje ugljik, koji djeluje reduktivno na mnoge taloge, te ih time nepoželjno kemijski mijenja, to je važno pravilno spaljivati, da ne dođe do redukcije taloga. Općenito ćemo taloge osjetljive prema redukciji filtrirati i žariti u lončićima za filtriranje, t. j. bez prisutnosti filter-papira, kao na pr. talog olovna sulfata. Lončić za filtriranje žarit ćemo najbolje u električnoj peći. Ako hoćemo žariti s plamenikom, moramo lončić za filtriranje staviti u jedan veći porculanski (zaštitni) lončić, koji štiti porozno dno lončića od ulaska plamena. Papir za filtriranje spaljujemo na slijedeći način: Talog prekrijemo s gornjim dijelom papira i stavimo u lončić, tako da donji šiljasti dio filtra stoji prema gore. Lončić postavimo koso na glineni trokut i počnemo sa slabim zagrijavanjem kod dna lončića. Zatim malo pojačamo plamen, da papir pougljeni i izgori kod što niže temperature. Na taj smo način izbjegli mogućnost redukcije taloga s ugljikom, jer je ova to jača, što je viša temperatura. Iza spaljivanja papira možemo pojačati plamen i žariti talog kod propisane temperature.

Nakon žarenja, a prije vaganja, moramo lončić i talog ohladiti na sobnu temperaturu. Hladimo u eksikatoru. Lončić s talogom pustimo najprije par sekunda na zraku, da se ohladi ispod crvene žari i zatim još vrućeg stavimo u eksikator. U eksikatoru hladimo zato, da u lončić ne pada prašina iz laboratorijskog zraka i da talog ne primi vlagu i slično (na pr. kalcijev oksid CaO primio bi vlagu i ugljičnu kiselinu). Radi toga se nalazi u donjem dijelu eksikatora sredstvo za sušenje, obično kalcijev klorid ili koncentrirana sumporna kiselina, fosforni

pentoksid, silikagel i t. d. Lončić s talogom smijemo vagati tek nakon potpunog ohlađenja, obično nakon 1 sat, a kod platinskog posuđa i nakon $\frac{1}{2}$ sata. Vaganje toplih lončića dovađa do priličnih pogrešaka (topli lončić pokazuje manju težinu od hladnog!).

Vaganje je najvažnija operacija kvantitativne kemijske analize. Određujemo li naime traženi sastavni dio gravimetrijski, važemo ga direktno kao takav ili u obliku nekog njegovog kemijskog spoja. Određujemo li ga pak volumetrijski, moramo najprije pripremiti rastopinu za titiranje rastapanjem točno određene količine reagensa, a ovu dobijemo također vaganjem.



Sl. 12. — Analitička vaga sa zračnim prigušivanjem.

Kod kvantitativne kemijske analize važemo na t. zv. a n a l i t i č k o j v a g i. To je vrlo precizno izrađen instrument velike osjetljivosti, pa s njime moramo i vrlo oprezno postupati. Obzirom na konstrukciju i osjetljivost postoji više vrsta analitičkih vaga. Na običnoj analitičkoj vagi možemo vagati težine do 200 g uz točnost vaganja od 0,1 mg. Mnogo osjetljivije su t. zv. m i k r o v a g e, na kojima možemo vagati s točnošću od

0,001 mg. Ako je potrebno vagati veće težine od 200 g, ili ako nije potrebna gornja točnost (0,1 mg), uzimamo t. zv. preciznu vagu, koja kod točnosti od 0,01 g može vagati težine i do 10 kg, već prema svojoj veličini. Kako je precizno vaganje na analitičkoj vagi dosta polagano, to se je kod konstrukcije novih analitičkih vaga išlo za tim, da se poveća brzina i jednostavnost vaganja, što se postiglo sa zračnim prigušivanjem (kočenjem) i projekcionim očitavanjem cijelih i dijelova miligrama (sl. 12). Ove vage posjeduju obično naročitu mehaniziranu napravu za postavljanje utega (do miligrama) u obliku »jahača« unutar samog ormarića vage. Rukovanje s ovim vagama vrlo je jednostavno, a brzina vaganja mnogo veća, te se takve vage danas sve više upotrebljavaju u analitičkim laboratorijima. Na ovakvoj vagi važemo na slijedeći način. Na lijevu zdjelicu vage dolazi predmet koji važemo. Na desnu zdjelicu stavljamo utege, ako vaga ne posjeduje jahače za cijele grame. Iza cijelih grama stavljamo pomoću poluge (3) jahače (2) za desetinke i stotinke grama i to toliko, da je lijeva zdjelica toliko teža, da odklon bude na projekcionoj skali (4) unutar brojčane skale. Radi zračnog prigušivanja (1) vaga se odmah umiri i na projekcionoj skali (4) očitamo miligrame i desetinke miligrama. Važno je međutim prije samog vaganja korigirati 0-točku prazne vage pomoću za to postojećeg šarafa (5).

Kako je analitička vaga skupocjen i vrlo osjetljiv aparat, to se držimo slijedećih pravila kod vaganja:

1. Neopterećena vaga mora biti ukočena, kažemo aretirana. Prije stavljanja ili oduzimanja bilo i najlakšeg jahača, moramo vagu uvijek aretirati. U protivnom slučaju polagano se kvare oštrice poluge vage i vaga postaje sve manje osjetljiva.

2. Tvar, koju važemo, ne stavljamo nikad izravno na zdjelicu vage, već u posudicu, lončić ili lađicu za vaganje. Tvari, koje iz zraka privlače vlagu i ostale sastojine, važemo u zatvorenim posudicama za vaganje, a ostale tvari u porculanskim ili metalnim lađicama za vaganje. Težinu odvagane tvari dobijemo na taj način, da odredimo težinu posudice, odnosno lađice s tvari, zatim tvar istresemo u čašu, zdjelicu ili tikvicu, te ponovno važemo praznu posudicu, odnosno lađicu. Razlika tih dviju težina je težina odvagane tvari. Da izbjegnemo dvostruko vaganje kod pogonskih analiza, gdje je potrebna velika brzina rada, napravimo lađici za vaganje jednu i istu protutežinu (na pr. iz aluminijske lima ili mjedi), koju stavljamo na desnu zdjelicu vage, to je t. zv. tara.

3. Utege, lončiće i t. d. stavljamo na vagu samo pomoću pincete, a nikada prstima. Prsti su naime uvijek, makar i

neprimjetno, masni i vlažni, te bi ta mast i vlaga promijenile težinu predmeta.

4. Tvar koju važemo stavljamo u posudicu za vaganje ili lađicu uvijek pomoću koštane, staklene ili metalne kašike ili pincete.

5. Utege stavljamo na vagu po izvjesnom redu, a ne čisto proizvoljno. Najprije stavimo najveći uteg, koji je još lakši od vaganog predmeta. Zatim stavljamo uvijek sljedeći lakši uteg i tako po redu, dok se ne uspostavi ravnoteža potrebna za očitavanje težine.

6. Stavljanje jahača i samo očitavanje na projekcionoj skali izvedimo uvijek i samo kod zatvorenog ormarića vage. Analitička vaga je naime tako osjetljiv instrument, da na nju utječu i najmanja zračna strujanja, najčešće proizvedena disanjem onog koji važe.

7. Da izbjegnemo pogreške kod očitavanja težine, dobro je da očitamo težinu utega na vagi, kao i kod samog skidanja s vage, a eventualno i prazna mjesta u kutiji utega.

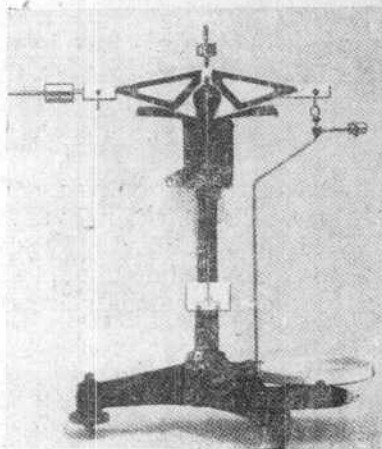
8. Vagati smijemo samo predmete ohlađene na sobnu temperaturu vagaone, što postizavamo držanjem predmeta $\frac{1}{2}$ do 1 sat u vagaoni.

Svako tijelo naime adsorbira na svojoj površini izvjesnu količinu zraka i vlage, koja količina ovisi od temperature predmeta. Kod niže temperature je veća nego li kod više, te su ti predmeti kod više temperature lakši. Osim toga topli predmet zagrijava zrak oko sebe, koji se diže, te na taj način izazivlje strujanja u okolini predmeta, a ova opet čine predmet lakšim. Što je površina vaganog predmeta veća, to će i količina na površini adsorbiranog zraka i vlage biti veća, a time će biti i veće razlike u težini tih predmeta kod raznih temperatura.

Zato ovakve predmete velike površine, kao na pr. U-cijevi, moramo prije vaganja lagano otrti čistom krpom i pustiti stajati kraj vage oko $\frac{1}{2}$ sata. Temperatura vagaone i vlažnost zraka moraju biti što konstantniji. Na taj način se adsorbiraju na površini predmeta uvijek iste količine zraka i vlage i nemaju utjecaja na njegovu relativnu težinu.

9. I z b o r v a g e ovisi od potrebne točnosti vaganja. Ako je potrebna najveća točnost vaganja (kao težina taloga kod gravimetrijskih određivanja ili težina tvari za volumetrijske rastopine i t. d.), onda moramo vagati na analitičkoj vagi točno na desetinku miligrama. Ako nisu potrebne tako velike točnosti vaganja (kao na pr. vaganje potrebne količine sredstva za raščinjanje, odvage tvari za rastopine približne koncentracije i t. d.), važemo na preciznim ili čak ručnim vagama.

10. Odvage tvari za analizu vršimo, već prema potrebi tačnosti, na analitičkoj ili preciznoj vagi. To ovisi u prvom redu od količine traženog sastavnog dijela u analiziranoj tvari. Pravilo je, da odvaga mora biti to tačnija, što je količina traženog sastavnog dijela u analiziranoj tvari veća. Naravno da veća tačnost odvage ne smeta, ali zahtjeva više vremena, što kod izvjesnih brzih pogonskih analiza igra veliku ulogu, a osim toga je i samo po sebi nepotreban gubitak vremena.

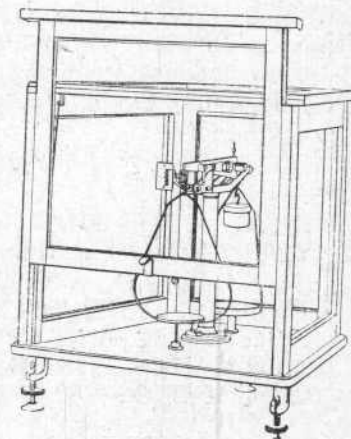


Sl. 13. — Vaga za odvage s uljnim prigušivanjem.

Uzmimo kao primjer određivanje sumpora u čeliku, čiji se sadržaj kreće između 0,01—0,1%. Odvaga kod postupka rastapanja u solnoj kiselini je 5—10 g. Ako uzmemo najveći sadržaj od 0,1% S i najmanju odvagu od 5 g čelika, imamo u tih 5 g čelika 5 mg sumpora. 1 ccm titracione rastopine joda odgovara 1 mg sumpora, t. j. 0,05 ccm (približno 1 kap) odgovara 0,05 mg S. Tih 0,05 mg sumpora nalazi se u 0,05 g analiziranog čelika. Dakle dovoljno je za određivanje sumpora u čeliku odvagnut ovaj na običnoj preciznoj vagi na 0,05 g tačno. Na ovaj način možemo uvijek vrlo lako izračunati potrebnu tačnost odvage poznavajući količinu odvage i približni sadržaj traženog sastavnog dijela u analiziranoj tvari. Uzmimo kao daljnji primjer volumetrijsko određivanje ugljika u mekanim čelicima. Odvaga je 1 g, a sadržaj ugljika ca 0,1%, što odgovara 1 mg ugljika u 1 g čelika. Tačnost očitavanja na bireti (aparata za volumetrijsko određivanje C) je 0,005% C, što odgovara 0,05 mg C kod 1 g odvage. Kako se 0,05 mg C nalazi kod gor-

njeg čelika u 0,05 g odvage, to odmah vidimo, da je dovoljno gornji čelik odvagnuti na preciznoj vagi na ca 0,01 g točno.

Zato se danas u pogonskim analitičkim laboratorijima, gdje je važna brzina rada, upotrebljavaju t. zv. »vage za odvage«, koje rade na zračno ili uljno prigušivanje (sl. 13) s točnošću od 1, 5, odnosno 10 mg, već prema potrebi. Većina ih je izgrađena na principu tare (sl. 14.), a postoje, koje imaju i samo jednu zdjelicu za tvar, dok se na drugom kraku vage nalazi protunteg, čiju težinu možemo mijenjati pomicanjem na zavrtanju (sl. 13).



Sl. 14. — Vaga za odvage s tarom.

Tara u obliku sačme stavlja se u posudicu na stražnjem kraku vage.

11. Vagu moramo držati u najvećoj čistoći (kist!). Naročito moramo paziti, da smrvljene tvari ne raspršimo po vagi.

12. Jedamput započeto vaganje tokom nekog određivanja moramo i završiti na jednoj te istoj vagi i s jednim te istim utezima. Nikada ne miješajmo pojedine utege jedne vage s onima druge vage.

Izračunavanje količine traženog sastavnog dijela. Iz težine vagnutog kemijskog spoja moramo konačno izračunati količinu traženog sastavnog dijela analizirane tvari. Kazali smo, da vagnuti kemijski spoj ima točno određeni i poznati kemijski sastav, pa se težina tražene sastojine i težina nađenog kemijskog spoja odnose kao njihove molekularne (odnosno atomske) težine. Označimo li težinu tražene sastojine s a i težinu nađenog kemijskog spoja s b , a njima odgovarajuće molekularne (odnosno atomske) težine s m_1 i m_2 , imamo ovaj odnos:

$$a : b = m_1 : m_2 .$$

Iz ovoga odnosa možemo lako izračunati nepoznatu težinu tražene sastojine, jer su nam molekularne težine poznate:

$$a = \frac{m_1}{m_2} \times b.$$

Omjer molekularnih težina je za jedan izvjesni slučaj stalan broj, kojega u gravimetriji općenito nazivljemo faktorom. Da ne moramo uvijek izračunavati omjer molekularnih težina, postoje u analitičkoj kemiji već gotove tablice faktora, od kojih su najpoznatije one od Küster-Thiel-a. Potrebno je dakle naći u tablicama za određeni slučaj odgovarajući faktor i s njime pomnožiti težinu nađenog kemijskog spoja, da dobijemo količinu traženog sastavnog dijela. Na pr.:

<i>a</i>	<i>b</i>	$m_1 : m_2 = F$
(traženo)	(nađeno)	
Si	SiO ₂	Si/SiO ₂ = 28,06/60,06 = 0,4672
P	P ₂ O ₅ · 24MoO ₃	2P/P ₂ O ₅ · 24MoO ₃ = 61,96/3596,8 = 0,01723
Ni	NiC ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄	Ni/NiC ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄ = 58,69/288,92 = 0,2032
Pb	PbSO ₄	Pb/PbSO ₄ = 207,21/303,27 = 0,6833
S	BaSO ₄	S/BaSO ₄ = 32,06/233,42 = 0,1373
Al ₂ O ₃	AlPO ₄	Al ₂ O ₃ /2AlPO ₄ = 101,94/243,90 = 0,4180
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	2MgO/Mg ₂ P ₂ O ₇ = 80,64/222,60 = 0,3623

Određujemo li na pr. silicij Si bilo u čemu i važno li ga u obliku silicijeva dioksida SiO₂, moramo težinu nađenog SiO₂ pomnožiti s 0,4672, da dobijemo težinu Si sadržanu u analiziranoj tvari.

Obično se izražava količina sastavnog dijela analizirane tvari u postocima (%), t. j. koliko se dijelova tražene sastojine nalazi u stotinu dijelova tvari. Taj postotak tražene sastojine u analiziranoj tvari možemo izračunati iz težine sastojine, ako znamo količinu tvari, u kojoj se nalazi sadržana nađena težina sastojine. Ta količina tvari je odvaga za analizu. Prema tome postoji ovaj odnos:

$$a : \text{odvaga} = \% : 100,$$

$$\% = a \times \frac{100}{\text{odvaga}}$$

Dakle općenito je:

$$\% \text{ tražene sastojine} = \frac{\text{težina taloga} \times \text{faktor} \times 100}{\text{odvaga}}$$

Tehničke sirovine i produkti nisu međutim potpuno homogene tvari. Zato moramo uzeti što veću odvagu, da dobijemo što približniji sastav cjelokupne količine tvari. Kako bi pak iz velike odvage tokom analize dobili velike količine taloga, nezgodne za filtriranje, izapiranje i t. d., to u analizu ne uzimamo cjelokupnu rastopinu odvage, već samo jedan određeni dio - *aliquotni dio*. To moramo imati uvijek u vidu kod izračunavanja rezultata, t. j. da kao odvagu u račun uzmemo samo odgovarajući dio glavne odvage, ili nađenu težinu sastojine preračunamo na cjelokupnu odvagu.

Rastavljanje pojedinih sastojaka potrebno je u onom slučaju, ako bi se s izvjesnim reagensom oborilo više sastojaka, a ne samo onaj, koji hoćemo tim reagensom oboriti i odrediti. Postoji mnogo mogućnosti rastavljanja, i to u krutom, tekućem i plinovitom stanju tvari. Najvažnije je ono u rastopinama. U glavnom postoje tri mogućnosti. Traženi ion se dodatkom reagensa sam taloži, dok ostali ioni ostaju u rastopini. Dodani reagens taloži ostale ione, dok traženi ion ostaje u rastopini, iz koje se obara nekim drugim reagensom. Konačno možemo dodanim reagensom vezati ostale ione u takav oblik, da se nekim drugim reagensom ne talože, već se taloži samo onaj traženi ion. Uzmimo kao primjer određivanje fosfora, kobalta i niklja u čeliku. Fosfor možemo oboriti direktno iz rastopine čelika s amonijevim molibdatom, jer se ostale sastojine rastopine ne obaraju. Kod gravimetrijskog određivanja kobalta taloženjem s α -nitroso- β -naftolom moramo prije taloženja kobalta iz rastopine čelika oboriti sa cinkovim oksidom željezo, krom, molibden, vanadij i t. d., i iz tako dobivene rastopine kobalta, mangana i eventualno niklja, koji se ne obaraju sa cinkovim oksidom, istaložiti kobalt sam, jer se mangan i nikalj ne obaraju s α -nitroso- β -naftolom. Nikalj određujemo s dimetilglioksimom taloženjem iz slabo amonijakalne rastopine. Kako bi se s amonijakom oborilo i željezo iz rastopine čelika, dodajemo prije dodatka amonijaka vinske ili limunske kiseline, koje vežu željezo u topivi spoj, iz koga se ne može amonijakom oboriti. Tu operaciju vezanja izvjesnih iona pomoću nekih reagensa, da se više ne mogu taložiti, nazivljemo u analitičkoj kemiji »kompleksno vezanje«. Dodatkom naime određenog reagensa stvara dotični ion s reagensom topivi kemijski spoj, u kome više nije ion slobodan, već je vezan na dodani reagens kao kompleksni kemijski spoj, odnosno kompleksni ion.

IV. O VOLUMETRIJSKIM ODREĐIVANJIMA

Određivanje nekog sastavnog dijela analizirane tvari omogućeno je kemijskom reakcijom dotičnog sastavnog dijela s dodanim reagensom. Produkt te kemijske reakcije je kod gravimetrijskog određivanja oboreni talog, iz čije se težine odredi sam traženi sastavni dio. Kako stanovita količina sastavnog dijela stupa u reakciju samo s točno određenom količinom reagensa, to možemo odrediti količinu sastavnog dijela i mjerenjem količine potrošenog reagensa. Reagens obično upotrebljavamo u obliku rastopine, tako da potrošenu količinu dobijamo mjerenjem volumena. Zato ovakvu vrstu određivanja nazivljemo u kvantitativnoj kemijskoj analizi volumetrijskim određivanjem. Uzmimo kao primjer volumetrijsko određivanje željeza s kalijevim permanganatom KMnO_4 . Dodajemo li rastopini dvovalentna željeza pomalo ljubičaste rastopine KMnO_4 , gubit će se ljubičasta boja, jer se dvovalentno željezo oksidira s KMnO_4 u trovalentno, a sam ljubičasti KMnO_4 se kod toga reducira u bezbojan dvovalentni manganov ion. Kada se na taj način svo dvovalentno željezo oksidiralo, oboji prva suvišna kap KMnO_4 rastopinu ljubičasto, što je znak, da je kemijska reakcija između dvovalentnog željeza i KMnO_4 završena. Ako nam je poznato, koliko željeza oksidira na pr. 1 ccm upotrijebljene rastopine KMnO_4 , možemo iz potrošenog volumena izračunati nepoznatu količinu željeza u ispitivanoj rastopini.

Kako iz gornjeg primjera vidimo, potrebna je za volumetrijska određivanja rastopina, u kojoj se nalazi rastopljena točno određena i poznata količina reagensa. Osim toga moramo na bilo koji način odrediti svršetak reakcije. Sama operacija volumetrijskog određivanja nazivlje se titracija, a rastopina reagensa, s kojom titriramo, titraciona ili volumetrijska rastopina.

Kod volumetrije otpada većina dugotrajnih operacija gravimetrijskog određivanja, kao filtriranje, pranje taloga, sušenje,

žarenje i t. d. Time postaje volumetrijsko određivanje znatno kraće od gravimetrijskog, a pogotovo kod istovrsnih serijskih određivanja. Zato je volumetrija jedna od glavnih metoda tehničke analize.

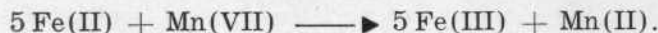
Koncentracija, t. j. sadržaj reagensa u titracionoj rastopini, mora biti točno određena, jer se samo u tom slučaju može titracijom zaključiti na sadržaj tražene tvari. Općenito uzevši može biti sadržaj reagensa titracione rastopine bilo kakav, no ipak takav, da za titraciju ne trošimo niti suviše malu, a niti suviše veliku količinu rastopine. Kod potroška suviše male količine je točnost određivanja mala, a kod suviše velike količine je nepotreban potrošak materijala i vremena. Obično je titraciona rastopina takva, da je kod izvjesne odvage ne trošimo više od 50 ccm, t. j. od jednog punjenja birete. Ako uzmemo gornji primjer određivanja željeza s KMnO_4 , možemo napraviti rastopinu KMnO_4 takvu, da na pr. 1 ccm odgovara 0,01 g željeza, što iznaša 1% kod 1 g odvage. Kod rada s takvom rastopinom dobijamo dakle direktno postotak željeza u analiziranoj tvari iz volumena potrošenog KMnO_4 . Ovakve, kažemo empiričke ili konvencionalne titracione rastopine, mnogo se upotrebljavaju u analitičkim laboratorijima industrija, jer je njihovom upotrebom svedeno na minimum izračunavanje rezultata analize.

Osim ovih empiričkih titracionih rastopina postoje u volumetriji i t. zv. normalne rastopine. Svaka kemijska reakcija, pa i ona kod titriranja, vrši se međusobnim spajanjem i izmjenom atoma, kod čega je mjerodavna valencija atoma. Vidjeli smo (u uvodu ovog priručnika), da je valencija ili valjanost nekog elementa sposobnost njegovih atoma, da se spajaju s jednim ili više vodikovih atoma. Vodikov atom je uzet za jedinicu, t. j. on je jednovalentan ili jednovaljan. Svaki drugi atom je jednovalentan, ako se spaja s jednim atomom vodika. Dakle atom je toliko valentan, koliko može na sebe vezati vodikovih atoma. Nadalje smo vidjeli, da se valencija iona, t. j. atoma, odnosno atomskih skupina nabijenih električnim nabojem, očituje u količini električnih naboja. Vodikov ion je i opet jednovalentan, jer posjeduje samo jedan električni naboj (H^+). Dakle samo jednako valjani, kažemo ekvivalentni, atomi i ioni vezat će kod kemijske reakcije isti broj jednako valjanih atoma i iona. Jedan dvovalentan atom ili ion vezat će, odnosno stupit će u reakciju s jednim drugim dvovalentnim atomom ili ionom, ili s dva druga jednovalentna atoma ili iona. Drugim riječima bit će kod kemijske reakcije međusobno jednako valjani ili ekvivalentni: jedan jednovalentan atom ili ion, polovica dvovalentna, trećina trovalentna, četvrtina četverovalentna atoma ili iona

i t. d. Kako se atomi spajaju u omjeru svojih atomskih težina, čija je jedinica i opet vodik (kao najlakši elemenat), to je jedan gram vodika ekvivalentan s polovicom atomske težine (izražene u gramima) dvovalentna atoma ili iona, s trećinom atomske težine trovalentna atoma ili iona i t. d. Ta količina bilo kojeg elementa ili tvari, koja se kemijski spaja, ili koja je ekvivalentna s jednim gramom vodika, zove se gramekvivalent tog elementa ili tvari. Dakle kod kemijske reakcije spajaju se elementi ili tvari u odnosu svojih gramekvivalenta. Prema tome, ako se u rastopini neke tvari nalazi rastopljen jedan gramekvivalent te tvari, onda je ta rastopina jednako valjana (ekvivalentna) s bilo kojom drugom rastopinom bilo koje druge tvari, u kojoj je rastopljen baš jedan gramekvivalent te druge tvari. Ili drugim riječima za jedan volumen rastopine, u kojoj se nalazi rastopljen gramekvivalent jedne tvari, koja kemijski reagira s nekim reagensom, potreban je isti volumen rastopine, u kojoj je rastopljen gramekvivalent tog reagensa. Rastopine, koje u jednoj litri sadrže rastopljen jedan gramekvivalent reagensa, nazivljemo u volumetriji normalnim rastopinama. Sadržaj reagensa tih rastopina nije dakle odabran po volji, kao kod empiričkih rastopina, već je takav, da bilo koja normalna rastopina po svojoj kemijskoj prirodi odgovara, t. j. ekvivalentna je, bilo kojoj drugoj normalnoj rastopini. Jedna litra normalne rastopine kemijski reagira kod titracije upravo s jednim gramekvivalentom titrirane tvari. Poznavajući dakle gramekvivalente pojedinih tvari, možemo lako izračunati količinu tražene tvari iz potroška bilo koje normalne rastopine, s kojom možemo titrirati. U tome i jeste velika prednost normalnih rastopina.

Gramekvivalente pojedinih tvari možemo sami uvijek izračunati, ako poznamo kemijsku reakciju, koja se vrši između tražene tvari i reagensa titracione rastopine. Vidjeli smo gore, da je gramekvivalent nekog elementa ona količina, koja po svom kemijskom djelovanju odgovara jednom gramu vodika, t. j. njegova atomska težina (izražena u gramima) podijeljena s valencijom. Na pr. gramekvivalent dvovalentnog kisika, čija je atomska težina 16, je $16/2 = 8$ grama kisika. Ne vrši se međutim svaka kemijska reakcija kod titriranja tako, da u njoj aktivno učestvuju sve valencije atoma, odnosno svi naboji iona. Zato ćemo kod izračunavanja gramekvivalenta neke tvari uzeti samo u reakciji aktivne valencije, odnosno naboje. Prema tome je gramekvivalent neke tvari njena atomska ili molekularna težina podijeljena s brojem u reakciji aktivnih valencija, odnosno električnih nabojaja. Uzmimo i opet kao primjer titriranje željeza s rastopinom kalijeva permanganata. Kemijska reakcija

titracije je oksidacija dvovalentnog željeza u trovalentno s kalijevim permanganatom, kod čega se sedmerovalentni mangan kalijeva permanganata reducira u dvovalentan:



Dakle mangan kalijeva permanganata učestvuje kod procesa oksidacije s 5 valencija, dok željezo samo s jednom. Prema tome je gramekvivalent kalijeva permanganata jedna petina njegove molekularne težine: $\text{KMnO}_4/5 = 158,03/5 = 31,61 \text{ g KMnO}_4$, a željeza njegova atomska težina: $\text{Fe}/1 = 55,84/1 = 55,84 \text{ g Fe}$. U jednoj litri (= 1000 ccm) normalne rastopine KMnO_4 nalazi se rastopljeno 31,61 g KMnO_4 . Tih 1000 ccm oksidira 55,84 g željeza, odnosno 1 ccm odgovara 0,05584 g Fe. Da ne moramo za svaki pojedini slučaj izračunavati gramekvivalente, ili točnije rečeno volumetrijske ekvivalente, nalaze se ovi izračunati u već spomenutim »tablicama faktora« od Küster-Thiel-a.

Normalne rastopine, koje sadrže gramekvivalent reagensa, obično su prejake, te se u praksi mnogo više upotrebljavaju desetinu normalne i slabije rastopine. Desetinu normalne (decinormalne) rastopine sadrže u litri desetinu gramekvivalenta reagensa, stotninu normalne stotninu gramekvivalenta i t. d. Normalne rastopine označujemo ovako: n je jednonormalna, $n/10$ ili $0,1n$ je desetinu normalna, $n/50$ ili $0,02n$ je pedesetinu normalna i t. d.

Jakost titracione rastopine obično izražavamo t. zv. »titrom«. Titar titracione rastopine je količina određivane tvari, koja odgovara jednom kubnom centimetru titracione rastopine. Tako titar rastopine KMnO_4 možemo izraziti u gramima željeza ili u gramima mangana ili u gramima kalcija i t. d. No ne samo u gramima, već možemo izraziti titar neke titracione rastopine i u postocima (%) za 1 ccm. Titar normalnih rastopina je volumetrijski ekvivalent tražene tvari.

Najjednostavnije ćemo dakle napraviti potrebnu titracionu rastopinu poznatog titra rastapanjem točno određene količine reagensa. No u tom slučaju mora reagens ispunjavati ove uvjete: mora biti točno određenog kemijskog sastava i potpuno čist; mora se dati lako i točno izvagati, t. j. ne smije se kod toga na zraku mijenjati primanjem vlage, kisika, ugljičnog dioksida, niti se isparivati; priređena se titraciona rastopina ne smije stajanjem mijenjati. Malo ima međutim reagensa, koji ispunjavaju ove uvjete. To su među ostalima bezvodni natrijev karbonat, natrijev oksalat, kalijev bikromat, kalijev bromat, natrijev klorid, srebrni nitrat i t. d. U ostalim slučajevima moramo najprije napraviti rastopinu nešto veće koncentracije, od-

rediti joj titar i zatim je razrijediti na željeni titar. Ako se pak rastopina stajanjem mijenja, moramo u kraćim ili duljim vremenskim razmacima kontrolirati njen titar.

Titar titracione rastopine određujemo i kontroliramo gore spomenutim stalnim reagensima. U tu svrhu titriramo točno određenu količinu reagensa s titracionom rastopinom nepoznatog titra. Iz poznate količine reagensa i na nju potrošenih kubičnih centimetara titracione rastopine možemo lako izračunati nepoznati titar, kao što će to biti kasnije opisano. Treba naglasiti, da titar rastopine moramo naročito točno odrediti, jer se svaka pogriješka kod određivanja titra prenaša i na samu analizu. Pogriješan titar daje i pogriješne rezultate!

Međutim nije baš potrebno, da neku normalnu rastopinu napravimo točno desetinu normalnom, jer ipak možemo i iz njenog potroška lako izračunati traženi sastavni dio. U tom slučaju moramo znati njen faktor normaliteta, koji pokazuje koliko puta je dotična rastopina jača ili slabija od točno normalne rastopine. Faktor normaliteta neke približno normalne rastopine određujemo dakle titracijom s nekom drugom rastopinom točno poznatog normaliteta. Hoćemo na pr. odrediti faktor neke približno $n/10$ rastopine natrijeve lužine s točno $n/10$ rastopinom solne kiseline. Ako smo na 25,00 ccm lužine titracijom potrošili na pr. 25,65 ccm kiseline, vidimo, da je lužina nešto jača od točno $n/10$. Ako podijelimo broj ccm kiseline s brojem ccm lužine, dobijemo faktor lužine: $25,65/25,00 = 1,026$. Lužina je dakle za 1,026 puta jača od točno $n/10$ lužine, te kod titriranja s njom moramo potrošene ccm pomnožiti s 1,026, da dobijemo broj ccm točno $n/10$ lužine. Da je bio obrnuti slučaj, t. j. da smo na titraciju lužine trošili manje kiseline, na pr. 24,55, onda je lužina slabija od točno $n/10$, te je njen faktor manji od 1, t. j. $24,55/25,00 = 0,982$. Dakle općenito dobijamo faktor normaliteta neke približno normalne rastopine dijeljenjem broja ccm rastopine točnog normaliteta s brojem ccm ispitivane rastopine. Kod izračunavanja rezultata titracije pomnožimo potrošeni broj ccm s faktorom normaliteta, te dobijamo broj ccm rastopine točnog normaliteta. Faktor normaliteta označujemo s F . Na pr. za 25 ccm rastopine NaOH nepoznatog faktora potrošili smo titracijom 23,90 ccm $n/10$ HCl faktora 0,9900. Mora biti:

$$\begin{aligned} \text{ccm HCl} \cdot F_{\text{HCl}} &= \text{ccm NaOH} \cdot F_{\text{NaOH}}, \\ 23,90 \cdot 0,9900 &= 25 \cdot F_{\text{NaOH}}, \\ F_{\text{NaOH}} &= \frac{23,90 \cdot 0,9900}{25} = 0,9464. \end{aligned}$$

Iz svega gornjeg vidimo, da je titraciona rastopina potpuno određena, ako je poznat njen titar ili pak normalitet i faktor normaliteta. Dobro je, ako su sve te vrijednosti naznačene na etiketi boce, u kojoj se nalazi titraciona rastopina, po mogućnosti i uz oznaku datuma, kada su određene. Primjer oznake etiketa titracionih rastopina:

empirijska s titrom u %	empirijska s titrom u gramima	normalna s raznim titrima u gramima, normalitetom i faktorom
As_2O_3 1 ccm = 0,10% Mn datum	Jod 1 ccm = 0,001 g S datum	$n/10 \text{ KMnO}_4$ F = 1,0110 1 ccm = 0,005645 g Fe 1 ccm = 0,001666 g Mn 1 ccm = 0,002835 g CaO datum

Titracija je završena onog trena, kada se završi kemijska reakcija između titriranog sastojka i dodanog reagensa, t. j. kada niti sastojak, niti reagens nisu prisutni u titriranoj rastopini, već samo produkti njihove reakcije. Tu točku svršetka titracije nazivamo ekvivalentnom točkom, jer su njenim postignućem u rastopini prisutne međusobno ekvivalentne količine titriranog sastojka i dodanog reagensa. Najjednostavnije možemo odrediti ekvivalentnu točku na taj način, ako prva suvišna kap titracione rastopine oboji titriranu rastopinu, kao što je na pr. slučaj kod kalijeva permanganata, gdje prva suvišna kap oboji rastopinu ružičasto. Drugi način određivanja ekvivalentne točke je, kada se titracijom stvara talog. Onoga trena, kada prva dodana kap titracione rastopine više ne stvara talog, reagens je u suvišku, t. j. postignuta je ekvivalentna točka. Taj slučaj imamo na pr. kod titracije srebra s natrijevim kloridom, pri čemu se stvara talog srebrna klorida. Međutim kod većine titracija nije moguće odrediti ekvivalentnu točku na gornji način, jer ili suvišna kap titracione rastopine ne oboji titriranu rastopinu, ili se ne stvara talog. U takvim slučajevima određujemo, kažemo indiciramo, ekvivalentnu točku pomoću t. zv. »indikatora«. Indikatori su takve tvari, koje u prisutnosti vrlo malog suviška (obično jedne kapi) titracione rastopine mijenjaju boju. Ima međutim i takvih titracija, za koje ne postoji niti pogodan indikator. Kod njih indiciramo ekvivalentnu točku fizikalno-kemijskim putem: ili mjerenjem promjene otpora titri-

rane rastopine (t. zv. konduktometrijska titracija), ili mjerenjem promjene električnog napona galvanskog članka, čija se jedna elektroda nalazi u titriranoj rastopini (t. zv. potencio-metrička titracija).

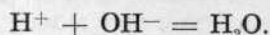
Obzirom na kemijsku reakciju, koja se vrši kod titriranja između tražene sastojine i reagensa titracione rastopine, razlikujemo ove tri glavne grupe volumetrijskih određivanja: 1. metoda neutralizacije; 2. metoda oksidacije i redukcije; 3. metoda taloženja.

METODA NEUTRALIZACIJE

Kiseline i lužine kemijski se spajaju u odgovarajuće soli. Na pr. spajanjem solne kiseline HCl i natrijeve lužine NaOH nastaje natrijev klorid:



Iza kemijske reakcije nije rastopina više niti kisela niti lužnata, već je neutralna, te ovaj proces nazivljemo *n e u t r a l i z a c i j o m*. Kako je uzročnik kiselosti vodikov ion H^+ , a lužnatosti hidroksilni ion OH^- , onda se kemijska reakcija neutralizacije sastoji u spajanju pozitivnog vodikovog iona kiseline s negativnim hidroksilnim ionom lužine u neutralnu vodu:



Tu kemijsku reakciju neutralizacije možemo upotrijebiti za volumetrijsko određivanje kiselina i lužina. Kiselinu nepoznate koncentracije možemo titrirati s lužinom poznate koncentracije i obratno. U tu svrhu se isključivo upotrebljavaju normalne rastopine kiselina i lužina. Kod neutralizacije aktivan dio kiseline je vodikov atom, odnosno ion (H^+), a kod lužine je hidroksilna atomska skupina, odnosno hidroksilni ion (OH^-). Dakle normalna rastopina kiseline sadržava u jednoj litri jedan gram ekvivalent vodika, odnosno jedan gram vodika u obliku iona. Njoj je ekvivalentna normalna rastopina lužine, koja sadržava u jednoj litri jedan gram ekvivalent hidroksila ($\text{OH} = \text{O} + \text{H} = 16 + 1 = 17$), odnosno 17 grama hidroksilnih iona. Prema tome je gram ekvivalent neke kiseline ona količina kiseline, koja sadrži 1 g vodika, a to je molekularna težina kiseline (izražena u gramima) podijeljena s brojem vodikovih iona, koje ta kiselina daje u vodenoj rastopini. Dakle normalna rastopina solne kiseline HCl, koja je jednobazična kiselina, t. j. daje u vodenoj rastopini jedan vodikov ion ($\text{HCl} =$

$H^+ + Cl^-$), sadržava: $HCl/1 = 36,5/1 = 36,5$ grama solne kiseline u jednoj litri. Normalna rastopina sumporne kiseline H_2SO_4 , koja kao dvobazična kiselina daje u vodenoj rastopini dva vodikova iona ($H_2SO_4 = 2 H^+ + SO_4^{--}$), sadržava: $H_2SO_4/2 = 98,08/2 = 49,04$ grama sumporne kiseline u 1 litri i t. d. Na isti način je gramekvivalent neke lužine ona količina lužine, koja sadrži 17 grama hidroksila odn. hidroksilnih iona, t. j. njena molekularna težina podijeljena s brojem hidroksilnih grupa. Normalna rastopina natrijeve lužine NaOH sadržava dakle : $NaOH/1 = 40/1 = 40$ grama natrijeve lužine u litri rastopine. Međutim normalna rastopina barijeve lužine $Ba(OH)_2$ sadržava : $Ba(OH)_2/2 = 171,38/2 = 85,69$ grama barijeva hidroksida u litri i t. d.

Na koncu reakcije neutralizacije je titrirana rastopina neutralna, jer je nestalo kiselih vodikovih iona i lužnatih hidroksilnih iona, a stvorila se je neutralna sol i voda. Uzmognemo li odrediti, kada je postignuta neutralna točka, odredili smo time i titracijom traženu ekvivalentnu točku. Postoje mnoge organske boje, koje su drugačije obojene u kiseloj, a drugačije opet u lužnatoj rastopini. Takve organske boje, koje mijenjaju boju rastopine kod prijelaza iz lužnatog u kiselo i obratno, zovu se indikatori. Prijelaz boje vezan je na promjenu kemijskog sastava indikatora utjecajem kiseline, odnosno baze. Međutim promjena boje indikatora rijetko pada u neutralnu točku, već se zbiva ili u slabo kiseloj ili u slabo lužnatoj rastopini. Tako na pr. mijenja metiloranž crvenu u žutu boju i obratno u slabo kiseloj rastopini, a fenolftalein prelazi iz bezbojnog u crveno i obratno u slabo lužnatoj rastopini. Posljedica toga je, da se kod titracije ne poklapaju ekvivalentna i neutralna točka. Praktički međutim to nema utjecaja na sam rezultat titracije, jer je već 1 kap $n/10$ kiseline ili lužine dovoljna, da se postigne i pređe sama neutralna točka.

Kiselost i lužnatost neke rastopine ovisi od koncentracije vodikovih odnosno hidroksilnih iona. Ako uzmemo, da je lužnatost rastopine posljedica vrlo male koncentracije vodikovih iona, onda možemo i kiselost i lužnatost uvijek izraziti s koncentracijom vodikovih iona. Ta se koncentracija vodikovih iona u kemiji izražava kraticom pH (čitaj: peha), čije ćemo tumačenje naći u poglavlju V. Neutralne rastopine imaju $pH = 7$, kisele imaju pH manji od 7 (0—7), a lužnate veći od 7 (7—14). Tako kažemo, da je rastopina s $pH = 4$ slabo kisela, dok je ona s $pH = 2$ od nje jače kisela. Isto tako je rastopina s $pH = 10$ slabo lužnata, dok je ona s $pH = 9$ još slabije lužnata. Općenito: što je manji pH , to je rastopina kiselija. Ako to primijenimo na gornje, onda možemo kazati, da je neutralna točka kod $pH = 7$,

a indikatori mijenjaju boju kod raznih pH. U sljedećoj tablici imamo najvažnije indikatore:

Indikator	Promjena boje kod pH	Prijelazna boja	Boja u kiseloj rastopini	Boja u lužnatoj rastopini
metiloranž	4,0	narančasta	crvena	žuta
metilno crvenilo	5,8	narančasta	crvena	žuta
lakmus	6,8	modro-crvena	crvena	modra
neutralno crvenilo	7,0	narančasto-crvena	crvena	žuto-narančasta
fenolftalein	8,4	slabo ružičasta	bezbojna	crvena

Iz tablice vidimo, da metiloranž i metilno crvenilo imaju prijelaz boje u slabo kiseloj rastopini; prijelaz boje u području neutralne točke imaju lakmus i neutralno crvenilo, a prijelaz boje u slabo lužnatoj rastopini ima fenolftalein. Međutim bilo koji indikator ne možemo upotrebiti kod bilo koje titracije kiseline s lužinom i obratno, a razlog je sljedeći: Pomiješamo li ekvivalentne količine jedne jake kiseline (solne, sumporne, dušične i t. d.) s ekvivalentnom količinom neke jake lužine (natrijeve ili kalijeve), nastat će odgovarajuća sol, čija vodena rastopina reagira neutralno. Napravimo li to isto s jakom kiselinom i slabom lužinom (na pr. solna kiselina i amonijak), stvorit će se sol, čija rastopina reagira kiselo. Obratno reagira rastopina soli jake lužine i slabe kiseline (na pr. ugljične, cijanovodične, sumporovodične i t. d.) lužnato. To pak znači, da kod titracije jake kiseline s jakom lužinom i obratno leži ekvivalentna točka u neutralnoj točki. Kod titracije međutim slabe lužine s jakom kiselinom i obratno leži ekvivalentna točka u kiselom području, dok kod titracije slabe kiseline s jakom lužinom i obratno leži ekvivalentna točka u lužnatom području.

Titriramo li dakle jaku lužinu s jakom kiselinom i obratno (pa ekvivalentna točka leži u području neutralne točke), možemo upotrebiti bilo koji indikator. U tom slučaju već jedna kap titracione rastopine izaziva lužnatost, odnosno kiselost dovoljnu za promjenu boje indikatora. Kod titracije slabe kiseline s jakom

lužinom (gdje ekvivalentna točka leži u lužnatom području), mora indikator mijenjati boju u lužnatom području. U tom slučaju dakle možemo upotrebiti samo fenolftalein, a nikako ne metiloranž ili metilno crvenilo. Slabu lužinu titriramo s jakom kiselinom, pri čemu leži ekvivalentna točka u kiselom području. Radi toga moramo upotrebiti indikator, koji mijenja boju u kiselom, a to su metiloranž i metilno crvenilo, a nikako ne fenolftalein. Slabu kiselinu i slabu lužinu ne možemo međusobno titrirati, jer dodana suvišna kap izaziva suviše slabu promjenu boje indikatora u ekvivalentnoj točki. Odatle izlazi osnovno pravilo za upotrebu indikatora kod metode neutralizacije:

1. Jake kiseline (na pr. HCl , H_2SO_4 , HNO_3 i t. d.) i jake lužine (na pr. NaOH i KOH) titriramo međusobno uz bilo koji indikator od metiloranža do fenolftaleina.
2. Slabe kiseline (na pr. CH_3COOH) titriramo s jakim lužinama uz fenolftalein.
3. Slabe lužine (na pr. amonijak) titriramo s jakim kiselinama uz metiloranž ili metilno crvenilo.

Rastopine indikatora:

Metiloranž: 0,1 g rastopi u 100 ccm vode. 1—3 kapi dodaj na 100 ccm rastopine, koju titriraš.

Metilno crvenilo: 0,1 g rastopi u 70 ccm alkohola i zatim dodaj 30 ccm vode. Kod titriranja dodaj 5 kapi na 100 ccm rastopine.

Neutralno crvenilo: 0,1 g rastopi u 70 ccm alkohola i zatim dodaj 30 ccm vode. Na 100 ccm rastopine, koju titriraš, dodaj 5 kapi.

Fenolftalein: 1 g rastopi u 70 ccm alkohola i zatim dodaj 30 ccm vode. Dodaj 2—5 kapi rastopini, koju titriraš.

Ima titracija, kod kojih je preslab prijelaz boje u ekvivalentnoj točki upotrebom gornjih rastopina indikatora. U takvim naročitim slučajevima upotrebljavamo smjesu indikatora, kod kojih je kontrast prijelazne boje mnogo jači. To je naročito potrebno kod titracije s titracionim rastopinama slabijim od $n/10$. Tako možemo vrlo dobro upotrebiti kod titriranja $n/200$ H_2SO_4 s $n/40$ NaOH (pri određivanju dušika na pr. u čeliku) t. zv. »Tashiro-indikator«, koji prema našem iskustvu ima ovaj sastav: 80 ccm 0,03%-tne alkoholne rastopine metilnog crvenila pomiješaj s 40 ccm 0,1%-tne vodene rastopine metilnog modrila; kod titriranja dodaj 10—15 kapi ove smjese, a prijelaz boje je iz ljubičaste u zelenu.

✕ **Priprema titracionih rastopina.** Kod titriranja lužina i kiselina najviše se upotrebljavaju desetinu normalne ($n/10$ ili $0,1 n$) rastopine solne i sumporne kiseline, odnosno natrijeve i kalijeve lužine. Ako su potrebne jače kiseline ili lužine, možemo ih pripremiti isto kao i one $n/10$ s odgovarajućom većom količinom reagensa. Tako ćemo kod $n/5$ rastopine uzeti dva puta više, a kod $n/2$ rastopine pet puta više reagensa, nego što je potrebno za pripremu $n/10$ rastopine. Slabije rastopine od $n/10$ dobijamo najjednostavnije odgovarajućim razrjeđenjem: $n/100$ rastopinu deseterostrukim razrjeđenjem $n/10$ rastopine s vodom.

U nekim slučajevima potrebna je i alkoholna rastopina, obično kalijeve lužine, kod koje je mjesto vode kao rastapalo uzet alkohol. Alkoholnu rastopinu lužine upotrebljavamo kod analize ulja i masti, koji se ne bi miješali s vodenom rastopinom lužine.

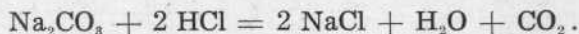
Normalne rastopine solne i sumporne kiseline, odnosno natrijeve i kalijeve lužine, ne možemo dobiti direktnim rastapanjem točno odvagute količine reagensa u vodi. Prvi razlog je taj, što ti reagensi nemaju stalan sastav, a drugi, što se kod vaganja mijenjaju primanjem vlage, odnosno CO_2 iz zraka. Zato je potrebno najprije napraviti nešto jaču rastopinu, odrediti joj faktor normaliteta i zatim je razrijediti na točno $n/10$ dodatkom izračunate količine vode. U praksi obično ne pravimo ovakve točno $n/10$ rastopine. Time otpada posao točnog razrjeđivanja, a osim toga, kako se nakon izvjesnog vremena rastopina mijenja, to joj moramo i tako titracijom često kontrolirati faktor normaliteta.

✕ **$n/10$ HCl.** Solna kiselina je jednobazična kiselina, molekularne težine 36,465, pa je njen gramekvivalent 36,465 g. $n/10$ kiselina sadržava dakle u jednoj litri rastopine desetinu gram-ekvivalenta, t. j. $36,465/10 = 3,6465$ g HCl.

Koncentrirana solna kiselina (Acidum hydrochloricum pro anal.), spec. tež. 1,19, sadrži oko 37% HCl, t. j. u 100 g kiseline ima oko 37 g HCl, odnosno u 100 ccm ima oko 44 g HCl. Kako $n/10$ HCl sadrži u 1 litri 3,6465 g HCl, to ćemo uzeti oko 10 ccm konc. HCl i razrijediti s vodom na 1000 ccm u odmjerneju tikvici. Dobivena rastopina solne kiseline je nešto jača od $n/10$. Zato joj moramo odrediti faktor normaliteta, odnosno titar, a ako želimo i razrijediti je na točno $n/10$.

Osnovna tvar stalnog i nepromjenljivog kemijskog sastava, koja služi za određivanje titra, odnosno faktora normaliteta kiselina, obično je kemijski čisti, bezvodni natrijev

karbonat Na_2CO_3 . Titriramo li rastopinu Na_2CO_3 s HCl, vrši se ova kemijska reakcija:



Dakle jedna molekula Na_2CO_3 se spaja s dvije molekule HCl. Prema tome je gramekvivalent Na_2CO_3 polovica njegove molekularne težine izražene u gramima, t. j. $106,004/2 = 53,002$ g Na_2CO_3 , a desetina gramekvivalenta je 5,3002 g Na_2CO_3 , koji troše kod titracije točno 1000 ccm n/10 kiseline.

Da kod titracije izađemo s jednim punjenjem birete od 50 ccm, uzmemo manje od dvadesetine od 5,3002 g Na_2CO_3 kao odvagu, obično oko 0,15—0,2 grama. Kako je bezvodni Na_2CO_3 nešto higroskopan, moramo ga prije upotrebe osušiti kod 140°C .

Oko 1 g kemijski čistog, bezvodnog natrijevog karbonata (Natrium carbonicum anhydricum pro anal.) osuši kod 140°C u posudici za vaganje. Nakon ohlađenja (u eksikatoru) odvagni na desetinu miligrama točno 0,15—0,2 g i stavi u erlenmajericu od 300 ccm. Zatim dodaj 100 ccm vode, rastopi, dodaj 1—2 kapi metiloranža i titriraj s kiselinom do prijelaza boje iz žute u narančastu.

Neka smo na pr. odvagnuli 0,2054 g Na_2CO_3 i za titraciju trošili 35,25 ccm kiseline. To znači, da bi na desetinu gramekvivalenta Na_2CO_3 (= 5,3002 g) trošili: $35,25 \times 5,3002/0,2054 = 909,60$ ccm kiseline. Da je kiselina točno n/10, morali bi trošiti točno 1000,00 ccm. Vidimo dakle, da je ispitivana kiselina nešto jača od točno n/10. Prema tome je faktor normaliteta nešto veći od 1, t. j. $1000/909,6 = 1,0993$.

Općenito dakle dobijamo faktor normaliteta kiseline:

$$F_k = \frac{\text{odvaga } \text{Na}_2\text{CO}_3 \times 1000}{\text{ccm kiseline} \times 5,3002}$$

Hoćemo li gornju kiselinu napraviti točno n/10, moramo izračunati s koliko je vode moramo razrijediti. Uzmimo gornji primjer! Iz njega vidimo, da je za desetinu gramekvivalenta Na_2CO_3 potrebno 909,60 ccm gornje solne kiseline. To znači, da u 909,60 ccm te solne kiseline ima desetina gramekvivalenta HCl. Hoćemo li dakle da se ta desetina gramekvivalenta nalazi u 1000 ccm rastopine (a to je n/10 rastopina!), moramo tih 909,6 ccm kiseline razrijediti s vodom na 1000 ccm, t. j. dodati 90,4 ccm vode.

Naročito jednostavno je to razrjeđivanje pomoću t. zv. Wislicenus-ove tikvice. U tu svrhu u toj tikvici mjesto 1000 ccm kiseline napravimo 1100 ccm i odredimo faktor nor-

maliteta. U tikvici još uvijek zaostane preko 1000 ccm kiseline. Sada iz tikvice izvučemo toliko kiseline, da je preostane upravo do donje marke tikvice, t. j. točno 1000 ccm. S koliko vode moramo razrijediti tih 1000 ccm kiseline, možemo izračunati kod gornjeg primjera ovako: Ako je na 909,6 ccm potrebno za razrjeđenje 90,4 ccm, onda je za 1000 ccm potrebno: $1000 \times 90,4/909,6 = 99,3$ ccm. Dakle k 1000 ccm kiseline u Wislicenus-ovoj tikvici dodamo iz birete točno 99,3 ccm vode i dobro promiješamo, pa dobijemo točno $n/10$ kiselinu. Ili jednostavnije iz faktora normaliteta dobijemo odmah ccm vode potrebne za razrjeđenje 1000 ccm rastopine kiseline. Ako je na pr. $F = 1,0993$, to znači, da je 1000 ccm te kiseline ekvivalentno s $1000 \times 1,0993 = 1099,3$ ccm točno $n/10$ rastopine kiseline. Dakle k 1000 ccm naše kiseline u Wislicenus-ovoj tikvici moramo dodati 99,3 ccm vode.

✕ **$n/10$ H_2SO_4 .** Sumporna kiselina je dvobazična kiselina, molekularne težine 98,08, pa je njezin gramekvivalent $98,08/2 = 49,04$ g; $n/10$ kiselina sadržava dakle u litri rastopine 4,904 g H_2SO_4 .

Koncentrirana sumporna kiselina (Acidum sulfuricum pro anal.) spec. tež. 1,84, sadrži 95,6% H_2SO_4 , t. j. 1 ccm sadrži oko 1,8 g H_2SO_4 . Za pripremu $n/10$ kiseline uzmi dakle oko 3 ccm i razrijedi s vodom na 1000 ccm. Titar, odnosno faktor normaliteta, odredi s Na_2CO_3 isto kao i kod $n/10$ HCl.

✕ **$n/10$ NaOH.** Gramekvivalent natrijeve lužine, kao jednokisele lužine, je molekularna težina izražena u gramima, t. j. 40,005 g NaOH; $n/10$ NaOH sadržava dakle 4,0005 g NaOH u 1 litri rastopine.

4,5—5 g kemijski čiste natrijeve lužine (Natrium hydricum puriss. pro anal.) rastopi u 1000 ccm hladne, iskuhane destilirane vode. Tako dobivenu približno $n/10$ NaOH čuvaj u dobro zatvorenoj boci s gumenim čepom (a ne staklenim!), da ne privlači iz zraka CO_2 . CO_2 bi naime s NaOH dao Na_2CO_3 , koji kod titracije s kiselinom ponovno razvija CO_2 , a ovaj kao slaba kiselina djeluje na boju indikatora, pogotovo fenolftaleina, te bi trošio manje kiseline nego je potrebno za ekvivalentnu točku. Zato je potrebno, kod upotrebe automatskih aparata za titiranje, ukopčati između birete i gumene puhaljke cjevčicu s natronskim vapnom, koje veže CO_2 iz zraka. Da zračna struja ne ponese sa sobom u bocu i djeliće natronskog vapna, moramo iza njega uklopiti filter od vate.

Titar, odnosno F, odredimo titracijom s $n/10$ kiselinom poznatog faktora normaliteta. 25 ccm približno $n/10$ lužine od-pipetiraj u erlenmajericu od 300 ccm, dodaj 75 ccm vode i 1—2

kapi metiloranža, te titriraj s n/10 kiselinom do prijelaza boje u narančastu. Kako je n/10 lužina ekvivalentna n/10 kiselini, to potrošeni ccm kiseline pomnoženi s faktorom normaliteta (Fk) moraju biti jednaki ccm lužine pomnoženim s njenim faktorom (F1): $\text{ccm kiseline} \times F_k = \text{ccm lužine} \times F_1$. Odatle izlazi faktor normaliteta lužine:

$$F_1 = \frac{\text{ccm kiseline} \times F_k}{\text{ccm lužine}}$$

Ako smo na pr. na 25 ccm lužine trošili 23,45 ccm kiseline, čiji je $F_k = 1,0993$, onda je $F_1 = 23,45 \times 1,0993 / 25 = 1,0311$. Titrirana lužina je dakle nešto jača od n/10.

Da dobijemo tačno n/10 NaOH, moramo lužinu razrijediti, najbolje u Wislicenus-ovoj tikvici. Ako je za 25,00 ccm lužine trošeno 23,45 ccm n/10 HCl faktora 1,0993, onda je 25,00 ccm lužine ekvivalentno s $23,45 \times 1,0993 = 25,78$ ccm tačno n/10 HCl. To znači, da 25 ccm titrirane lužine moramo razrijediti na 25,78 ccm, da bude tačno n/10 NaOH. Moramo dakle na 25 ccm lužine dodati $25,78 - 25,00 = 0,78$ ccm vode, odnosno na 1000 ccm lužine u Wislicenus-ovoj tikvici moramo dodati: $1000 \times 0,78 / 25 = 31,2$ ccm vode. Do istog rezultata dolazimo i iz faktora normaliteta lužine, koji je 1,0311, t. j. na 1000 ccm lužine trebamo dodati 31,1 ccm vode.

Općenito dakle možemo bilo za koju rastopinu izračunati potreban volumen vode za razrjeđenje izvjesnog njenog volumena iz potroška poznate rastopine ovako:

$$\text{ccm H}_2\text{O} = \frac{(a - b) \times c}{b}$$

gdje je: a = ccm poznate rastopine poznatog faktora normaliteta (pomnoženi s njim); b = titrirani ccm nerazrijeđene rastopine; c = volumen nerazrijeđene rastopine, koji hoćemo razrijediti s vodom.

× **n/10 KOH.** Gramekvivalent kalijeve lužine, kao jednokisele lužine, je 56,104 g KOH; n/10 KOH sadržava dakle 5,6104 g KOH u litri rastopine. Zato rastopi, na isti način kao i kod pripreme n/10 NaOH, 6—7 g kemijski čiste kalijeve lužine (Kalium hydricum puriss. pro anal.) u 1000 ccm vode i odredi toj, približno n/10 KOH, titar odnosno faktor normaliteta titracijom s n/10 kiselinom.

Alkoholna KOH. Obično se upotrebljavaju n/10 i n/2 alkoholna KOH; n/10 KOH sadrži $56,104 / 10 = 5,6104$ g KOH,

a $n/2$ KOH sadrži $56,104/2 = 28,052$ g KOH u litri rastopine. Zato rastopi oko 6 g, odnosno 30 g, kemijski čiste kalijeve lužine u 30 ccm vode. Nakon ohlađenja ulij tu rastopinu u 1 litru 96%-tnog etilnog alkohola i pusti stajati preko noći. Zatim bistru rastopinu alkoholne lužine odlij od taloga (nerastopljen K_2CO_3) u smeđu bocu s gumenim čepom i čuvaj dobro zatvorenu.

Titlar ovakve $n/10$, odnosno $n/2$, alkoholne KOH odredi uvijek neposredno prije njene upotrebe titracijom s $n/10$ ili $n/2$ HCl uz fenolftalein kao indikator.

$n/10$ Ba(OH) $_2$. Barijev hidroksid je dvokisela lužina, te je njegov gramekvivalent polovica molekularne težine izražene u gramima. Barijev hidroksid kristalizira s 8 molekula vode, $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$, pa mu je molekularna težina 315,51. Desetina gramekvivalenta je dakle $315,51/20 = 15,775$ g. Kako je kristalizirani barijev hidroksid uvijek onečišćen s barijevim karbonatom, ne možemo dobiti $n/10$ Ba(OH) $_2$ direktnim rastapanjem odvage. Zato pripremimo približno $n/10$ Ba(OH) $_2$, čiji titlar, odnosno faktor normaliteta, odredimo titriranjem s $n/10$ HCl uz fenolftalein kao indikator.

Oko 20 g barijeva hidroksida (Barium oxydatum hydricum pro anal.) rastopi u odmjernoj tikvici u 1 litar iskuhane i ohlađene destilirane vode. Kada se je razmuljeni barijev karbonat potpuno slegnuo na dno, izvuci bistru rastopinu barijeve lužine pomoću teglice u bocu aparata za titriranje. Kako je rastopina Ba(OH) $_2$ vrlo osjetljiva prema CO $_2$ iz zraka, stavi na sve dovode i odvode zraka u aparat cjevčice s natronskim vapnom i vatom.

Titlar ove rastopine Ba(OH) $_2$ odredi titriranjem 25 ccm $n/10$ HCl uz fenolftalein kao indikator do prijelaza boje u ružičastu.

$n/10$ rastopina NaOH + Na $_2$ CO $_3$. Služi za određivanje ukupne tvrdoće vode po Wartha-Pfeiffer-u, a sastoji se od približno jednakih dijelova $n/10$ NaOH i $n/10$ Na $_2$ CO $_3$.

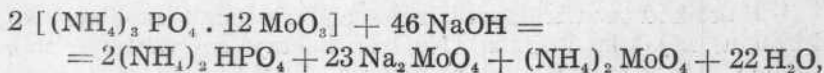
Oko 3 g kemijski čistog bezvodnog natrijevog karbonata i 2,5 g kemijski čistog natrijevog hidroksida rastopi u 1000 ccm vode. Faktor normaliteta, odnosno titlar, ove približno $n/10$ smjese NaOH + Na $_2$ CO $_3$ moramo odrediti uz iste uvjete, uz koje određujemo i ukupnu tvrdoću. U tu svrhu odpipetiraj 50 ccm $n/10$ smjese NaOH + Na $_2$ CO $_3$ u erlenmajericu od 300 ccm, dodaj 100 ccm destilirane vode, kuhaj oko 5 minuta, ohladi i nadopuni u odmjernoj tikvici na 250 ccm, te profiltriraj kroz suhi faltar. K 100 ccm odpipetirane rastopine dodaj 2 kapi metiloranža i titriraj s $n/10$ HCl do prijelaza boje u narančastu. Kako smo uzeli za titraciju 100 ccm od 250 ccm, moramo na titraciju

potrošene ccm n/10 HCl pomnožiti s 2,5, da dobijemo potrošak n/10 HCl na 50 ccm smjese NaOH + Na₂CO₃. Faktor normaliteta smjese je dakle:

$$F = 2,5 \times \text{ccm n/10 HCl} \times F_{\text{HCl}} / 50.$$

Rastopine NaOH i H₂SO₄ za određivanje P u čeliku. Za brzo volumetrijsko određivanje fosfora u čeliku upotrebljavaju se u pogonskom laboratoriju empirične rastopine NaOH i H₂SO₄, čiji ccm daju kod izvjesne odvage izravno postotke P u ispitivanom čeliku. Zato ćemo ovdje opisati pripremu rastopina NaOH i H₂SO₄, čiji 1 ccm odgovara 0,01% P kod 2 g odvage čelika.

Volumetrijsko određivanje P u čeliku osniva se na rastapanju oborenog i izapranog taloga amonijeva fosformolibdata u rastopini NaOH. Kod toga se troši NaOH, jer se stvara natrijev molibdat prema jednadžbi:



t. j. na 2 atoma fosfora troši se 46 molekula NaOH, odnosno $2 \times 30,98 = 61,96$ g fosfora troši $46 \times 40,005 = 1840,23$ g natrijeve lužine.

Kod 2 g odvage čelika odgovara 0,01% P 0,2 mg P. 1 ccm rastopine lužine mora dakle sadržavati toliko NaOH, koliko se troši na 0,2 mg P, odnosno 1000 ccm mora sadržavati toliko NaOH, koliko se troši na 0,2 g P. Ako 61,96 g P troši 1840,23 g NaOH, onda 0,2 g P troši:

$$\frac{0,2 \times 1840,23}{61,96} = 5,940 \text{ g NaOH.}$$

Da dobijemo dakle rastopinu NaOH, čiji 1 ccm odgovara 0,01% P, moramo u 1000 ccm destilirane vode rastopiti 5,940 g NaOH. Kako je nemoguće ovakvu rastopinu pripremiti izravnom odvagom i rastapanjem NaOH, napravimo nešto jaču rastopinu i razrijedimo je s vodom na potrebnu koncentraciju, kao što ćemo niže vidjeti.

Potrošak NaOH na talog fosformolibdata određujemo tako, da dodamo NaOH u suvišku i nepotrošeni suvišak retitriramo s H₂SO₄. Moramo dakle imati i rastopinu H₂SO₄ ekvivalentnu rastopini NaOH, t. j. 1 ccm H₂SO₄ = 1 ccm NaOH. 1000 ccm te rastopine H₂SO₄ mora sadržavati toliko H₂SO₄, koliko je ekvivalentno s 5,940 g NaOH. Ekvivalent NaOH je 40,005, a ekvi-

valent H_2SO_4 je 49,04. Prema tome je s 5,940 g NaOH ekvivalentno: $5,940 \times 49,04/40,005 = 7,282$ g H_2SO_4 . Potrebna rastopina H_2SO_4 sadržava dakle 7,282 g H_2SO_4 u 1 litri. I ovu ćemo rastopinu pripremiti nešto jaču i naknadno je razrijediti s vodom na potrebnu koncentraciju.

Da možemo razrijediti rastopine NaOH i H_2SO_4 na željenu koncentraciju, t. j. da 1 ccm rastopine odgovara 0,01% P, moramo odrediti najprije njihov titar. Titar bi mogli odrediti s bilo kojom normalnom rastopinom lužine ili kiseline, ali ga mnogo bolje odredimo sa samim čelikom, kome znamo točan postotak fosfora, t. zv. »normalnim čelikom«. Upotrebom normalnog čelika uklanjamo naime sve eventualne pogreške određivanja nastale taloženjem, filtriranjem i izapiranjem taloga amonijeva fosformolibdata. Točan % P veće količine (na pr. 1 kg) tog čelika odredimo jedamput za uvijek gravimetrijski. Imamo li na pr. normalni čelik s 0,053% P, moramo dakle trošiti 5,30 ccm točno razrijeđene rastopine NaOH.

Kako kod ove titracije titriramo slabu kiselinu (molibdensku kiselinu) s jakim lužinom (NaOH), nastaje sol (natrijev molibdat), čija je rastopina slabo lužnata. Radi toga moramo uzeti za retitriranje suviše NaOH indikator, koji mijenja boju u slabo lužnatoj rastopini, dakle fenolftalein, a nikako ne metiloranž. Kako je fenolftalein jako osjetljiv na CO_2 , pa moramo raditi s destiliranom vodom, iz koje je istjeran CO_2 , možemo upotrijebiti kao indikator i neutralno crvenilo. Time nastaje grješka, jer ekvivalentna točka nastupa tek u neutralnom području, ali se ona uklanja time, što i titar i samo određivanje izvađamo pod istim uvjetima.

CO_2 uklanjamo iz destilirane vode na taj način, da kroz nju tjeramo zrak očišćen od CO_2 . U tu svrhu uzmi bocu s tubusom od 5 litara i stavi u grlo i u tubus boce gumene čepove, kroz koje prolazi cijev sa staklenim pipcem. Bocu napuni do $\frac{3}{4}$ volumena destiliranom vodom. Sada priključi na gornju cijev sisaljku, a na cijev u tubusu po redu: filter od vate, cilindar s natronskim vapnom i bocu za pranje plina s rastopinom KOH (1+2). Stavi sisaljku u pogon, otvori sasvim gornji pipac, a zatim donji pipac toliko, da kroz vodu ne prolazi suviše jaka struja mjehurića zraka. Time se iznad vode u boci stvori mali vakuum, koji također pospješuje tjeranje CO_2 . Nakon jednog sata sisanja voda je praktički bez CO_2 , te ukloni spojeve sa sisaljkom i filtrom od vate.

Mjesto gornjeg možemo ukloniti djelovanje CO_2 na indikator i tako, da destiliranu vodu predhodno neutraliziramo s rastopinom NaOH uz dotični indikator (uz fenolftalein do pojave ru-

žičaste boje, a uz neutralno crvenilo do promjene boje u žuto-smeđu).

Ovdje ćemo opisati pripremu 4 litre rastopine NaOH i H_2SO_4 , koliko se obično za automatske titracione aparate u praksi treba.

Oko 26 g kemijski čiste natrijeve lužine rastopi u približno 4100 ccm iskuhane i ohlađene destilirane vode.

Oko 17 ccm kemijski čiste konc. sumporne kiseline razrijedi s destiliranom vodom na približno 4100 ccm.

Sada odvagaj 3 puta po 2 g normalnog čelika i izluči talog amonijeva fosformolibdata na isti način, kao i kod samog budućeg određivanja P. Dvije probe taloga služe za određivanje prvotnog titra nerazrijeđenih rastopina, a treća proba za kontrolu točnosti razrijeđenja. Izapran talog s filtrom stavi u erlenmajericu od 300 ccm, dodaj iz birete 20,00 ccm rastopine NaOH i žuti talog uz oprezno mućkanje rastopi. Sada dodaj oko 100 ccm destilirane vode (oslobođene od CO_2) i 5—10 kapi fenolftaleina (ili 3—5 kapi neutralnog crvenila), te suvišak NaOH retitriraj s rastopinom H_2SO_4 do prijelaza boje. Recimo da smo potrošili b ccm H_2SO_4 .

Zatim u drugoj erlenmajerici na isti način istitriraj 20,00 ccm same NaOH. Recimo da smo potrošili a ccm H_2SO_4 .

Razlika potrošenih ccm H_2SO_4 , ($a - b$), odgovara ccm NaOH potrošenim za talog. Ako a ccm H_2SO_4 odgovara 20,00 ccm NaOH, onda ($a - b$) ccm H_2SO_4 odgovara : $20 \cdot (a - b) / a$ ccm NaOH. Na fosfor čelika potrošeno je dakle : $20 \cdot (a - b) / a$ ccm rastopine NaOH.

Kod točno razrijeđene rastopine NaOH moramo na talog trošiti ($100 \times \% P$) ccm rastopine NaOH. Razlika između tih ccm i nađenih ccm NaOH je količina vode, koju trebamo dodati nađenim ccm rastopine NaOH, da dobijemo točno razrijeđenu rastopinu NaOH. Na 4000 ccm rastopine NaOH potrebno je dakle dodati vode :

$$\frac{4000 \times (100 \times \% P - \text{potrošeni ccm NaOH})}{\text{potrošeni ccm NaOH}}$$

Na taj način dobijamo rastopinu NaOH, čiji 1 ccm odgovara 0,01 % P.

Zatim je potrebno točno razrijediti i rastopinu H_2SO_4 , da njen 1 ccm bude ekvivalentan s 1 ccm NaOH. U tu svrhu stavi u erlenmajericu od 300 ccm 20,00 ccm točno razrijeđene rastopine NaOH i 100 ccm destilirane vode (bez CO_2). Nakon dodatka 5—10 kapi fenolftaleina (ili 3—5 kapi neutralnog crve-

nila) titriraj s rastopinom H_2SO_4 . Na 4000 ccm rastopine H_2SO_4 potrebno je dodati vode :

$$\frac{4000 \times (\text{ccm NaOH} - \text{ccm } H_2SO_4)}{\text{ccm } H_2SO_4}$$

20,00 ccm ovako razrijeđene rastopine H_2SO_4 mora trošiti točno 20,00 ccm rastopine NaOH. Razlika smije biti najviše $\pm 0,10$ ccm.

Točnost titra, odnosno točnost razrjeđenja rastopine NaOH i H_2SO_4 , kontroliramo konačno titracijom treće probe taloga amonijeva fosformolibdata.

Uzmimo slijedeći primjer: na titraciju 20,00 ccm nerazrijeđene NaOH potrošili smo 19,15 ccm nerazrijeđene H_2SO_4 , a na retitriranje 20,00 ccm NaOH uz talog potrošili smo 14,65 H_2SO_4 . Normalni čelik neka ima 0,053% P. Na 0,053% P potrošili smo dakle:

$$\frac{20 \times (19,15 - 14,65)}{19,15} = 4,69 \text{ ccm nerazrijeđene NaOH.}$$

Da je rastopina NaOH točno razrijeđena, morali bi trošiti 5,30 ccm. Dakle na 4000 ccm rastopine NaOH trebamo dodati:

$$\frac{4000 \times (5,30 - 4,69)}{4,69} = 520,2 \text{ ccm vode .}$$

1 ccm ovako razrijeđene rastopine NaOH odgovarat će 0,01 % P.

Ako smo zatim na 20,00 ccm točno razrijeđene NaOH trošili titracijom 16,95 ccm još nerazrijeđene rastopine H_2SO_4 , onda trebamo na 4000 ccm te rastopine H_2SO_4 dodati:

$$\frac{4000 \times (20,00 - 16,95)}{16,95} = 719,7 \text{ ccm vode.}$$

1 ccm ove razrijeđene rastopine H_2SO_4 odgovara 1 ccm rastopine NaOH.

Da izbjegnemo ovu drugu titraciju NaOH s H_2SO_4 , možemo izračunati potrebnu količinu vode za razrjeđenje H_2SO_4 i iz prve titracije ovako. Na 20,00 ccm nerazrijeđene NaOH trošili

smo 19,15 ccm H_2SO_4 , a na čelik s 0,053 % P trošili smo 4,69 ccm NaOH. Tim 4,69 ccm NaOH je dakle ekvivalentno :

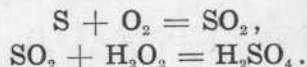
$$\frac{4,69 \times 19,15}{20} = 4,49 \text{ ccm nerazrijeđene } H_2SO_4$$

odnosno 5,30 ccm točno razrijeđene H_2SO_4 . Dakle na 4,49 ccm rastopine H_2SO_4 moramo dodati: $5,30 - 4,49 = 0,81$ ccm vode, da dobijemo točno razrijeđenu H_2SO_4 . Prema tome na 4000 ccm rastopine H_2SO_4 moramo dodati:

$$\frac{0,81 \times 4000}{4,49} = 721,6 \text{ ccm vode,}$$

t. j. praktički istu količinu kao i prije.

Rastopina NaOH za određivanje S po Holthaus-u. Princip postupka po Holthaus-u je spaljivanje čelika u struji kisika, kod čega iz S nastaje SO_2 . Ovaj uvađamo u razrijeđenu rastopinu H_2O_2 , gdje se oksidira u SO_3 , koji s prisutnom vodom daje H_2SO_4 :



Nastalu H_2SO_4 titiramo s rastopinom NaOH :



Bireta aparata po Holthaus-u baždarena je direktno u % S za 1 g odvage, tako da 1 ccm odgovara 0,04 % S. Dakle za gornju titraciju moramo imati rastopinu NaOH čiji 1 ccm odgovara 0,0004 g S. Iz gornjih jednadžba izlazi, da 1 S odgovara 2 NaOH, t. j. 32,06 g S odgovara 80,01 g NaOH. Dakle 0,0004 g S odgovara : $0,0004 \times 80,01/32,06 = 0,0009983$ g NaOH, a to je praktički n/40 NaOH.

Prema tome za pripremu 5 litara gornje lužine rastopi oko 5,5 g kemijski čistog natrijevog hidroksida u 5 litara destilirane vode. Titar i potrebno razrjeđenje odredimo pomoću normalnog čelika na isti način, kao i samo određivanje S u čeliku. Sadržaj sumpora normalnog čelika odredimo jodometrijski po Reinhardt-u.

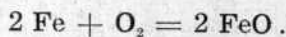
Na pr. neka normalni čelik sadrži 0,043 % S, a mi smo našli s gornjom rastopinom NaOH 0,040% S (srednja vrijednost iz više proba). Ako % S normalnog čelika podijelimo s našenim

% S, dobijamo faktor, iz kog možemo na poznati način odrediti za razrjeđenje potreban volumen vode. Dakle: $43/40 = 1,075$, t. j. na svakih 1000 ccm rastopine moramo dodati 75 ccm vode, odnosno 375 ccm vode na 5 litara. Nakon razrjeđenja ponovno kontroliramo titar, koji mora biti u granicama pogriješke od $\pm 0,001$ % S.

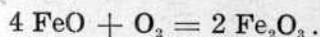
METODE OKSIDACIJE

Kemijska reakcija oksidacije služi za mnoga volumetrijska određivanja. Princip metode je oksidacija ispitivane tvari s reagensom titracione rastopine. Kako izvjesna količina reagensa oksidira točno određenu količinu tvari, možemo iz potroška titracione rastopine odrediti količinu ispitivane tvari.

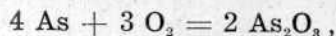
Vidjeli smo, da je oksidacija kemijski proces primanja kisika. Tako željezo prima kisik, oksidira se u željezni oksid dvovalentnog željeza:



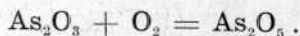
Ovaj željezni oksid dvovalentnog željeza prima dalje kisik, oksidirajući se u željezni oksid trovalentnog željeza:



Isto tako se arsen spaja s kisikom, oksidira se u arsenov trioksid (oksid *trovalentnog arsena*):

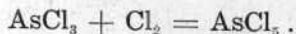


koji se može dalje oksidirati u arsenov pentoksid (oksid *peterovalentnog arsena*):



Iz gornjeg vidimo, da je proces oksidacije ne samo primanje kisika, već i prijelaz iz niže valentnog stanja u više valentno.

Arsenov triklorid, t. j. klorid trovalentnog arsena, možemo daljnjim spajanjem s klorom prevesti u arsenov pentaklorid, t. j. u klorid peterovalentnog arsena:

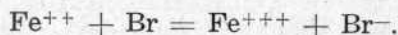


Vidimo dakle, da za prijelaz trovalentnog u peterovalentni arsen, t. j. za oksidaciju, nije uvijek potreban kisik, već je to u ovom slučaju izvršio klor.

Prema tome možemo općenito kazati, da je oksidacija prijelaz niže valentnog stanja u više valentno. Tako dvovalentno

željezo možemo oksidirati u trovalentno, trovalentni arsen u peterovalentni, četverovalentni vanadij u peterovalentni, peterovalentni molibden u šesterovalentni, dvovalentni krom u trovalentni, a ovaj dalje u šesterovalentni i t. d.

Poznato je, da možemo dvovalentno željezo u rastopini oksidirati u trovalentno i bromnom vodom. U rastopini dvovalentna željeza imamo dvovalentne, pozitivno nabijene željezne ione (Fe^{++}), a u bromnoj vodi nalazi se rastopljen elementarni brom (Br). Nakon oksidacije imamo u rastopini pozitivno nabijene ione trovalentna željeza (Fe^{+++}) i negativno nabijene ione broma (Br^-). Kemijska reakcija ove oksidacije je dakle:



Vidimo, da je oksidacijom dvovalentno željezo primilo pozitivan naboj i prešlo tako u trovalentno. Oksidacija je dakle povećanje pozitivnog naboja iona.

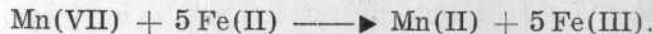
Kako je povećanje pozitivnog naboja iona isto što i smanjenje negativnog naboja, onda je oksidacija i smanjenje, odnosno oduzimanje negativnih naboja ionu. Tako možemo oksidirati ion sumpora (S^{--}) s rastopinom joda (J_2) u elementarni sumpor (S) oduzevši mu dva negativna naboja:



Skupimo li sve gornje, možemo općenito kazati: oksidacija je prijelaz iz niže valentnog stanja u više valentno, odnosno primanje pozitivnih ili oduzimanje negativnih naboja iona. Prema tome ćemo određivati metodom oksidacije one sastavne dijelove analizirane tvari, koji dolaze u više valentnih stanja, te ih oksidacijom možemo prevesti iz nižeg u viši oksidacioni stupanj.

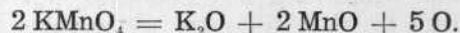
Za oksidaciju potrebno sredstvo je t. zv. oksidans. Oksidans je dakle tvar, koja lako otpušta za oksidaciju potreban kisik, odnosno koja lako predaje svoje pozitivne naboje ionu, kojeg oksidira. Drugim riječima možemo kazati, da je oksidans tvar višeg oksidacionog stupnja, koja oksidira na taj način, što prelazi u tvar nižeg oksidacionog stupnja. Kako je prijelaz iz višeg u niži oksidacioni stupanj redukcija, to vidimo, da se oksidans kod oksidacije reducira. Uzmimo kao primjer oksidaciju rastopine željeza s kalijevim permanganatom. Kalijev permanganat KMnO_4 je vrlo jako oksidaciono sredstvo, jer lako otpušta svoj kisik. Kod toga prelazi KMnO_4 u dvovalentni manganov ion Mn^{++} . Kako je mangan kalijeva permanganata u sedmerovalentnom stanju, to kod oksidacije prelazi sedmerovalentni u dvovalentni mangan. Drugim riječima sedmerovalentni mangan kalijeva permanganata predaje 5 valencija dvovalentnom že-

ljezu, koje se time oksidira u trovalentno, a mangan se reducira u dvovalentan. Cijeli taj proces oksidacije dvovalentnog željeza s KMnO_4 možemo dakle prikazati jednostavno slijedećom jednadžbom:



Postavlja se pitanje, koju količinu oksidansa mora sadržavati titraciona rastopina. Radi li se o empiričkoj rastopini, može biti količina oksidansa potpuno proizvoljno odabrana, tako da 1 ccm takve rastopine odgovara, kod stanovite odvage analizirane tvari, direktno postotku traženog sastavnog dijela. Međutim i ovdje imaju prednost normalne rastopine.

Vidjeli smo, da normalna rastopina sadržava u 1 litri toliko reagensa, koliko je ekvivalentno jednom gramu vodika, t. j. jedan gramekvivalent. Normalna rastopina oksidansa sadrži dakle u 1 litri jedan gramekvivalent oksidansa. Kako oksidaciju vrši kisik oksidansa, bit će normalna rastopina oksidansa ona, koja u 1 litri sadrži 1 gramekvivalent kisika. Kisik je dvovalentan element, te je njegov ekvivalent polovica atomske težine, t. j. $\text{O}/2 = 16/2 = 8$. Normalna rastopina oksidansa sadrži dakle u 1 litri onu količinu oksidansa, koja daje 8 grama kisika, t. j. jedan gramekvivalent kisika. Ekvivalent oksidansa je dakle ona količina oksidansa, koja sadrži jedan ekvivalent kisika. Prema tome dobijemo ekvivalent oksidansa tako, da njegovu molekularnu težinu podijelimo s brojem u njemu sadržanih ekvivalenta kisika. Uzmimo kao primjer kalijev permanganat KMnO_4 . Oksidaciono djelovanje KMnO_4 možemo prikazati ovom jednadžbom:



Vidimo, da dvije molekule KMnO_4 daju za oksidaciju 5 atoma kisika. Kako je jedan atom kisika dva ekvivalenta, onda dvije molekule KMnO_4 daju $5 \times 2 = 10$ ekvivalenta kisika, odnosno jedna molekula KMnO_4 daje za oksidaciju 5 ekvivalenta kisika. Prema tome je ekvivalent kalijeva permanganata njegova molekularna težina podijeljena s 5: $158,03/5 = 31,605$. Normalna rastopina KMnO_4 sadržava dakle 31,605 g KMnO_4 u jednoj litri.

Do istog rezultata možemo doći i na slijedeći način. Već smo naprijed vidjeli, da je općenito ekvivalent neke tvari njena atomska, odnosno molekularna težina, podijeljena s brojem u reakciji aktivnih valencija. Ekvivalent oksidansa dobijamo dakle, ako njegovu atomsku, odnosno molekularnu težinu podijelimo s brojem valencija, odnosno pozitivnih naboja, s kojima učestvuje u procesu oksidacije. Primijenimo to na gornji primjer kalijeva permanganata. Sedmerovalentan mangan ka-

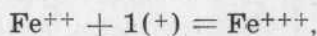
lijeva permanganata prelazi kod oksidacije u dvovalentan, t. j. KMnO_4 učestvuje sa $7 - 2 = 5$ valencija u procesu oksidacije. Ekvivalent KMnO_4 je dakle njegova molekularna težina podijeljena s 5: $158,03/5 = 31,605$, t. j. isti rezultat, koji smo dobili i gore.

Prednost ove druge definicije ekvivalenta oksidansa naročito dolazi do izražaja kod određivanja ekvivalenta onih oksidansa, koji u sebi ne sadrže kisika, kao na pr. rastopina joda. Jod naime oksidira na taj način, da iz elementarnog stanja (J) prelazi u ionsko (J^-), kod čega oslobođen jedan pozitivan naboj prelazi na tvar, koju oksidira:

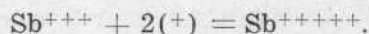


Kod procesa oksidacije dakle s rastopinom joda daje ovaj jedan pozitivan naboj, te je ekvivalent joda njegova atomska težina podijeljena s jedan: $126,92/1 = 126,92$. Normalna rastopina joda sadrži prema tome 126,92 g joda u 1 litri.

Gramekvivalent oksidansa sadržan u 1000 ccm normalne rastopine može oksidirati ekvivalentnu količinu neke tvari, t. j. njen gramekvivalent. Dakle 1000 ccm normalne rastopine oksidansa oksidira jedan gramekvivalent tvari koju titriramo. Poznajući gramekvivalente tvari, koje se mogu oksidirati, možemo iz potroška volumena normalne rastopine oksidansa odrediti količinu titrirane tvari. Kod oksidacije povisujemo onoj tvari, koju oksidiramo, njeno valentno stanje, odnosno količinu pozitivnih naboja, za toliko, koliko valencija, odnosno pozitivnih naboja, gubi oksidans. Prema tome je ekvivalent tvari, koju oksidiramo, njena atomska, odnosno molekularna težina, podijeljena s brojem valencija, odnosno pozitivnih naboja, koje kod oksidacije prima. Na pr. dvovalentno željezo možemo oksidirati u trovalentno:

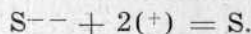


kod čega dvovalentno željezo prima jedan pozitivan naboj. Ekvivalent željeza je dakle njegova atomska težina podijeljena s jedan, t. j. 55,84. Jedna litra normalne rastopine oksidansa oksidira 55,84 g željeza. Trovalentni antimonov ion prelazi oksidacijom u peterovalentan:



Ekvivalent antimona je dakle njegova atomska težina podijeljena s dva, t. j. $121,76/2 = 60,88$. Jedan ccm normalne rastopine oksidansa oksidira: $60,88/1000 = 0,06088$ g antimona. Titriranjem s rastopinom oksidansa možemo odrediti sadržaj

sumporovodika u nekoj rastopini, jer se dvovalentan negativni ion sumpora u sumporovodiku oksidira u elementaran sumpor:



Ekvivalent sumporovodika (H_2S) je dakle njegova molekularna težina podijeljena s dva: $34,08/2 = 17,04$. Jedan ccm normalne rastopine na pr. joda odgovara 0,01704 g H_2S .

U praksi najviše upotrebljavamo desetinu normalne (n/10) rastopine oksidansa, te 1 litra oksidira desetinu gramekvivalenta tvari. Dakle 1 ccm rastopine oksidansa oksidira na pr. 0,005584 g Fe, 0,006088 g Sb, 0,001704 g H_2S i t. d.

Bilo koja normalna rastopina oksidansa je ekvivalentna svakoj drugoj normalnoj rastopini oksidansa, t. j. 1000 ccm bilo koje normalne rastopine oksidira jedan gramekvivalent tvari. Drugim riječima ekvivalent tvari uvijek je isti, bez obzira s kojom smo normalnom rastopinom titrirali dotičnu tvar. Tako na pr. 1 ccm n/10 $KMnO_4$ odgovara 6,088 mg Sb, a isto tako i 1 ccm n/10 $KBrO_3$ i 1 ccm n/10 J i t. d.

Da ne moramo za svaki pojedini slučaj izračunavati volumetrijske ekvivalente oksidacije, nalaze se oni za n/10 rastopine oksidansa u knjizi faktora od K ü s t e r - T h i e l a kao: 1 ccm odnosno 1 litra rastopine oksidansa odgovara toliko i toliko miligramama odnosno grama tvari, koju titriranjem određujemo.

Od mnogobrojnih oksidansa najviše se upotrebljavaju u oksidimetriji, t. j. volumetrijskoj metodi oksidacije: kalijev permanganat $KMnO_4$, jod J, kalijev bromat $KBrO_3$, kalijev bikromat $K_2Cr_2O_7$ i cerov(IV) sulfat (cerisulfat) $Ce(SO_4)_2$.

Kod titriranja neke tvari s rastopinom oksidansa postignuta je ekvivalentna točka, kada se upravo sva tvar oksidirala. Prva suvišna kap rastopine oksidansa pokazuje, indicira, ekvivalentnu točku. Ako je rastopina oksidansa sama jako obojena, kao kod $KMnO_4$, oboji prva suvišna kap rastopinu, koju titriramo i na taj način indicira ekvivalentnu točku. Kod ostalih rastopina oksidansa moramo uzeti pogodan indikator. Indikator mora s prvom suvišnom kapi oksidansa promijeniti boju. Do promjene boje indikatora dolazi radi toga, jer se indikator sam oksidira prvom suvišnom kapi oksidansa. Ta oksidacija indikatora može biti i takva, da dovada do nepovratnog razaranja boje indikatora, kao na pr. kod upotrebe metiloranža uz $KBrO_3$. Ili dolazi do spajanja oksidansa s indikatorom u obojeni kemijski spoj, kao kod titriranja s rastopinom joda uz škrob kao indikator.

Kako se indikator kod titriranja oksidira, troši on sam izvjesnu količinu oksidansa. Ta, na indikator potrošena, količina oksidansa je kod upotrebe n/10 rastopina vrlo mala i može se

zanemariti. Titriramo li ali s rastopinama slabijim od $n/10$, moramo tu količinu oksidansa odbiti od ukupno potrošene količine oksidansa. Ovu, na indikator potrošenu, količinu oksidansa nazivljemo korekturom. Veličina korekture indikatora ovisi od jakosti rastopine oksidansa i prirode samog indikatora, kao što ćemo vidjeti kasnije.

Najvažniji indikatori oksidimetrije jesu: škrob, metiloranž i metilno crvenilo, feroin, setoglaucin, difenilamin, difenilbenzidin i natrijev difenilaminsulfonat.

✕ **Škrob** je specifični reagens na jod, t. j. daje samo s jodom modro obojenu tvar, pa služi kao indikator kod titriranja s rastopinom joda, jer prva suvišna kap joda oboji titriranu rastopinu modro. Odnosno u obrnutom slučaju, kada se kod titriranja upravo jod potrošio, nestaje modre boje rastopine.

Rastopina indikatora: 2 g topivog škroba (*Amylum solubile siccum* po Zulkowsky-u pro anal.) i oko 0,005 g živina jodida (*Hydrargyrum bijodatum Hg J₂*) dobro razmulji u malo vode i kašu saperi u 500 ccm kipuće vode, te kuhaj još par minuta. Nakon ohlađenja čuvaj rastopinu u dobro zatvorenoj boci. Kod titracije uzmi 2—5 ccm. Dodatak živina jodida potreban je radi povećanja stalnosti rastopine škroba, jer je on konzervira, te je ne mogu rastvarati razne gljivice i bakterije iz zraka.

Ako škrobnu rastopinu rijetko upotrebljavamo, pripremimo je rađe uvijek svježju pred samu titraciju. Oko 0,1 g topivog škroba razmulji s malo vode i ulij u 25 ccm vrijuće vode i nakon rastapanja ohladi. Kod titracije je dovoljno dodati 5 ccm ove rastopine.

Kod titriranja s rastopinom joda dodajemo škrobnu rastopinu odmah na početku. U obrnutom slučaju pak, kada jod titriramo na pr. s rastopinom natrijeva tiosulfata $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, dodajemo škrobnu rastopinu pod konac titracije, t. j. kada je rastopina još samo slabo smeđe obojena od joda.

✕ **Metiloranž i metilno crvenilo** služe kao indikatori kod titriranja s kalijevim bromatom KBrO_3 . Prva suvišna kap KBrO_3 stvara brom, koji razara crvenu boju metiloranža i metilnog crvenila. Titriranoj rastopini dodajemo 1—2 kapi iste rastopine indikatora, koju upotrebljavamo i kod metode neutralizacije. Kako se i za vrijeme titracije pomalo razara boja indikatora, moramo pod konac dodati još 1 kap indikatora.

✕ **Feroin** je jedan od pravih t. zv. redoks-indikatora. Ovi se naime dodatkom oksidansa oksidiraju, a ponovnim dodatkom redukcionog sredstva opet natrag reduciraju. Odatle i skupna oznaka ovih indikatora »redoks«, što je kratica za redukciono-oksidacioni. Oksidacioni oblik indikatora ima

drugu boju od redukcionog, pa u ekvivalentnoj točki dolazi do promjene boje.

Feroin je skraćeni naziv za rastopinu triortofenantrolin-fero-kompleksa, t. j. redukcionog oblika indikatora. Ovaj oksidacijom prelazi u feriin, t. j. u triortofenantrolin-feri-kompleks. Ferroin je crvene, a feriin modre boje. Promjena boje je vrlo oštra.

Feroin se upotrebljava kao indikator kod titracija s ceri-sulfatom $Ce(SO_4)_2$ i s razrijeđenijim rastopinama kalijeva permanganata (slabijim od $n/10$), kod kojih je vlastito obojenje u ekvivalentnoj točki preslabo.

Feroin dolazi u trgovini kao gotova rastopina indikatora. Možemo ga i sami napraviti rastapanjem 1,624 g ortofenantrolin-hidroklorida (o-phenanthrolinhydrochlorid) i 0,695 g kristaliziranog ferosulfata ($FeSO_4 \cdot 7 H_2O$) u 100 ccm vode. Kod titriranja se dodaje 1—2 kapi indikatora. Promjena boje s oksidansom u ekvivalentnoj točki je iz crvene u modru.

Setoglaucin je također pravi redoks-indikator. Kod oksidacije u ekvivalentnoj točki prelazi modra boja u crvenu. Upotrebljava se kao indikator kod titracija s $Ce(SO_4)_2$ i $KMnO_4$ i to naročito u prisutnosti jače obojenih rastopina, gdje se prilaz boje i sa samim $n/10$ $KMnO_4$ ne bi lako opazio (na pr. kod titracije kroma).

Rastopinu indikatora dobijamo rastapanjem 0,1 g setoglaucina (setoglaucin O) u 100 ccm vode. Kod titracije se dodaje 3—5 kapi indikatora.

Difenilamin je najpoznatiji redoks-indikator. S oksidansom se oboji ljubičasto, a ta boja s redukcionim sredstvom ponovno prelazi u žuto-zelenu. U glavnom se upotrebljava kod titracija s kalijevim bikromatom $K_2Cr_2O_7$, odnosno s ferosulfatom $FeSO_4$. Kod titriranja sa slabijim rastopinama od $n/10$ moramo uzeti u obzir korekturu indikatora, koja za $n/50$ rastopine iznaša praktički 0,1 ccm za 3 kapi indikatora.

Rastopinu indikatora dobijamo rastapanjem 1 g difenilamina u 100 ccm koncentrirane fosforne (ili sumporne) kiseline. Kod titriranja se dodaje 2—3 kapi indikatora.

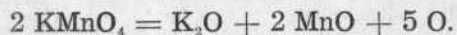
Difenilbenzidin nastaje oksidacijom iz difenilamina, pa se od njega razlikuje jedino manjom indikatorskom korekturom, koja je za $n/50$ rastopine 0,05 ccm kod dodatka 3 kapi indikatora.

Rastopina indikatora sadrži 1 g difenilbenzidina rastopljenog u 100 ccm koncentrirane fosforne kiseline. Kod titriranja dodajemo 2—3 kapi indikatora.

X **Natrijev difenilaminsulfonat** služi također kao indikator kod titriranja s $K_2Cr_2O_7$, odnosno $FeSO_4$. Naročito se upotrebljava kod titriranja rastopina, u kojima se nalazi volframska kiselina. Ova naime ne djeluje na natrijev difenilaminsulfonat, za razliku od gornja četiri indikatora, koji u njenoj prisutnosti ne daju prijelaz boje.

Rastopinu indikatora dobijamo rastapanjem 1 g natrijeva difenilaminsulfonata u 100 ccm vode. Kod titriranja dodajemo 2-3 kapi. Indikator se oboji s oksidansom crveno-ljubičasto, a ova boja ponovno prelazi s redukcionim sredstvom u žuto-zelenu. Difenilaminsulfonat ima dosta veliku indikatorsku korekturu, koja iznaša za n/10 rastopinu 0,05 ccm, a za n/50 rastopinu 0,30 ccm kod 3 kapi indikatora.

X **n/10 $KMnO_4$** . Kalijev permanganat otpušta za oksidaciju potreban kisik u kiseloj rastopini prema jednadžbi:



Dakle dvije molekule $KMnO_4$ daju 5 atoma kisika, t. j. 10 ekvivalenta kisika. Jedan gramekvivalent kisika sadržan je dakle u petini grammola $KMnO_4$, t. j. ekvivalent kalijeva permanganata je $KMnO_4/5$. Kako n/10 rastopina oksidansa sadrži u 1 litri desetinu gramekvivalenta, onda n/10 rastopina $KMnO_4$ sadrži u 1 litri:

$$\frac{KMnO_4}{5 \times 10} = \frac{158,03}{50} = \underline{3,1605 \text{ g } KMnO_4}.$$

Do istog rezultata dolazimo i na ovaj način: Kod oksidacije s $KMnO_4$ prelazi sedmerovalentan mangan kalijeva permanganata u divalentan manganov ion, kod čega se dakle oslobodi 5 pozitivnih naboja, koji vrše oksidacioni proces:



Jedna molekula $KMnO_4$ daje 5(+), t. j. desetina gramekvivalenta $KMnO_4$ je: $KMnO_4/50 = 3,1605 \text{ g } KMnO_4$.

Rastapanjem 3,1605 g $KMnO_4$ u 1 litri vode dobili bi dakle n/10 rastopinu $KMnO_4$. Izravnim rastapanjem točno odvagute količine $KMnO_4$ nije međutim moguće dobiti točno n/10 $KMnO_4$ iz slijedećih razloga. I najčišći $KMnO_4$ nije potpuno čist. Destilirana voda, a i sam $KMnO_4$, sadrže uvijek nešto prašine i organskih tvari, koje $KMnO_4$ oksidira i na taj način postaje rastopina slabija, nego što bi odgovaralo uzetoj odvagi $KMnO_4$. Zato n/10 $KMnO_4$ pripremamo i upotrebljavamo kao približno n/10 rastopinu poznatog titra, odnosno faktora normaliteta. Da

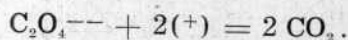
dobijemo i ovako približno n/10 rastopinu stalnog titra, moramo je pripremiti uz stanovite opreze.

U pogonskim laboratorijama, gdje se mnogo troši n/10 KMnO_4 , najbolje je pripremiti veću količinu rastopine, na pr. 10 litara.

U tu svrhu rastopi oko 33 g kemijski čistog kalijeva permanganata (Kalium permanganicum pro anal.) u 10 litara destilirane vode i pusti stajati oko 10 dana u dobro zatvorenoj boci sa staklenim čepom (gumeni čep ne smijemo nikako uzeti, jer KMnO_4 oksidira gumu!). Kroz to vrijeme oksidira KMnO_4 sve eventualne nečistoće vode i na taj način se ustali njegov titar. Nakon 10 dana ofiltriraj rastopinu KMnO_4 od manganova dioksida (MnO_2) izlučenog oksidacijom. Manganov dioksid moramo ofiltrirati, jer se u njegovoj prisutnosti pomalo sam KMnO_4 raspada na MnO_2 , pa bi time titar rastopine stalno opadao. Filtriramo kroz čisti stakleni ili azbestni filter (nikako ne kroz filterpapir, jer KMnO_4 oksidira papir!). Profiltriranu, približno n/10 rastopinu KMnO_4 čuvamo u čistoj i dobro zatvorenoj boci (po mogućnosti smeđoj) sa staklenim čepom. Kod upotrebe moramo paziti, da u rastopinu ne pada prašina.

Ovako pripremljenoj približno n/10 rastopini KMnO_4 odredimo titar, odnosno faktor normaliteta, pomoću tvari, koje se s KMnO_4 oksidiraju, a imaju točno određen i stalan kemijski sastav i mogu se točno vagati. To su natrijev oksalat $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, kemijski čisto željezo i željezni oksid Fe_2O_3 .

a) Određivanje titra s natrijevim oksalatom $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ osniva se na oksidaciji oksalat-iona $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$. Ovaj se oksidira primajući od oksidansa 2 pozitivna naboja u ugljični dioksid:



Gramekvivalent oksalat-iona, odnosno natrijeva oksalata, je dakle polovina molekularne težine, a desetina gramekvivalenta je:

$$\frac{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \times 10} = \frac{134,014}{20} = 6,7007 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4.$$

6,7007 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ troši desetinu gramekvivalenta KMnO_4 , t. j. 1000 ccm n/10 KMnO_4 . Titriramo li dakle određenu količinu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ s n/10 rastopinom KMnO_4 , možemo iz potroška volumena KMnO_4 odrediti njegov faktor normaliteta, odnosno titar.

Oko 1 g kemijski čistog natrijeva oksalata po Sørensen-u (Natrium oxalicum po Sørensen-u pro anal.) osuši u su-

0,0205

šioniku kod 150°C. Od osušene i u eksikatoru ohlađene soli odvagni tri puta oko 0,2 g na desetinu miligrama točno. Oksalat rastopi u erlenmajerici od 300 ccm u 150 ccm destilirane vode i dodaj 25 ccm H₂SO₄(1+4). Rastopinu zagrij na oko 80°C (skoro do vrenja) i titriraj s rastopinom KMnO₄. Nakon dodatka prvih kapi KMnO₄ čekaj par sekunda, dok se rastopina ne odbojadiše, a zatim dalje titriraj uz mućkanje do pojave stalne, slabo ružičaste boje.

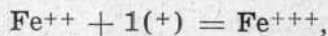
Izračunavanje faktora normaliteta: Ako smo na pr. na 0,2015 g Na₂C₂O₄ potrošili 28,50 ccm KMnO₄, onda bi na desetinu ekvivalenta Na₂C₂O₄ trošili: $6,7007 \times 28,50 / 0,2015 = 947,8$ ccm KMnO₄. Točno n/10 KMnO₄ trošili bismo 1000 ccm, pa je stoga faktor normaliteta: $F = 1000 / 947,8 = 1,0551$.

Općenito je dakle faktor normaliteta n/10 KMnO₄:

$$F = \frac{1000 \times \text{odvaga Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{6,7007 \times \text{ccm KMnO}_4}$$

Rastopina KMnO₄ najviše se upotrebljava za titriranje željeza. Radi toga se daje titar prvenstveno u gramima, odnosno miligramima, željeza za 1 ccm rastopine KMnO₄. Iz poznatog titra željeza lako izračunamo titre ostalih tvari, koje titriramo s KMnO₄.

Željezo se oksidira s oksidansom na taj način, da iz dvovalentnog stanja prelazi u trovalentno:



t. j. dvovalentni željezni ion prima od oksidansa jedan pozitivan naboj i prelazi u trovalentni željezni ion. Ekvivalent željeza je dakle njegova atomska težina podijeljena s jedan: $55,84 / 1 = 55,84$. Jedna litra normalne rastopine oksidansa oksidira 55,84 g željeza, odnosno 1000 ccm n/10 rastopine oksidira 5,584 g Fe. Prema tome 1 ccm točno n/10 KMnO₄ oksidira 0,005584 g Fe. Imamo li pak neku približno n/10 rastopinu KMnO₄ s nekim određenim faktorom normaliteta, onda je titar za željezo:

$$\text{titar za Fe} = 0,005584 \times F \text{ grama Fe.}$$

Titar za željezo možemo izračunati i izravno iz rezultata titracije Na₂C₂O₄ s KMnO₄ ovako: Ekvivalent Na₂C₂O₄ je Na₂C₂O₄/2 = 67,007, a ekvivalent Fe je Fe/1 = 55,84. Dakle

67,007 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ odgovara 55,84 g Fe, a nekoj izvjesnoj odvagi $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ odgovara:

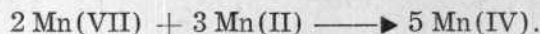
$$\frac{\text{odvaga } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 55,84}{67,007} = \text{odvaga } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 0,8334 = \text{g Fe}.$$

Ako smo na tu odvagu $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ potrošili titracijom izvjesnu količinu rastopine KMnO_4 , onda 1 ccm te rastopine KMnO_4 odgovara:

$$\text{titar za Fe} = \frac{\text{odvaga } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 0,8334}{\text{ccm } \text{KMnO}_4} = \text{grama Fe}.$$

Od ostalih tvari, koje određujemo titracijom s rastopinom KMnO_4 , dolaze u glavnom u obzir: mangan, krom, vanadij, molibden i kalcij. Titre tih tvari dobijamo iz određenog titra za željezo na slijedeći način:

Kalijev permanganat oksidira mangan u neutralnoj rastopini u manganov dioksid, pri čemu se sam također reducira u manganov dioksid. Drugim riječima sedmerovalentan mangan kalijeva permanganata prelazi ovom oksidacijom u četverovalentan mangan manganova dioksida, pri čemu se dvovalentan mangan, kojeg određujemo, oksidira u četverovalentan:



Vidimo, da 2 KMnO_4 odgovara 3 Mn. Dakle $2 \text{ KMnO}_4/10 = \text{KMnO}_4/5 = 1$ ekvivalent KMnO_4 naše $n/10$ rastopine KMnO_4 odgovara 3 Mn/10. Ekvivalent mangana toj rastopini KMnO_4 je prema tome $3 \times 54,93/10 = 16,479$. Desetina ekvivalenta je 1,6479, t. j. 1 ccm naše $n/10 \text{ KMnO}_4$ oksidira 0,001648 g Mn. Imamo li $n/10 \text{ KMnO}_4$ nekog određenog faktora normaliteta, onda je titar za mangan:

$$\text{titar za Mn} = 0,001648 \times F = \text{grama Mn}.$$

Titar za mangan možemo izraziti s poznatim titrom za željezo ovako: Jedan ekvivalent Fe odgovara jednom ekvivalentu mangana, t. j. 55,84 dijelova Fe odgovara 16,479 dijelova Mn. Jedan dio Fe odgovara $16,479/55,84 = 0,2951$ dijelova Mn. Moramo dakle titar za Fe pomnožiti s 0,2951, da dobijemo titar za Mn:

$$\text{titar za Mn} = 0,2951 \times \text{titar za Fe}.$$

Krom određujemo oksidimetrijski, da ga najprije oksidiramo u šesterovalentan oblik, a zatim ovaj sa suviškom rastopine dvovalentna željeza (FeSO_4) ponovno reduciramo u

trovalentno stanje. Suvišak rastopine dvovalentna željeza, a time i na redukciju kroma potrošeno dvovalentno željezo, odredimo titriranjem s rastopinom KMnO_4 . Na taj način indirektno titriramo krom s KMnO_4 . Kemijska reakcija ovog procesa je:



Dakle 1 Cr odgovara 3 Fe, odnosno 1 Fe odgovara Cr/3, ili 55,84 dijelova Fe odgovara 52,01/3 dijelova Cr. Jedan dio Fe odgovara $52,01/(3 \times 55,84) = 0,3104$ dijelova Cr. Titar za Fe pomnožen dakle s 0,3104 daje titar za Cr:

$$\text{titar za Cr} = 0,3104 \times \text{titar za Fe}.$$

Kako 1 Fe odgovara Cr/3, to je ekvivalent kroma trećina njegove atomske težine: $52,01/3 = 17,337$. Dakle 1 ccm n/10 KMnO_4 odgovara 0,0017337 g Cr. Imamo li rastopinu KMnO_4 nekog određenog faktora normaliteta, onda je titar za Cr ove rastopine:

$$\text{titar za Cr} = 0,0017337 \times F.$$

Četverovalentan vanadij možemo titriranjem s KMnO_4 oksidirati u peterovalentan, kod čega se dakle valentno stanje vanadija povisuje za jednu valenciju. Ekvivalent vanadija je prema tome njegova atomska težina 50,95. Jedan ccm n/10 KMnO_4 odgovara 0,005095 g V. Titar za vanadij neke n/10 rastopine KMnO_4 određenog faktora normaliteta je dakle:

$$\text{titar za V} = 0,005095 \times F.$$

Kako se kod oksidacije s KMnO_4 povisuje valentno stanje i vanadija i željeza za jednu valenciju, to 1 Fe odgovara 1 V, odnosno 55,84 dijelova Fe odgovara 50,95 dijelova V. Jedan dio Fe odgovara $50,95/55,84 = 0,9124$ dijelova V. Titar za vanadij dobijamo dakle množenjem titra za Fe s 0,9124:

$$\text{titar za V} = 0,9124 \times \text{titar za Fe}.$$

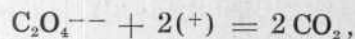
Određivanje molibdena titracijom s KMnO_4 osniva se na oksidaciji trovalentnog molibdena u šesterovalentan. Oksidacijom povisuje se valentno stanje molibdena za tri valencije, te je ekvivalent molibdena trećina njegove atomske težine: $95,95/3 = 31,98$. Jedan ccm n/10 KMnO_4 odgovara 0,003198 g Mo. Titar za Mo n/10 rastopine KMnO_4 nekog određenog faktora normaliteta je:

$$\text{titar za Mo} = 0,0032 \times F.$$

Jedan ekvivalent Fe odgovara jednom ekvivalentu Mo, t. j. 55,84 dijelova Fe odgovara 31,98 dijelova Mo. Jedan dio Fe odgovara $31,98/55,84 = 0,5727$ dijelova Mo. Titar za Mo je dakle:

$$\text{titar za Mo} = 0,5727 \times \text{titar za Fe.}$$

Volumetrijsko određivanje kalcija, odnosno kalcijeva oksida, titriranjem s KMnO_4 osniva se na oksidaciji oksalat-iona kalcijeva oksalata CaC_2O_4 . Oksalat-ion $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ nastao iz CaC_2O_4 oksidira se u CO_2 :

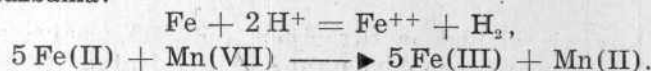


primajući od oksidansa 2 pozitivna naboja. Ekvivalent CaC_2O_4 je dakle polovica njegove molekularne težine. Kako jednoj molekuli CaC_2O_4 odgovara jedna molekula CaO , to je ekvivalent CaO polovica njegove molekularne težine: $56,08/2 = 28,04$. Jedan ekvivalent Fe odgovara jednom ekvivalentu CaO , t. j. 55,84 dijelova Fe odgovara 28,04 dijelova CaO . Jedan dio Fe odgovara $28,04/55,84 = 0,5021$ dijelova CaO . Praktički dakle 1 dio Fe odgovara polovici dijela CaO . Prema tome je titar za CaO polovica titra za Fe:

$$\text{titar za CaO} = \frac{\text{titar za Fe}}{2}.$$

b) Određivanje titra s kemijski čistim željezom je vrlo rašireno, a naročito u pogonskim laboratorijima. Kao kemijski čisto željezo obično se upotrebljava »željezna žica za analizu«. Iako ona nije potpuno čisto željezo, jer sadrži nešto ugljika, ipak se u praksi ta mala količina ugljika zanemaruje.

Određivanje titra osniva se na titraciji rastopine dvovalentnog željeza s rastopinom KMnO_4 . Rastopinu Fe(II) dobijamo rastapanjem željezne žice u razrijeđenoj H_2SO_4 bez pristupa zraka, da ne dođe do oksidacije Fe(II) sa kisikom iz zraka. Rastapanje željezne žice i oksidaciju Fe(II) možemo prikazati ovim jednadžbama:



Ako znamo odvagu željezne žice i potrošene ccm rastopine KMnO_4 , možemo lako izračunati titar rastopine za željezo:

$$\text{titar za Fe} = \frac{\text{odvaga željezne žice}}{\text{ccm KMnO}_4} = \text{grama Fe.}$$

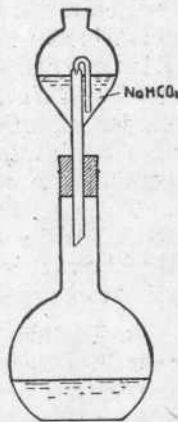
Faktor normaliteta izračunamo iz podataka titracije ovako: Na 1 desetinu gramekvivalenta željeza, t. j. na 5,584 g Fe, trošimo 1000 ccm točno n/10 KMnO_4 . Ako smo na izvjesnu odvagu željezne žice trošili izvjestan broj ccm približno n/10 KMnO_4 , onda bi na 5,584 g Fe trošili:

$$\frac{5,584 \times \text{ccm KMnO}_4}{\text{odvaga željezne žice}}$$

Faktor normaliteta približno n/10 KMnO_4 dobijamo dijeljenjem potrošenih ccm točno n/10 KMnO_4 s onima približno n/10 KMnO_4 . Dakle:

$$F = \frac{1000 \times \text{odvaga željezne žice}}{5,584 \times \text{ccm KMnO}_4}$$

Samo određivanje izvađamo na slijedeći način: Najprije očisti površinu željezne žice pomoću filtarpapira. Zatim po



Sl. 15. — Boca sa Contat-Göckel-ovim ventilom.

tri puta odvagni oko 0,2 g čiste žice u tri okrugle tikvice od 250 ccm; dodaj u tikvicu 55 ccm H_2SO_4 (1 + 10) i eventualno zatvori sa Contat-Göckel-ovim ventilom (sl. 15.), napunjenim sa zasićenom rastopinom NaHCO_3 (čime priječimo pristup vanjskog zraka u tikvicu). Tikvicu pričvrsti na stativ i slabim zagrijavanjem rastopi željeznu žicu. Malo pojačaj plamen i neka slabo vrije oko $\frac{1}{2}$ minute. Skini tikvicu sa stativa i ohladi je u vodi. Iz Contat-Göckel-ovog ventila ulazi u tikvicu nešto rastopine NaHCO_3 , koja sa kiselinom u tikvici razvija CO_2 , koji ispuni

tikvicu i priječi na taj način oksidaciju dvovalentnog željeza u rastopini. Nakon potpunog ohlađenja odmah titriraj s rastopinom KMnO_4 do stalne, slabo ružičaste boje.

Ako smo na pr. odvagnuli 0,2015 g željezne žice i titracijom trošili 35,45 ccm približno $n/10 \text{ KMnO}_4$, onda je prema gornjem:

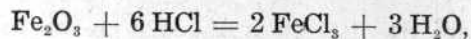
$$F = \frac{1000 \times 0,2015}{5,584 \times 35,45} = 1,0180,$$

$$\text{titar za Fe} = \frac{0,2015}{35,45} = 0,005684 \text{ g Fe.}$$

Titre za ostale tvari, koje se mogu titrirati s KMnO_4 , možemo izračunati iz titra za Fe, kao što je to izvedeno pod a).

c) Određivanje titra sa željeznim oksidom. Određivanje titra s $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ i kemijski čistim željezom obavljamo u rastopinama zakiseljenim sa H_2SO_4 . Međutim određivanje željeza vršimo skoro isključivo titriranjem u solno-kiselim rastopinama po metodi Zimmermann-Reinhardt-a. U takvim rastopinama je potrošak KMnO_4 nešto veći nego u sumporno-kiselim rastopinama, jer KMnO_4 djeluje ipak malo i na solnu kiselinu. Da dobijemo dakle što točniji titar za željezo, moramo ga odrediti uz potpuno iste uvjete rada kao i kod budućeg određivanja željeza. To postizavamo određivanjem titra u solno-kiseloj rastopini sa željeznim oksidom. Na ovaj način određen titar željeza upotrebljavat ćemo dakle samo kod određivanja željeza po metodi Zimmermann-Reinhardt-a.

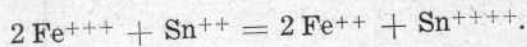
Željezni oksid Fe_2O_3 , koji služi za određivanje titra, je kemijski čisti Fe_2O_3 po Brandt-u, kojeg moramo prije upotrebe osušiti kod 120°C . Nakon sušenja i prije vaganja čuvamo ga u eksikatoru, a i vagati ga moramo brzo, jer je higroskopan. Lako se rastapa u konc. solnoj kiselini uz zagrijavanje:



kod čega nastaje žuta rastopina željezna(III) klorida. Žuta boja rastopine potječe od kompleksnog spoja FeCl_3 sa HCl . Što je rastopina koncentriranija na FeCl_3 i HCl , to je žuto obojenje jače. Dakle što je manji volumen rastopine, bit će i žuta boja rastopine jača, a to je i potrebno, kako ćemo odmah vidjeti.

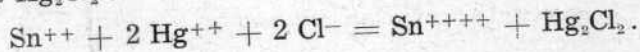
Rastopinu FeCl_3 (trovalentno željezo) reduciramo sa stano-kloridom SnCl_2 (s dvovalentnim kositrenim ionom), kod čega

prelazi trovalentno željezo u dvovalentno, a dvovalentni kositar u četverovalentan:



Svršetak redukcije Fe(III) u Fe(II) vidimo po nestanku žute boje rastopine, jer nestaje žutih molekula kompleksnog spoja FeCl_2 sa HCl. Za potpunu redukciju Fe(III) moramo dodati suvišak SnCl_2 . Naravno da taj suvišak SnCl_2 moramo ukloniti prije titracije Fe(II) s KMnO_4 , jer bi i Sn(II) trošio KMnO_4 .

Suvišak SnCl_2 , t. j. Sn(II), uklanjamo na taj način, da ga oksidiramo u Sn(IV) s rastopinom živina klorida HgCl_2 . Kod toga se Hg(II) živina klorida reducira u Hg(I), koji s prisutnim ionima klora (Cl^-) daje bijeli, svilenasti talog živina(I) klorida Hg_2Cl_2 :



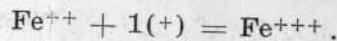
Nastali svilenasti talog Hg_2Cl_2 ne troši KMnO_4 . Ako smo međutim dodali veliki suvišak SnCl_2 , stvorit će se mnogo bijelog taloga Hg_2Cl_2 , a kod još većeg suviška i sivi talog od smjese Hg_2Cl_2 i elementarne žive. U prisutnosti mnogo ovakvog bijelog taloga ili čak sivog taloga trošimo na titraciju suviše KMnO_4 , jer se elementarna živa sivog taloga oksidira s KMnO_4 , a bijeli talog Hg_2Cl_2 pomalo reducira tokom titracije nastalo trovalentno željezo u dvovalentno, koje naravno opet troši KMnO_4 . Suvišni SnCl_2 moramo osim toga oksidirati s HgCl_2 u hladnom, jer u vrelom ide redukcija HgCl_2 do elementarne žive, t. j. do stvaranja sivog taloga. Prema tome smo ispravno reducirali onda, ako se dodatkom HgCl_2 stvori samo mutež svilenastog, bijelog taloga. Ako je nastalo mnogo bijelog taloga ili sivi talog, moramo probu baciti. Isto tako bacimo probu, ako se nije uopće pojavio nikakav talog, jer je to znak, da SnCl_2 nije bio u suvišku, odnosno da redukcija Fe(III) u Fe(II) nije bila potpuna. Nakon dodatka HgCl_2 moramo čekati najmanje dvije minute prije nego počnemo titrirati, jer potpuna oksidacija Sn(II) sa Hg(II) zahtjeva izvjesno vrijeme. Međutim suviše dugo ne smijemo čekati, jer bi došlo do oksidacije Fe(II) s kisikom iz zraka.

Gornjim operacijama pretvorili smo Fe(III) u Fe(II), koji bi mogli sada titrirati s KMnO_4 . Titriramo li međutim ovakvu solno kiselu rastopinu Fe(II) s KMnO_4 , trošili bismo više KMnO_4 , nego što odgovara prisutnom željezu, a osim toga ćemo čuti miris klora. Dakle KMnO_4 oksidira u prisutnosti dvovalentnog željeza i solnu kiselinu na elementarni klor, te tako dolazi do prevelikog potroška KMnO_4 . Dodamo li međutim rastopini manganove soli, neće više KMnO_4 djelovati na solnu kise-

linu, već samo na Fe(II). Manganovi ioni naime prenose kisik kalijeva permanganata na Fe(II) tako brzo, da ne može doći do djelovanja KMnO_4 na HCl. Radi toga dodajemo prije titracije rastopinu manganove soli, t. zv. Reinhardt-ovu rastopinu. Osim toga se je pokazalo, da i prisutnost H_2SO_4 djeluje povoljno, jer smanjuje oksidaciono djelovanje KMnO_4 na HCl. Zato Reinhardt-ova rastopina sadrži i H_2SO_4 .

Kod titriranja Fe(II) s KMnO_4 u solno kiseloj rastopini oksidira se Fe(II) u Fe(III), t. j. stvara se ponovno žuto obojeni kompleksni spoj FeCl_3 sa HCl, koji na taj način smeta pojavu ružičaste boje u ekvivalentnoj točki. To žuto obojenje možemo ukloniti dodatkom fosforne kiseline H_3PO_4 , koja daje s FeCl_3 bezbojne kompleksne spojeve. Radi toga u Reinhardt-ovoj rastopini ima i H_3PO_4 .

Ovako konačno pripremljenu rastopinu brzo titriramo sa KMnO_4 do pojave stalnog slabo ružičastog obojenja:



Jedna molekula Fe_2O_3 sadrži 2 atoma Fe, t. j. 159,68 dijelova Fe_2O_3 sadrži $2 \times 55,84 = 111,68$ dijelova Fe. Jedan dio Fe_2O_3 sadrži $111,68/159,68 = 0,6994$ dijelova Fe. Dakle odvaga Fe_2O_3 pomnožena s 0,6994 daje količinu Fe u odvagi. Ako smo na tu količinu Fe potrošili titracijom izvjestan broj ccm KMnO_4 , onda je titar za željezo ove rastopine KMnO_4 :

$$\text{titar za Fe} = \frac{\text{odvaga Fe}_2\text{O}_3 \times 0,6994}{\text{ccm KMnO}_4} = \text{grama Fe},$$

odnosno titar za Fe_2O_3 je:

$$\text{titar za Fe}_2\text{O}_3 = \frac{\text{odvaga Fe}_2\text{O}_3}{\text{ccm KMnO}_4} = \text{grama Fe}_2\text{O}_3.$$

Titar odredimo na slijedeći način: Oko 0,2 g kemijski čistog oksida (Ferrum oxydatum po Brandt-u pro anal.), osušenog kod 120°C , odvagni na desetinku miligrama točno u čašu ili erlenmajericu od 300 ccm, dodaj 25 ccm konc. HCl i pokriveno slabo zagrijavaj, dok se sav Fe_2O_3 ne rastopi. Rastopinu malo prokuhaj, stakleni poklopac saperi s malo vode i u vrelu rastopinu kapaj, uz stalno mućkanje, rastopinu stanoklorida SnCl_2 . Kada je upravo nestalo žute boje rastopine, dodaj još 1 kap SnCl_2 i ohladi. Ohlađenoj rastopini dodaj 100 ccm vode i zatim 20 ccm zasićene rastopine živina klorida HgCl_2 , te pusti stajati oko 2 minute. Za to vrijeme stavi u porculansku zdjelu od 2 litre

oko 1 lit. vode i 60 ccm Reinhardt-ove rastopine, te oboji s jednom do dvije kapi KMnO_4 slabo ružičasto, t. j. upravo tako, kako će se obojiti i na svršetku titracije. Sada saperi reduciranu rastopinu željeza u zdjelu i odmah titriraj s KMnO_4 do stalne, slabo ružičaste boje. Iz odvage Fe_2O_3 i potrošenih ccm KMnO_4 izračunaj titar rastopine KMnO_4 prema gornjim formulama.

~~n/10 KBrO_3~~ . Kalijev bromat može u kiselim rastopinama oksidirati mnoge tvari, pri čemu se on sam reducira na bromid, t. j. bromat-ion BrO_3^- reducira se na bromov ion Br^- , pri čemu se oslobodi kisik potreban za oksidaciju prema jednačbi:

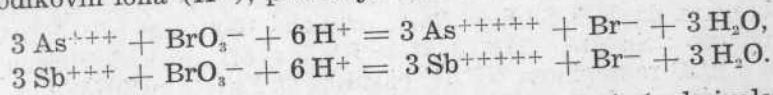


Dakle 1 molekula KBrO_3 daje 3 atoma kisika. Kako su 3 atoma kisika 6 ekvivalenta kisika, to je 1 ekvivalent kalijeva bromata šestina njegove molekularne težine: $\text{KBrO}_3/6 = 167,012/6 = 27,835$. Dakle n/10 KBrO_3 sadrži u 1 litri rastopine desetinu gramekvivalenta KBrO_3 : 2,7835 g KBrO_3 .

Oko 3 g kemijski čistog kalijeva bromata (Kalium bromicum pro anal.) osuši u sušioniku kod 120—150°C; odvagni točno 2,7835 g u odmjernu tikvicu od 1000 ccm, rastopi u vodi i nadopuni s vodom do marke. Dobivena rastopina je točno n/10 KBrO_3 i potpuno je stalnog titra.

1000 ccm n/10 KBrO_3 oksidira desetinu gramekvivalenta tvari koju titriramo. n/10 KBrO_3 obično se upotrebljava za titriranje trovalentnog arsena i antimona, kao i dvovalentnog kositra.

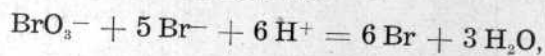
Titriranjem trovalentnog arsena i antimona s KBrO_3 oksidiraju se ovi u peterovalentni arsen i antimon. Oksidaciju obavljamo u jako solno-kiselim rastopinama, t. j. u prisutnosti mnogo vodikovih iona (H^+), prema jednačbi:



Dakle 1 KBrO_3 oksidira 3 As odnosno 3 Sb, t. j. 1 ekvivalent $\text{KBrO}_3 = \text{KBrO}_3/6$ oksidira 3 As/6 = As/2, odnosno 3 Sb/6 = Sb/2. Prema tome 1000 ccm n/10 KBrO_3 oksidira: As/20 = 74,91/20 = 3,7455 g As, odnosno Sb/20 = 121,76/20 = 6,088 g Sb. Do istog rezultata dolazimo jednostavno i ovako: KBrO_3 oksidira As(III) i Sb(III) u As(V) i Sb(V), t. j. valentno stanje povisuje se za dvije valencije. Prema tome je ekvivalent As, odnosno Sb, polovica njihove atomske težine, a desetina gram-ekvivalenta je: As/20 = 3,7455 g As, odnosno Sb/20 = 6,088 g Sb.

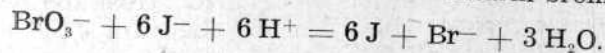
Konac titracije indiciramo s metiloranžom ili metilnim crvenilom. Dodatkom par kapi indikatora kiseloj rastopini stvara

se crveno obojenje, koje se s prvom suvišnom kapi rastopine KBrO_3 razara. Kod titracije naime reducira se bromat-ion BrO_3^- u bromov ion Br^- , a prva suvišna kap KBrO_3 oksidira stvoreni bromov ion u elementarni brom Br :

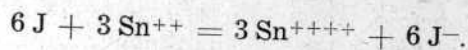


koji razara crvenu boju dodanog indikatora i na taj način indicira konac titracije. Razaranje boje zahtijeva izvjesno vrijeme, tako da pod konac titracije moramo polagano titrirati. Kako se kod više temperature boja lakše razara, titriramo kod $50-70^\circ\text{C}$. Pod konac titracije moramo dodati još 1 kap indikatora, jer boja i tokom same titracije pomalo nestaje. Za razaranje boje indikatora potrebna je tako mala količina KBrO_3 , da kod $n/10$ KBrO_3 ne moramo praktički odbiti nikakvu indikatorsku korekturu.

Kod titriranja dvovalentnog kositra s KBrO_3 dodajemo prije same titracije nešto kalijeva jodida. Bromat-ion naime kod titriranja oksidira jodov ion kalijeva jodida u elementarni jod (isto kao što i bromov ion oksidira u elementarni brom):



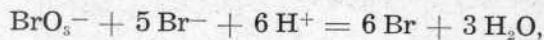
Nastali elementarni jod odmah dalje oksidira dvovalentni kositar u četverovalentni:



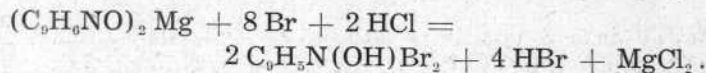
Kada je sav dvovalentni kositar na taj način oksidiran, jod izlučen s prvom suvišnom kapi rastopine KBrO_3 daje sa škrobom modro obojenje i tako indicira svršetak titracije. Iz gornjih jednadžba vidimo, da 1 KBrO_3 daje 6 J, a ovih 6 J oksidira 3 Sn, t. j. 1 KBrO_3 odgovara 3 Sn. Ekvivalent $\text{KBrO}_3 = \text{KBrO}_3/6$ odgovara dakle $3 \text{Sn}/6 = \text{Sn}/2$, odnosno 1000 ccm $n/10$ KBrO_3 odgovara: $\text{Sn}/20 = 118,70/20 = 5,935$ g Sn. Ili kod titriranja Sn s $n/10$ rastopinom KBrO_3 oksidira se Sn(II) u Sn(IV), t. j. povisuje se valentno stanje za dvije valencije. Ekvivalent Sn je dakle polovica njegove atomske težine, odnosno desetina gram-ekvivalenta je: $\text{Sn}/20 = 5,935$ g Sn.

Kod indiciranja ekvivalentne točke vidjeli smo, da KBrO_3 izlučuje u kiseloj rastopini iz kalijeva bromida elementarni brom, t. j. BrO_3^- oksidira Br^- u elementarni brom. Ova kemijska reakcija stvaranja broma iz KBrO_3 i KBr upotrebljava se za neka volumetrijska određivanja, od kojih je najpoznatije volumetrijsko određivanje aluminijske i magnezijeve. Talog naime aluminijske odnosno magnezijeve 8-oksikinolina troši brom, koji se veže na 8-oksikinolin, t. j. bromira ga. Iz potroška broma

možemo odrediti sam aluminij ili magnezij, koji su bili vezani na oksikinolin. Kemijski proces stvaranja broma iz KBrO_3 i KBr je:



a kemijska reakcija bromiranja 8-oksikinolin-magnezija je:



Na 1 Mg (t. j. 2 oksikinolina) dolazi 8 Br. Kako 1 KBrO_3 daje 6 Br, to 8 Br odgovara $8/6 \text{KBrO}_3$. Dakle 1 Mg odgovara $8/6 \text{KBrO}_3$. Ekvivalent KBrO_3 je $\text{KBrO}_3/6$, te 1 Mg odgovara 8 ekvivalenta KBrO_3 , t. j. 1 ekvivalent KBrO_3 odgovara $\text{Mg}/8 = 24,32/8 = 3,04$. Dakle 1 ccm n/10 KBrO_3 odgovara 0,000304 g Mg.

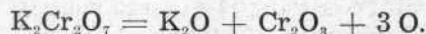
Općenito možemo izračunati titar KBrO_3 za kovine, koje daju taloge s oksikinolinom ovako: $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}^-$ je jednovalentna skupina, t. j. oksikinolat će sadržavati toliko tih skupina, koliko je valentna njegova kovina (Mg-oksikinolat će imati 2, a Al-oksikinolat 3 skupine i t. d.). Jedna $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}^-$ troši kod bromiranja 4 Br. Dakle svakoj valenciji kovine odgovara 4 Br. Kako 1 KBrO_3 daje 6 Br, t. j. $\text{KBrO}_3/6$ daje 1 Br, onda svakoj valenciji kovine odgovara 4 ekvivalenta KBrO_3 . Dakle 1 ekvivalent KBrO_3 odgovara: atom. tež. kovine/4 \times broj valencije. Tako $\text{Mg}/4 \times 2 = 3,04$; $\text{Al}/4 \times 3 = 2,2475$ i t. d. Dakle 1 ccm n/10 KBrO_3 odgovara: 0,000304 g Mg, 0,00022475 g Al i t. d.

Bromiramo tako, da dodamo veliki suvišak KBr i u suvišku točno određeni volumen n/10 KBrO_3 . Nakon bromiranja nalazi se u rastopini suvišak broma, koji odredimo dodavši rastopini kalijeva jodida, kod čega brom izluči ekvivalentnu količinu joda iz KJ :



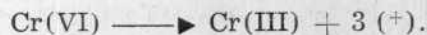
Izlučeni elementarni jod titriramo s n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ uz škrob kao indikator. Dakle na bromiranje potrošeni volumen n/10 KBrO_3 dobijamo, ako od dodanog volumena n/10 KBrO_3 odbijemo volumen potrošenog n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

~~X~~ n/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Oksidaciono djelovanje kalijeva bikromata $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ možemo prikazati ovom jednačbom:



Jedna molekula $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ daje 3 atoma kisika, odnosno 6 ekvivalenta kisika, te je ekvivalent $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ šestina njegove molekularne težine: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/6 = 294,21/6 = 49,035$. Jedna litra n/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sadržava dakle desetinu gramekvivalenta $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 4,9035 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Do istog rezultata dolazimo opet i na ovaj način: šesterovalentni krom kalijeva bikromata prelazi kod oksidacije u trovalentni kromov ion, pa možemo oksidaciono djelovanje $K_2Cr_2O_7$ prikazati ovako:



1 Cr(VI) daje 3 pozitivna naboja za oksidaciju. Kako se u $K_2Cr_2O_7$ nalaze 2 Cr(VI), to 1 $K_2Cr_2O_7$ daje 6 pozitivnih naboja. Dakle oksidacioni ekvivalent $K_2Cr_2O_7$ je šestina njegove molekularne težine: $K_2Cr_2O_7/6 = 49,035$, a desetina gramekvivalenta je 4,9035 g $K_2Cr_2O_7$.

Nešto više od 5 g kemijski čistog kalijeva bikromata (Kalium bichromicum pro anal.) osuši u sušioniku kod $130^\circ C$ i od toga točno odvagani 4,9035 g u odmjernu tikvicu od 1000 ccm, rastopi u vodi i nadopuni s vodom do marke. Dobijena rastopina n/10 $K_2Cr_2O_7$ je neograničeno dugo stalna.

n/50 $K_2Cr_2O_7$ dobijamo, ako odpipetiramo 100 ccm n/10 $K_2Cr_2O_7$ u odmjernu tikvicu od 500 ccm i zatim razrijedimo s vodom do marke.

U praksi se vrlo rijetko titrira s rastopinom $K_2Cr_2O_7$. Ona obično služi radi svog stalnog titra za određivanje titra drugih titracionih rastopina, kao natrijeva tiosulfata, ferosulfata i t. d.

Ako je ipak potrebno titrirati s rastopinom $K_2Cr_2O_7$, onda kao indikator služe difenilamin, difenilbenzidin i natrijev difenilaminsulfonat. Indikator se oboji u ekvivalentnoj točki ljubičasto. Kod titriranja s n/10 $K_2Cr_2O_7$ praktički nije potrebno odbijati nikakvu indikatorsku korekturu. No kod rada s n/50 $K_2Cr_2O_7$ moramo je uzeti u obzir i iznaša praktički za 3 kapi 1%-tne rastopine indikatora: kod difenilbenzidina 0,05 ccm, kod difenilamina 0,1 ccm i kod natrijeva difenilaminsulfonata 0,3 ccm.

n/10 rastopina joda. Jod oksidira mnoge tvari, kod čega sam prelazi u jodov ion J^- . Metoda oksidacije rastopinom joda nazivlje se u volumetriji »jodometrija«. Oksidaciono djelovanje možemo prikazati jednadžbom:



t. j. atom elementarnog joda daje 1 pozitivan naboj, koji prelazi na tvar koju oksidiramo. Ekvivalent joda je dakle njegova atomska težina: 126,92. n/10 rastopina joda sadrži prema tome u 1 litri 12,692 g joda.

Točno n/10 rastopinu joda možemo dobiti rastapanjem 12,692 g kemijski čistog joda. Kako jod pomalo sublimira kod vaganja, to je zgodnije napraviti grubom odvagom nešto jaču

rastopinu, kojoj odredimo faktor normaliteta, odnosno titar, a možemo je onda razrijediti na tačno $n/10$, što se obično ne radi.

Oko 13 g kemijski čistog joda (*Jodum resublimatum pro anal.*) rastopi uz miješanje u čaši od 200 ccm u rastopini od 25 g kalijeve jodida u 30 ccm vode (ovako koncentrirana rastopina kalijeve jodida brzo rastapa jod). Nakon potpunog rastapanja speri rastopinu joda u odmjernu tikvicu od 1 litre te nadopuni s vodom do marke. Kod rada s Wislicenus-ovom tikvicom odvagni 14 g joda i nadopuni s vodom na 1100 ccm. Dobivena rastopina joda je približno $n/10$.

Titar, odnosno faktor normaliteta, rastopine joda odredimo ili s $n/10$ rastopinom natrijeva tiosulfata $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ili s arsenovim trioksidom As_2O_3 .

Određivanje titra s $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dolazi u obzir, ako već imamo tu rastopinu. Kako $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ upotrebljavamo za mnoga jodometrijska određivanja, to se nalazi skoro uvijek uz rastopinu joda u svakom laboratoriju. Pripremu $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vidi dalje! Određivanje titra: 25,0 ccm rastopine joda odpipetiraj u erlenmajericu od 300 ccm, dodaj 25 ccm vode i titriraj s $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do slabo smeđe boje. Zatim dodaj 2 ccm rastopine škroba i titriraj do kraja, t. j. do nestanka modre boje. Faktor normaliteta rastopine joda je:

$$F = \frac{\text{ccm } n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{25}$$

Volumen vode potreban za razrijeđenje 1000 ccm približno $n/10$ rastopine na tačno $n/10$ rastopinu dobijamo na poznati način iz faktora normaliteta (na pr. $F = 1,0582$ znači, da na 1000 ccm rastopine joda treba dodati 58,2 ccm vode) ili ovako: ako smo na pr. titracijom trošili 26,35 ccm $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, znači, da bi 25 ccm titrirane rastopine joda morali razrijediti na 26,35 ccm, da dobijemo tačno $n/10$ rastopinu joda. 1000 ccm rastopine joda moramo dakle razrijediti sa:

$$\text{ccm H}_2\text{O} = \frac{1000 \times (26,35 - 25)}{25} = 54.$$

Ili općenito:

$$\text{ccm H}_2\text{O} = \frac{1000 \times (\text{ccm } n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{ccm J})}{\text{ccm J}}$$

Razrijeđujemo li u Wislicenus-ovoj tikvici, moramo izvući suvišnu rastopinu joda do donje marke i dodati izračunate ccm

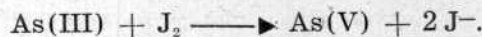
H₂O. Nakon dobrog mućkanja prelijemo n/10 rastopinu joda u suhu smeđu bocu sa staklenim čepom.

Ako smo približno n/10 rastopinu joda pripremili u odmjernoj tikvici od 1 litre, odpipetiramo u suhu smeđu bocu točno 900 ccm ove rastopine i dodamo:

$$\text{ccm H}_2\text{O} = \frac{900 \times (\text{ccm n/10 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{ccm J})}{\text{ccm J}}$$

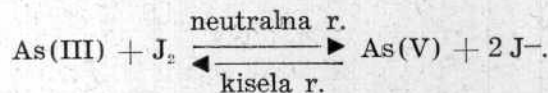
Za kontrolu točnog razrjeđenja titiramo razrijeđenu rastopinu joda ponovno s n/10 Na₂S₂O₃, pri čemu mora određeni volumen rastopine joda trošiti isti volumen n/10 Na₂S₂O₃. Samo u tom slučaju imamo točno n/10 rastopinu joda.

Određivanje titra s As₂O₃ osniva se na oksidaciji trovalentnog arsena (arsenova trioksida) u peterovalentan arsen s rastopinom joda:



Valentno stanje arsena povisuje se ovom oksidacijom za dvije valencije. Kako As₂O₃ sadrži 2 As, onda je ekvivalent arsenova trioksida četvrtina njegove molekularne težine: $\text{As}_2\text{O}_3/4 = 197,82/4 = 49,455$. Desetina gramekvivalenta je 4,9455 g, t. j. 1000 ccm n/10 rastopine joda oksidira 4,9455 g As₂O₃.

Oksidacija As(III) s rastopinom joda moguća je samo u neutralnim ili slabo alkaličnim rastopinama. U kiselim rastopinama naime ide reakcija u obrnutom smjeru, t. j. As(V) oksidira jodov ion natrag u elementarni jod:



Zato As(III) titiramo s rastopinom joda u neutralnoj, odnosno slabo alkaličnoj rastopini, koju dobivamo dodatkom velikog suviška natrijeva bikarbonata NaHCO₃. Natrijev karbonat i hidroksid ne smiju biti prisutni kod titracije, jer sami reagiraju s jodom, t. j. troše ga.

Kemijski čisti As₂O₃ (Acidum arsenicosum pulv. pro anal.) osuši prije upotrebe stajanjem kroz 24 sata u eksikatoru, pa odvagani 0,1—0,15 g na desetinu miligrama točno u čašu od 400 ccm. Zatim u čašu stavi oko 1 g NaOH i 10 ccm vode, te uz miješanje rastopi As₂O₃. Kako se alkalična rastopina As₂O₃ na zraku pomalo oksidira, odmah je razrijedi sa 100 ccm vode, dodaj mali komadić lakmusovog papira i razrijeđene H₂SO₄

(1+4), dok lakmus pocrveni. Ovako slabo kiseloj rastopini dodaj oko 2 g krutog (!) natrijeva bikarbonata, razrijedi s vodom na oko 200 ccm i bikarbonat rastopi. Nakon dodatka 5 ccm rastopine škroba titriraj s rastopinom joda do slabo modre boje.

Iz odvage As_2O_3 i na nju potrošenih ccm približno n/10 rastopine joda izračunamo njen titar, odnosno za razrijeđenje potreban volumen vode ovako.

Neka smo na pr. odvagnuli 0,1258 g As_2O_3 i na tu odvagu titracijom potrošili 24,85 ccm rastopine joda. Ako je na 4,9455 g As_2O_3 potrebno 1000 ccm točno n/10 rastopine joda, onda je na 0,1258 g As_2O_3 potrebno: $1000 \times 0,1258 / 4,9455 = 25,44$ ccm točno n/10 rastopine joda. Faktor normaliteta ispitivane rastopine joda je:

$$F = \frac{25,44}{24,85} = 1,0237.$$

Iz faktora normaliteta vidimo, da je za razrijeđenje 1000 ccm rastopine joda potrebno 23,7 ccm vode. Općenito je dakle faktor normaliteta:

$$F = \frac{1000 \times \text{odvaga } \text{As}_2\text{O}_3}{4,9455 \times \text{ccm joda}}.$$

Za razrjeđenje potreban volumen vode možemo izračunati i ovako: na 0,1258 g As_2O_3 trošili smo 24,85 ccm približno n/10 rastopine joda, a morali bi trošiti 25,44 ccm ($= 100 \times 0,1258 / 4,9455$) točno n/10 rastopine joda. 24,85 ccm rastopine joda moramo dakle razrijediti na 25,44 ccm, da dobijemo točno n/10 rastopinu. Na 1000 ccm rastopine joda moramo prema tome dodati:

$$\frac{1000 \times (25,44 - 24,85)}{24,85} = 23,7 \text{ ccm H}_2\text{O}$$

Imamo li na raspoloženju neki drugi volumen rastopine joda za razrjeđenje moramo dakle dodati:

$$\text{ccm H}_2\text{O} = \frac{\text{volumen rastopine} \times (25,44 - 24,85)}{24,85}.$$

n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Kod mnogih određivanja često se dodaje u suvišku rastopine joda, a potrošeni jod odredi titriranjem suviška joda s rastopinom natrijeva tiosulfata $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Natrijev

tiosulfat daje u vodenim rastopinama tiosulfat-ion $S_2O_3^{--}$, koji se s jodom oksidira u tetracionat-ion $S_4O_6^{--}$:



Titriramo li dakle smeđu rastopinu joda s rastopinom tiosulfata, nestajat će smeđa boja joda, jer se stvaraju bezbojni jodov i tetracionat-ion. Za konac titracije nije međutim dovoljan slabi prijelaz boje iz smeđe u bezbojno, već se dodaje kao indikator rastopina škroba i to pod konac titracije, tek u slabo smeđe obojenoj rastopini. Titrira se do prijelaza iz modre boje u bezbojno.

Iz gornje jednadžbe izlazi, da dva atoma joda oksidiraju dva tiosulfat-iona, te 1 J odgovara 1 $Na_2S_2O_3$. Ekvivalent $Na_2S_2O_3$ je dakle njegova molekularna težina. Kako natrijev tiosulfat kristalizira s 5 molekula vode, to je njegov ekvivalent: $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O = 248,2$. Dakle n/10 $Na_2S_2O_3$ sadrži u 1 litri rastopine desetinu gramekvivalenta: $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O / 10 = 24,82$ g tiosulfata.

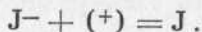
n/10 $Na_2S_2O_3$ mogli bi dobiti izravnim rastapanjem kemijski čistog tiosulfata, ali se je pokazalo, da takva rastopina kroz prvih 8—14 dana nema stalan titar.

Razlog leži u kemijskoj reakciji rastopljenog tiosulfata s CO_2 i kisikom, koji se uvijek nalaze u vodi. Kod toga se tiosulfat oksidira u sulfat i sumpor, što se vidi po izlučenom sumporu u svakoj starijoj rastopini tiosulfata. Ovaj raspad tiosulfata ubrzava i svijetlost, tako da je dobro držati rastopinu $Na_2S_2O_3$ u smeđim bocama. Osim ovog čisto kemijskog djelovanja dolazi i do rastvaranja tiosulfata s nekim bakterijama, koje troše sumpor tiosulfata. Radi svih tih reakcija dolazi do promjene titra svježije rastopine tiosulfata. Zato najprije pripremimo nešto jaču rastopinu, pustimo je stajati kroz 8—14 dana i tek joj tada odredimo titar.

Oko 25 g kemijski čistog natrijeva tiosulfata (Natrium hyposulfurosum pro anal.) rastopi u 1 litri (iskuhane) vode. Da bude titar rastopine stalniji, dodaj joj još oko 0,2 g Na_2CO_3 . Kod rada s Wislicenusovom tikvicom rastopi oko 27,5 g tiosulfata u 1100 ccm iskuhane vode i dodaj 0,2 g Na_2CO_3 . Ovakvu približno n/10 rastopinu tiosulfata pusti stajati u smeđoj boci oko 10 dana, a zatim joj odredi titar i razrijedi na točno n/10 $Na_2S_2O_3$. Ovako pripremljena rastopina tiosulfata ima mjesecima stalan titar, ali ga ipak kontrolirajmo prije važnijih određivanja.

Titar n/10 $Na_2S_2O_3$ određujemo s $KMnO_4$ ili s $KBrO_3$ ili s $K_2Cr_2O_7$, dakle s oksidansima. Princip je ovaj: dodamo li rastopini kalijeve jodida KJ nekog jakog oksidansa, izlučit će

se elementarni jod. Oksidans naime oksidira jodov ion u elementarni jod, jer negativno nabijeni jodov ion prima od oksidansa pozitivan naboj, čime se neutralizira i prelazi u neutralni, elementarni jod:

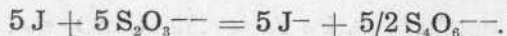


Dakle ekvivalent oksidansa izlučuje ekvivalent elementarnog joda. Izlučeni jod titriramo zatim s $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Prema tome ekvivalent oksidansa odgovara ekvivalentu tiosulfata, t. j. pomoću oksidansa možemo odrediti titar rastopine tiosulfata.

Određivanje titra s $n/10 \text{ KMnO}_4$ je najobičnije, jer se $n/10 \text{ KMnO}_4$ nalazi u svakom laboratoriju. Sedmerovalentan mangan KMnO_4 oksidira jodov ion kalijeva jodida u elementarni jod:



a ovaj zatim titriramo s rastopinom tiosulfata:



Dakle 1 Mn(VII) odgovara 5 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, t. j. 1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odgovara $\text{KMnO}_4/5$, a to su njihovi ekvivalenti. KMnO_4 izlučuje iz rastopine KJ ekvivalentnu količinu joda, a ova opet titracijom troši ekvivalentnu količinu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dakle izvjesnom volumenu točno $n/10 \text{ KMnO}_4$ odgovara isti volumen točno $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Oko 3—4 g kemijski čistog kalijeva jodida (Kalium jodatum pro anal.) stavi u erlenmajericu od 300 ccm, rastopi u 20 ccm vode, dodaj 10 ccm razr. H_2SO_4 (1+4) i iz birete ili pipete točno 25,00 ccm $n/10 \text{ KMnO}_4$, čiji je titar, odnosno faktor normaliteta, poznat. Nakon 2 minute dodaj oko 100 ccm vode i titriraj s rastopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do slabo smeđe boje, dodaj 5 ccm rastopine škroba i titriraj do prijelaza modre boje u bezbojno.

Volumen točno $n/10 \text{ KMnO}_4$ mora biti jednak volumenu točno $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dakle:

$$\begin{aligned} \text{ccm } n/10 \text{ KMnO}_4 \times F_{\text{KMnO}_4} &= \text{ccm } n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \\ F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} &= \frac{25 \times F_{\text{KMnO}_4}}{\text{ccm } n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}. \end{aligned}$$

Volumen vode potreban za razrijeđenje 1000 ccm približno $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na točno $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, dobijemo iz F_{KMnO_4} , kako je već poznato (na pr. kod $F = 1,0235$ treba dodati 23,5 ccm vode). Ili ovako: ako smo uzeli 25 ccm $n/10 \text{ KMnO}_4$ faktora F_{KMnO_4} , onda je to $25 \times F_{\text{KMnO}_4}$ ccm točno $n/10 \text{ KMnO}_4$. Tom volumenu odgovara titracijom potrošeni volumen približno

$n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dakle taj volumen približno $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ moramo razrijediti na uzeti volumen točno $n/10 \text{ KMnO}_4$, da dobijemo točno $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Prema tome moramo dodati na cjelokupan volumen (izražen u ccm) približno $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$\text{ccm H}_2\text{O} = \frac{\text{volumen rastopine} \times (25 \times F_{\text{KMnO}_4} - \text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

Na pr. neka je $F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 1,0100$, a na titraciju smo potrošili 24,50 ccm rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Imamo li na raspoloženju 1900 ccm te rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, moramo k njima dodati:

$$\frac{1900 \times (25 \times 1,01 - 24,5)}{24,5} = 58,2 \text{ ccm H}_2\text{O}.$$

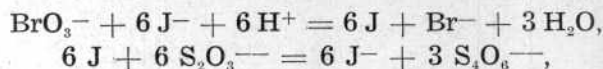
Iz poznatog titra za Fe rastopine KMnO_4 možemo izračunati potreban volumen H_2O za razrijeđenje ovako. Kako je titar točno $n/10 \text{ KMnO}_4$ 0,005584 g Fe, onda 25 ccm rastopine KMnO_4 nekog izvjesnog titra za Fe odgovaraju:

$$\text{ccm točno } n/10 \text{ KMnO}_4 = \frac{25 \times \text{titar za Fe}}{0,005584}$$

Dakle prijašnja formula za izračunavanje potrebnog volumena H_2O za razrijeđenje ima ovaj oblik:

$$\text{ccm H}_2\text{O} = \frac{\text{vol. rastopine} \times (25 \times \text{titar za Fe}/0,005584 - \text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}.$$

Određivanje titra s $n/10 \text{ KBrO}_3$ je slično onome s rastopinom KMnO_4 , jer i KBrO_3 kao oksidans izlučuje iz rastopine kalijeva jodida ekvivalentnu količinu elementarnog joda, koju titriramo s rastopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



t. j. 1 KBrO_3 odgovara 6 J dotično 6 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, odnosno $\text{KBrO}_3/6$ odgovara 1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dakle 1 ekvivalent kalijeva bromata ($\text{KBrO}_3/6$) izluči iz rastopine kalijeva jodida 1 ekvivalent joda (1 J), a ovaj opet troši kod titracije 1 ekvivalent $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Prema tome određenom volumenu $n/10 \text{ KBrO}_3$ odgovara isti volumen točno $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ako smo dakle potrošili neki drugi volumen (manji), moramo taj s vodom razrijediti na

volumen uzetog KBrO_3 , jer će onda u istim volumenima biti ekvivalentne količine KBrO_3 i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pa će i rastopina $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ biti tada tačno $n/10$.

Oko 2 g kemijski čistog kalijeva jodida rastopi u 20 ccm vode u erlenmajerici od 300 ccm, dodaj 10 ccm razr. HCl (1+1) ili 20 ccm razr. H_2SO_4 (1+4) i iz birete ili pipete tačno 25,00 ccm $n/10$ KBrO_3 . Nakon 2 minute titriraj izlučeni jod s rastopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do slabo smeđe boje, a zatim uz dodatak 5 ccm rastopine škroba do nestanka modre boje.

Faktor normaliteta rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ je:

$$F = \frac{25}{\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}.$$

Iz faktora normaliteta dobijemo na poznati način volumen vode potreban za razrjeđenje 1000 ccm rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na tačno $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (na pr. uz $F = 1,0283$ dodamo na 1000 ccm 28,3 ccm H_2O).

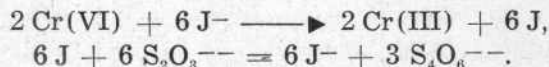
Ili ako smo na 25 ccm $n/10$ KBrO_3 trošili na pr. 24,31 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, onda moramo 24,31 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ razrijediti na 25 ccm, t. j. na 24,31 ccm rastopine dodati 0,69 ccm vode, a na 1000 ccm rastopine:

$$\frac{1000 \times 0,69}{24,31} = 28,4 \text{ ccm H}_2\text{O}.$$

Općenito dakle na izvjestan volumen rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (izražen u ccm), da dobijemo tačno $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, moramo dodati:

$$\text{ccm H}_2\text{O} = \frac{\text{volumen rastopine} \times (25 - \text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

Određivanje titra s $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ osniva se također na oksidaciji jodovog iona J^- rastopine kalijeva jodida sa šesterovalentnim kromom kalijeva bikromata u elementarni jod, koji zatim titriramo s rastopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Dakle 2 Cr (VI), t. j. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ odgovara 6 J odnosno 6 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pa 1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odgovara $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/6$. Kako je 1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ekvivalent tiosulfata, a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/6$ ekvivalent bikromata, onda 1000 ccm tačno $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (t. j. desetina gramekvivalenta $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) odgovara $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/60 = 4,9035$ g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Dakle iz poznate od-

vage $K_2Cr_2O_7$ i na nju titracijom potrošenog volumena rastopine $Na_2S_2O_3$ možemo odrediti faktor normaliteta rastopine $Na_2S_2O_3$ (odnosno za razrjeđenje potreban volumen vode).

Kemijski čisti kalijev bikromat (Kalium bicromicum pro anal.) smrvi u prah i osuši kod $130^\circ C$ u sušioniku, odvagni u erlenmajericu od 300 ccm oko 0,15 g na desetinu miligrama točno, rastopi u 50 ccm vode, dodaj oko 2 g KJ, rastopi, dodaj 40 ccm konc. HCl ili razr. H_2SO_4 (1+4) i pusti stajati pokriveno u tami oko 15 časaka. Zatim titraj s rastopinom $Na_2S_2O_3$ do slabo smeđe boje i nakon dodatka 5 ccm rastopine škroba istitiraj do nestanka modre boje.

Ako 4,9035 g $K_2Cr_2O_7$ odgovara 1000 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$, onda određenoj uzetoj odvagi $K_2Cr_2O_7$ odgovara:

$$\frac{\text{odvaga} \times 1000}{4,9035} = \text{ccm n/10 } Na_2S_2O_3.$$

Ako ove ccm n/10 $Na_2S_2O_3$ podijelimo s onima potrošenim na titraciju, dobijemo faktor normaliteta:

$$F = \frac{\text{odvaga} \times 1000}{4,9035 \times \text{ccm } Na_2S_2O_3}.$$

Ako je na pr. $F = 1,1025$, onda moramo na 1000 ccm rastopine $Na_2S_2O_3$ dodati 102,5 ccm vode, da dobijemo točno n/10 $Na_2S_2O_3$.

Ili možemo izračunati potreban volumen vode ovako: Neka smo na pr. na odvagu od 0,1511 g $K_2Cr_2O_7$ trošili titracijom 27,95 ccm $Na_2S_2O_3$. Da je rastopina $Na_2S_2O_3$ točno n/10, trošili bi: $0,1511 \times 1000/4,9035 = 30,82$ ccm n/10 $Na_2S_2O_3$. Dakle 27,95 ccm moramo razrijediti na 30,82 ccm, da bude rastopina točno n/10. Ako na 27,95 ccm $Na_2S_2O_3$ moramo dodati: $30,82 - 27,95 = 2,87$ ccm H_2O , onda na 1000 ccm rastopine $Na_2S_2O_3$ moramo dodati:

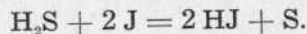
$$\frac{2,87 \times 1000}{27,95} = 102,6 \text{ ccm } H_2O.$$

Ili općenito na bilo koji volumen (izražen u ccm) rastopine $Na_2S_2O_3$ moramo dodati ccm H_2O :

$$\frac{\text{vol. rastopine} \times (\text{odvaga } K_2Cr_2O_7 \times 1000/4,9035 - \text{ccm } Na_2S_2O_3)}{\text{ccm } Na_2S_2O_3}$$

Empiričke rastopine joda i $Na_2S_2O_3$, čiji 1 ccm odgovara 0,001 g sumpora. Ovakve rastopine služe na pr. kod određi-

vanja sumpora u čeliku, jer kod odvage od 10 g čelika odgovara: $1 \text{ ccm} = 0,001 \times 10 = 0,01\% \text{ S}$. Princip određivanja je oksidacija sumporovodika (iz sulfida) s elementarnim jodom dodanim u suvišku i retitriranje suviška joda s rastopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Dakle 1 S odgovara 2 J, odnosno 32,06 g S odgovara 253,84 g joda. Kako 1 ccm rastopine joda mora odgovarati 0,001 g S, onda mora sadržavati:

$$\frac{0,001 \times 253,84}{32,06} = 0,007919 \text{ g joda,}$$

t. j. 1000 ccm ovakve rastopine joda sadrži 7,919 g joda. Potrebna rastopina tiosulfata mora biti takva, da 1 ccm rastopine joda troši tačno 1 ccm rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Kako tiosulfat reagira s jodom ovako:



t. j. 1 J odgovara 1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, odnosno 126,92 g joda odgovara 248,2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, onda 7,919 g joda odgovara:

$$\frac{7,919 \times 248,2}{126,92} = 15,49 \text{ g } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$$

1000 ccm odgovarajuće rastopine tiosulfata sadrži dakle 15,49 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Gornje potrebne rastopine joda i tiosulfata napravimo rastapanjem nešto većih količina joda, odnosno tiosulfata u vodi i naknadnim tačnim razrjeđenjem s vodom. Za razrjeđenje potreban volumen vode izračunamo iz titra ovih rastopina. Najjednostavnije je odrediti titar s poznatom rastopinom KMnO_4 ili $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, što se također dosta često radi.

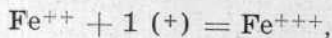
Za pripremu 5 litara rastopine joda rastopi u čaši od 400 ccm oko 100 g KJ u 100 ccm vode, a onda dodaj i uz miješanje rastopi oko 41 g kemijski čistog joda. Dobivenu koncentriranu rastopinu joda saperi u bocu nešto veću od 5 litara sa staklenim čepom, tako da rastopina ima volumen oko 5100 ccm.

Zatim rastopi u 5100 ccm iskuhane vode oko 80,5 g kemijski čistog natrijeva tiosulfata i 1 g Na_2CO_3 , te dobivenu rastopinu ostavi stajati oko 14 dana, da joj se ustali titar. Nakon toga odredi titar i razrijedi s vodom na željenu koncentraciju (t. j. da 1 ccm odgovara 0,001 g S), te s ovakvom rastopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

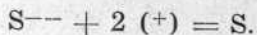
titriraj gornju rastopinu joda, pa i nju razrijedi također, tako da 1 ccm odgovara 0,001 g S.

Određivanje titra s rastopinom KMnO_4 izvedemo na isti način kao i titar $n/10 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: rastopini KJ dodajemo određenu količinu rastopine KMnO_4 , koja izluči ekvivalentnu količinu joda, a ovu titriramo s rastopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, kojoj određujemo titar. Kako se titar rastopine KMnO_4 daje obično u gramima željeza za 1 ccm, to moramo naći odnos, koji postoji između tog titra i titra za sumpor, t. j. moramo naći količinu S i Fe, koje su međusobno ekvivalentne.

Željezo se oksidira prema jednadžbi:



a sumpor, odnosno sumporov ion (na pr. iz H_2S):



Dakle 1 Fe odgovara $\frac{1}{2}$ S. Prema tome je 55,84 dijelova Fe ekvivalentno sa 16,03 dijelova S, odnosno 1 dio Fe odgovara: $16,03/55,84 = 0,2871$ dijelova S. Dakle titar za Fe pomnožen s 0,2871 daje količinu sumpora, kojoj odgovara 1 ccm dotične rastopine KMnO_4 . Ako smo kod određivanja titra rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ uzeli izvjestan volumen rastopine KMnO_4 , onda on odgovara: $\text{ccm KMnO}_4 \times \text{titar za Fe} \times 0,2871 = \text{grama S}$, i taj količini odgovara potrošeni volumen rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Onda 1 ccm rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odgovara, t. j. njen titar za S je:

$$\text{titar za S} = \frac{\text{ccm KMnO}_4 \times \text{titar za Fe} \times 0,2871}{\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}.$$

Kako 1 ccm rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mora odgovarati 0,001 g S (t. j. njen titar mora biti 0,001), onda je:

$$0,001 = \frac{\text{ccm KMnO}_4 \times \text{titar za Fe} \times 0,2871}{\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}.$$

Iz ove jednadžbe izlazi, da bi se na izvjestan volumen rastopine KMnO_4 moralo trošiti rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titra 0,001 g S:

$$\begin{aligned} \text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 &= \frac{\text{ccm KMnO}_4 \times \text{titar za Fe} \times 0,2871}{0,001} = \\ &= \text{ccm KMnO}_4 \times \text{titar za Fe} \times 287,1. \end{aligned}$$

Međutim kako je pripremljena rastopina nešto jača, to ćemo je

i manje trošiti, pa moramo dodati toliko vode, kolika je ta razlika volumena (koji bi morali trošiti i koji smo trošili):

$$\text{ccm KMnO}_4 \times \text{titar za Fe} \times 287,1 - \text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3.$$

Time dobivamo tačno razrijeđenu rastopinu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Dakle na 5 litara (= 5000 ccm) pripremljene rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ moramo dodati:

$$\text{ccm H}_2\text{O} = \frac{5000 (\text{ccm KMnO}_4 \times \text{titar za Fe} \times 287,1 - \text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

Oko 2 g kemijski čistog kalijeva jodida rastopi u erlenmajerici od 300 ccm u 20 ccm vode, dodaj 10 ccm razr. H_2SO_4 (1 + 4) i iz birete tačno 15,00 ccm rastopine KMnO_4 poznatog titra za Fe. Nakon 2 minute dodaj oko 100 ccm vode i titiraj s rastopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do slabo smeđe boje, a zatim nakon dodatka 5 ccm rastopine škroba titiraj dalje do nestanka modre boje.

Neka je titar rastopine KMnO_4 0,005651 g Fe i potrošak kod titracije 23,50 ccm rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Prema gornjoj formuli moramo dodati na 5 l rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$\frac{5000 (15 \times 0,005651 \times 287,1 - 23,50)}{23,50} = 178,7 \text{ ccm vode.}$$

S ovako pripremljenom rastopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tačnog titra titriramo zatim rastopinu joda. U erlenmajericu od 300 ccm odpipetiraj 25 ccm rastopine joda, dodaj 25 ccm razr. HCl (1 + 2) i titiraj s rastopinom tiosulfata do slabo smeđe boje, a zatim uz dodatak 5 ccm škroba do nestanka modre boje.

Ako smo na pr. na 25,00 ccm rastopine joda trošili titracijom 26,05 ccm rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, onda moramo na 25 ccm rastopine joda dodati: $26,05 - 25 = 1,05$ ccm H_2O , da budu obje rastopine ekvivalentne. Na 5 litara rastopine joda moramo dakle dodati:

$$\frac{5000 \times 1,05}{25} = 210 \text{ ccm H}_2\text{O},$$

ili općenito moramo dodati na 5 litara rastopine joda:

$$\text{ccm H}_2\text{O} = \frac{5000 \times (\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - 25)}{25}$$

Ovako pripremljene rastopine joda i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ moraju biti međusobno ekvivalentne, t. j. 1 ccm rastopine joda mora trošiti 1 ccm rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Određivanje titra s $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ je slično onome s KMnO_4 , jer i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ izlučuje iz rastopine KJ ekvivalentnu količinu joda, koju titriramo s rastopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Najbolje pripremimo rastopinu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, čiji 1 ccm odgovara 0,001 g S, i s takvom stalnom rastopinom zatim odredimo titar rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, odnosno rastopine joda.

Ekvivalent sumpora je 16,03, a ekvivalent kalijeva bikromata je $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/6 = 49,035$. Dakle 16,03 dijelova S odgovara 49,035 dijelova $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Prema tome 0,001 g S odgovara: $0,001 \times 49,035/16,03 = 0,003059$ g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Dakle 1000 ccm potrebne rastopine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mora sadržavati 3,059 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Tu rastopinu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dobivamo rastapanjem točno 3,059 g kod 130°C osušenog $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u 1000 ccm vode u odmjernoj tikvici od 1 litre. Jedan ccm ove rastopine odgovara 0,001 g S.

Oko 2 g KJ rastopi u 20 ccm vode u erlenmajerici od 300 ccm, dodaj 10 ccm HCl (1 + 1) i zatim s pipetom točno 25,00 ccm gornje rastopine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Rastopinu pusti stajati zatvorenu na tamnom mjestu kroz 10 časaka i zatim titriraj s rastopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Neka smo na pr. na 25,00 ccm rastopine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trošili 24,15 ccm rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Na 24,15 ccm rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ moramo dodati: $25,00 - 24,15 = 0,85$ ccm vode, odnosno na 5 litara:

$$\frac{5000 \times 0,85}{24,15} = 176 \text{ ccm H}_2\text{O},$$

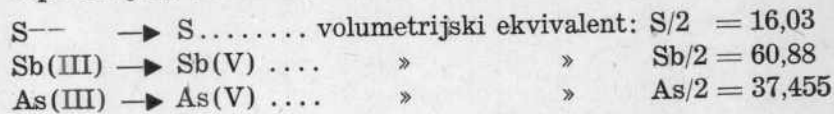
ili općenito moramo dodati na 5 litara rastopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$$\text{ccm H}_2\text{O} = \frac{5000 \times (25,00 - \text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

Titar rastopine joda, odnosno njezino razrjeđenje obavljamo na isti način, kao što je opisano kod određivanja titra s KMnO_4 .

Gornja rastopina joda (1 ccm = 0,001 g S) upotrebljava se u pogonskim laboratorijima industrija željeza i za jodometrijsko određivanje malih količina antimona i arsena u čelicima, sirovom i lijevanom željezu i ferolegurama. Titar za Sb i As ove rastopine

joda dobivamo na slijedeći način. Oksidaciju S, Sb i As s rastopinom joda možemo prikazati ovako:



Dakle međusobni odnos volumetrijskih ekvivalenata je:

$$\begin{aligned}S : Sb : As &= 16,03 : 60,88 : 37,455 \\&= 1 : 60,88/16,03 : 37,455/16,03 \\&= 1 : 3,798 : 2,337 \\&= 0,001 : 0,003798 : 0,002337\end{aligned}$$

Prema tome je 0,001 g S ekvivalentno s 0,003798 g Sb i s 0,002337 g As. Kod 10 g odvage probe je dakle titar gornje rastopine joda izražen u postocima: 0,038% Sb i 0,023% As.

n/10 $Ce(SO_4)_2$. Cerov(IV) sulfat ili cerisulfat počeo se je u novije vrijeme sve više upotrebljavati u oksidimetriji. Kod procesa oksidacije prelazi četverovalentan cer u trovalentan, pri čemu se oslobodi jedan pozitivan naboj, koji prelazi na tvar, koju oksidiram:



Ekvivalent cerisulfata je dakle njegova molekularna težina: $Ce(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O = 404,31$ ili $Ce(SO_4)_2 = 332,24$. Prema tome 1000 ccm n/10 $Ce(SO_4)_2$ sadrži: 40,431 g $Ce(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ ili 33,224 g bezvodnog $Ce(SO_4)_2$.

n/10 rastopina $Ce(SO_4)_2$ je žućkaste boje, ali ona nije dosta intenzivna da indicira ekvivalentnu točku. Zato se kao indikator obično upotrebljava feroin, a možemo uzeti i ostale redoks-indikatore. Feroin mijenja u ekvivalentnoj točki crvenu boju u svijetlo-modru.

U većini slučajeva potrebno je reakciju oksidacije s $Ce(SO_4)_2$ ubrzati dodatkom nekih tvari, koje nazivljemo katalizatorima. Kod titracije u sumporno kiseljoj rastopini služi kao katalizator osmijeva kiselina OsO_4 , a u solnoj kiseljoj rastopini jodov monoklorid JCl.

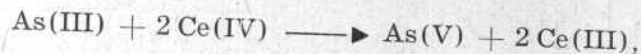
m/100 rastopinu OsO_4 (stotninu molarna) dobijemo rastapanjem 0,255 g OsO_4 u 100 ccm n/10 H_2SO_4 . Prije titracije dodajemo oko 3 kapi te rastopine.

Pripremu m/200 rastopine jodovog monoklorida vidi u opširnijim i specijalnim knjigama analitičke kemije (na pr. Brennecke, Fajans, Furman i Lang: Neurere massanalytische Methoden).

$n/10$ $Ce(SO_4)_2$ pripremamo rastapanjem oko 41 g kemijski čistog $Ce(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ ili 34 g kemijski čistog bezvodnog $Ce(SO_4)_2$ u 500 ccm vode, kojoj smo dodali 30 ccm konc. H_2SO_4 . Nakon rastapanja nadopunimo rastopinu u odmjernoj tikvici s vodom na 1 litru. Dobijena rastopina je približno $n/10$, te joj moramo odrediti titar.

Titar $n/10$ $Ce(SO_4)_2$ određujemo obično s As_2O_3 . Oko 5,15 g kemijski čistog As_2O_3 odvagani na desetinu miligrama točno u erlenmajericu od 300 ccm, dodaj oko 1 g NaOH i 10 ccm vode te sve rastopi. Nakon rastapanja odmah razrijedi s 50 ccm vode, dodaj 100 ccm razrijeđene H_2SO_4 (1+10) i ohladi. Zatim dodaj 3 kapi rastopine OsO_4 i 2 kapi feroina, te odmah titriraj s $n/10$ $Ce(SO_4)_2$ do prijelaza iz crvene u svijetlo-modru boju.

Kod gornje titracije oksidira se trovalentni arsen u peterovalentni:



t. j. valentno stanje arsena povisuje se za dvije valencije. Ekvivalent arsena je dakle polovica njegove atomske težine. Kako pak As_2O_3 sadrži 2 As, to je ekvivalent As_2O_3 četvrtina njegove molekularne težine: $As_2O_3/4 = 197,82/4 = 49,455$, odnosno desetina ekvivalenta je 4,9455. Prema tome 1000 ccm $n/10$ $Ce(SO_4)_2$ oksidira 4,9455 g As_2O_3 . Neka izvjesna odvaga As_2O_3 trošila bi dakle $(1000 \times \text{odvaga } As_2O_3 / 4,9455)$ ccm točno $n/10$ $Ce(SO_4)_2$. Ako smo međutim na tu odvagu trošili neki drugi volumen približno $n/10$ $Ce(SO_4)_2$, onda dobijamo faktor normaliteta:

$$F = \frac{1000 \times \text{odvaga } As_2O_3}{4,9455 \times \text{ccm } Ce(SO_4)_2}.$$

Neka smo na pr. odvagnuli 0,1504 g As_2O_3 i na tu odvagu titracijom trošili 29,50 ccm rastopine $Ce(SO_4)_2$. Faktor normaliteta je:

$$F = \frac{1000 \times 0,1504}{4,9455 \times 29,50} = 1,0309.$$

Hoćemo li pripremiti točno $n/10$ $Ce(SO_4)_2$, moramo dobiti rastopinu $Ce(SO_4)_2$ razrijediti s odgovarajućim volumenom vode, a njega dobijemo najjednostavnije iz faktora normaliteta na već poznati način (ako je na pr. $F = 1,0309$, onda treba na 1000 ccm rastopine $Ce(SO_4)_2$ dodati 30,9 ccm H_2O).

METODA REDUKCIJE.

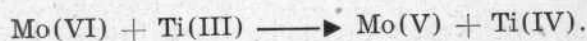
Redukcija je kemijski proces suprotan oksidaciji. Dok smo kod metode oksidacije reduktivno sredstvo određivali titracijom s rastopinom oksidansa, kod metode redukcije određujemo obratno oksidaciono sredstvo titracijom s rastopinom reduktivnog sredstva. Kako izvjesna količina reagensa (u ovom slučaju reduktivnog sredstva) reducira točno određenu količinu tvari, koju određujemo, možemo iz potroška titracione rastopine reagensa odrediti količinu tražene tvari.

Kako je redukcija suprotan proces oksidaciji, možemo iz svega onog što smo rekli za oksidaciju zaključiti: r e d u k c i j a je prijelaz iz više valentnog u niže valentno stanje, odnosno gubitak pozitivnih ili primanje negativnih naboja iona. Prema tome ćemo metodom redukcije određivati one sastavne dijelove analizirane tvari, koji dolaze u više valentnih stanja, te se redukcijom mogu prevesti iz višeg u niži oksidacioni stupanj.

Reduktivno sredstvo titracione rastopine je dakle takva tvar, koja lako veže na sebe kisik oksidansa, odnosno koja lako na sebe veže pozitivne naboje iona, kojeg titracijom određujemo. Prema tome vidimo, da se kod procesa redukcije (oksidansa, kojeg određujemo) uvijek vrši i proces oksidacije (reduktivnog sredstva, kojim titriramo). Uzmimo kao primjer titriranja rastopine $K_2Cr_2O_7$ s rastopinom $FeSO_4$. U rastopini $K_2Cr_2O_7$ nalazi se krom u šesterovalentnom stanju, te može preći redukcijom na pr. u trovalentni krom. U rastopini $FeSO_4$ imamo dvovalentno željezo, koje može oksidacijom preći u trovalentno. Titriramo li dakle rastopinu $K_2Cr_2O_7$ s rastopinom $FeSO_4$, vršit će se ova kemijska reakcija redukcije, odnosno oksidacije:



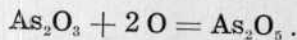
Dakle dok je dvovalentno željezo ferosulfata reduciralo šesterovalentni krom kalijeva bikromata u trovalentni krom, samo se je kod toga oksidiralo u trovalentno željezo. Ili uzmimo primjer titriranja rastopine molibdena s rastopinom titanova triklorida. Rastopina molibdena sadrži u ovom slučaju molibden u šesterovalentnom stanju, a rastopina $TiCl_3$ sadrži trovalentan titan. Kod titriranja reducira trovalentni titan šesterovalentni molibden u peterovalentni molibden, a sam se kod toga oksidira u četverovalentni titan:



I ovdje titracione rastopine mogu biti empiričke i normalne. Kod empiričkih rastopina je i opet odabran sadržaj reagensa

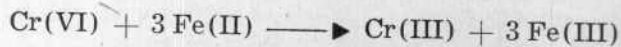
(reduktivnog sredstva) titracione rastopine tako, da kod izvjesne odvage analizirane tvari dobijemo izravno postotke traženog sastavnog dijela iz potrošenih ccm titracione rastopine. Tako je na pr. sadržaj As_2O_3 rastopine za titriranje mangana uzet takav, da kod 0,2 g odvage čelika 1 ccm rastopine As_2O_3 odgovara točno 0,1% Mn.

Normalne redukcione rastopine sadrže u 1 litri 1 gram-ekvivalent redukcionog sredstva. Kako je redukcija suprotan proces oksidaciji, to možemo kazati, da normalna rastopina redukcionog sredstva sadrži u 1 litri toliku količinu redukcionog sredstva, koja može vezati 8 g kisika, t. j. 1 gramekvivalent kisika one tvari koju reducira. Dakle ekvivalent redukcionog sredstva dobijemo, ako njegovu molekularnu težinu podijelimo s brojem ekvivalenata kisika, koje on može na sebe vezati. Uzmimo kao primjer rastopinu As_2O_3 kojom titriramo rastopinu permanganata (volumetrijska metoda određivanja Mn u čeliku). As_2O_3 može vezati na sebe kisik oksidansa (u ovom slučaju permanganat-iona MnO_4^-) i preći u As_2O_5 prema jednadžbi:



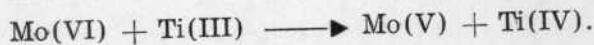
Jedna molekula As_2O_3 veže dakle 2 atoma kisika. Kako je jedan atom kisika 2 ekvivalenta, onda su 2 atoma 4 ekvivalenta kisika. Dakle jedna molekula As_2O_3 veže 4 ekvivalenta kisika, te je njen ekvivalent četvrtina molekularne težine: $\text{As}_2\text{O}_3/4 = 197,82/4 = 49,455$. Prema tome će n/10 As_2O_3 sadržavati u 1 litri 4,9455 g As_2O_3 .

Kako je redukcija smanjivanje valencije, odnosno oduzimanje pozitivnih ili dodavanje negativnih naboja ionu, to možemo slično onome kod oksidacije kazati, da ekvivalent redukcionog sredstva dobijamo, ako njegovu molekularnu težinu podijelimo s brojem valencija, odnosno pozitivnih naboja, koje na sebe kod redukcije prima. U gornjem primjeru $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i FeSO_4 :

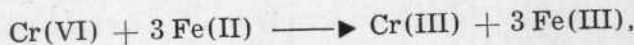


vidimo, da je dvovalentno željezo ferosulfata primilo jednu valenciju i prešlo u trovalentno željezo, odnosno da je dvovalentni željezni ion primio jedan pozitivan naboj i prešao u trovalentni željezni ion. Dakle ekvivalent FeSO_4 je njegova molekularna težina podijeljena s brojem primljenih valencija, odnosno pozitivnih naboja: $\text{FeSO}_4/1 = 151,9/1 = 151,9$. Kako ferosulfat kristalizira sa 7 molekula vode, to je stvarno njegov ekvivalent: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/1 = 278,01/1 = 278,01$. Dakle n/10 FeSO_4 sadrži u litri rastopine 27,801 g ferosulfata.

Gramekvivalent redukcionog sredstva sadržan u 1000 ccm normalne rastopine može reducirati ekvivalentnu količinu oksidansa, t. j. njegov gramekvivalent. Ako je ekvivalent redukcionog sredstva njegova atomska, odnosno molekularna težina podijeljena s brojem primljenih valencija, odnosno pozitivnih naboja, onda je ekvivalent oksidansa njegova atomska, odnosno molekularna težina podijeljena s brojem valencija, odnosno pozitivnih naboja, koje on kod redukcije gubi. Na pr. kod titracije molibdena s rastopinom TiCl_3 imamo ovaj redukcion proces:



Šesterovalentni molibden reducira se s TiCl_3 u peterovalentni molibden, t. j. izgubio jednu valenciju. Ekvivalent Mo kod ovog procesa redukcije je njegova atomska težina podijeljena s jedan: $\text{Mo}/1 = 95,95/1 = 95,95$. Dakle 1000 ccm n/10 TiCl_3 odgovara 9,595 g Mo. Ili uzmimo primjer titriranja rastopine kromata, t. j. šesterovalentnog kroma, s rastopinom FeSO_4 :



gdje redukcijom prelazi šesterovalentni krom u trovalentni, pri čemu gubi 3 valencije. Onda je ekvivalent kroma kod ove redukcije njegova atomska težina podijeljena s 3: $\text{Cr}/3 = 52,01/3 = 17,337$. Dakle 1000 ccm n/10 FeSO_4 odgovara 1,7337 g Cr.

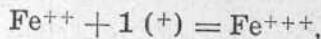
I ove volumetrijske ekvivalente metode redukcije imamo već izračunate u knjizi faktora od Küster-Thiel-a.

Od mnogih redukcionih sredstava najviše se upotrebljavaju kao titracione rastopine: ferosulfat FeSO_4 , titanov triklorid TiCl_3 , arsenov trioksid As_2O_3 i oksalna kiselina $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Rjeđe se upotrebljavaju u praksi: stanoklorid SnCl_2 i kromov(II) sulfat ili klorid (kromosulfat ili kromoklorid) CrSO_4 ili CrCl_2 .

Indiciranje ekvivalentne točke može biti i kod metode redukcije pomoću same rastopine, no ovaj puta ne one s kojom titriramo, već one koju titriramo. Tako na pr. kod titriranja mangana (permanganata) s rastopinom As_2O_3 indiciramo ekvivalentnu točku po nestanku ružičaste boje permanganata. Međutim u većini slučajeva moramo uzeti pogodni indikator. Kao indikator služe kod metode redukcije i opet pravi redoks-indikator, jer se oni u prisutnosti suviška redukcionog sredstva i sami reduciraју uz promjenu boje: difenilamin, difenilbenzidin, natrijev difenilamin-sulfonat, feroin i t. d. U nekim drugim slučajevima indiciramo ekvivalentnu točku stvaranjem obojenog kemijskog spoja na početku titracije, čija boja nestaje s malim suviškom redukcionog sredstva (vidi kod rastopine TiCl_3). Ili

upotrebljavamo neke boje, koje se sa suviškom redukcionog sredstva obezboje, kao na pr. metilensko modrilo s TiCl_3 . Najviše međutim indiciramo ekvivalentnu točku kod metode redukcije potencimetrički.

n/10 i n/50 FeSO_4 . Rastopinu ferosulfata mnogo upotrebljavamo kao titracionu rastopinu u volumetriji, a pogotovo za određivanje kroma i vanadija. Njegino redukciono djelovanje možemo prikazati ovom jednažbom:



t. j. dvovalentno željezo prelazi u trovalentno primajući jedan pozitivan naboj. Prema tome je ekvivalent ferosulfata njegova molekularna težina: $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = 278,01$. Dakle n/10 FeSO_4 sadrži u 1 litri rastopine 27,801 g ferosulfata, odnosno n/50 FeSO_4 sadrži $27,801/5 = 5,560$ g ferosulfata.

Direktnim rastapanjem gornjih količina ferosulfata u 1000 ccm vode ne možemo dobiti točno n/10, odnosno n/50, rastopine, jer se ferosulfat oksidira već s kisikom sadržanim u vodi, a isto se tako stalno oksidira i s kisikom iz zraka. Ta oksidacija rastopine FeSO_4 nije velika, ali je ipak dovoljna, da se njezin titar iz dana u dan mijenja i to slabi. Da spriječimo tu oksidaciju i dobijemo rastopinu ferosulfata stalnog titra, morali bi ju čuvati u atmosferi vodika ili CO_2 , koji bi priječili pristup kisika iz zraka. U praksi međutim to ne radimo, jer je ipak titar kroz 1 dan stalan. Zato ćemo pripremiti približno n/10, odnosno n/50 rastopinu, kojoj ćemo uvijek prije upotrebe odrediti titar.

Za n/10 FeSO_4 rastopi oko 29 g kemijski čistog, kristaliziranog ferosulfata (*Ferrum sulfuricum oxydulatum cryst. pro anal.*) u 100 ccm vode, kojoj je dodano 10 ccm konc. H_2SO_4 . Nakon rastapanja razrijedi rastopinu s vodom na 1 litru u odmjerne tikvici.

Za n/50 FeSO_4 rastopi oko 6 g ferosulfata u 100 ccm vode, kojoj si dodao 10 ccm konc. H_2SO_4 . Nakon rastapanja razrijedi rastopinu s vodom na 1000 ccm u odmjerne tikvici.

Za direktnu titraciju s rastopinom FeSO_4 odredimo njen titar s n/10, odnosno n/50 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ekvivalentnu točku možemo indicirati redoks-indikatorima ili potencimetrički. U praksi se više upotrebljavaju indikatori, jer je uz njih mnogo jednostavnija sama titracija (bez osjetljive i skupocjene potencimetričke aparature). Kao redoks-indikatori dolaze u obzir: difenilamin, difenilbenzidin, natrijev difenilaminsulfonat i feroin. Kod n/50 FeSO_4 ne smijemo zaboraviti na indikatorsku korekturu! Kako kod titracije s FeSO_4 nastaje trovalentni željezni ion (Fe^{+++}), koji također djeluje oksidaciono na neke indikatore,

to moramo njegovo djelovanje ukloniti dodatkom H_3PO_4 ili HF. Fosforna, odnosno fluorovodična kiselina daju naime s Fe^{+++} kompleksne kemijske spojeve, te više nema slobodnih trovalentnih željeznih iona, koji bi oksidirali indikator.

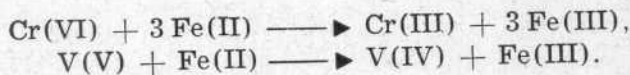
Određivanje titra n/10 $FeSO_4$. 25 ccm n/10 $K_2Cr_2O_7$ odpipetiraj u čašu od 600 ccm, dodaj oko 150 ccm H_2O i zatim 10 ccm H_2SO_4 (1+4) i 25 ccm H_3PO_4 (1+1). Nakon dodatka 2—3 kapi indikatora titriraj s n/10 $FeSO_4$. Kod toga nastaje kod upotrebe difenilamina, difenilbenzidina i natrijevog difenilaminsulfonata sve jače ljubičasto obojenje. Radi polaganijeg prijelaza boje u ekvivalentnoj točki titriraj pod konac oprezno kap po kap, da rastopinu ne pretitriraš. U ekvivalentnoj točki mijenja se boja iz ljubičaste u zelenu. Iz potroška n/10 $FeSO_4$ izračunamo njen faktor normaliteta:

$$F = \frac{25}{\text{ccm n/10 } FeSO_4}$$

Određivanje titra n/50 $FeSO_4$ izvedi na isti način kao gore, samo odpipetiraj 25 ccm n/50 $K_2Cr_2O_7$ i titriraj s n/50 $FeSO_4$. U ovom slučaju moramo uzeti u obzir i indikatorsku korekturu, koju dodajemo potrošenim ccm n/50 $FeSO_4$. Već smo prije vidjeli, da je indikatorska korektura za difenilamin 0,10 ccm, za difenilbenzidin 0,05 ccm i za natrijev difenilaminsulfonat 0,30 ccm n/50 $FeSO_4$. Prema tome je faktor normaliteta:

$$F = \frac{25}{\text{ccm n/50 } FeSO_4 + \text{ind. kor.}}$$

Izračunavanje titra za krom i vanadij. Direktnom titracijom s rastopinom $FeSO_4$ određujemo u praksi isključivo krom i vanadij. Kod toga se šesterovalentni krom, odnosno peterovalentni vanadij, reduciraju s dvovalentnim željeznim ionom (rastopine ferosulfata) u trovalentni krom, odnosno četverovalentni vanadij:



Vidimo dakle, da se je valentno stanje kroma smanjilo za tri valencije, a vanadija za jednu. Prema tome je ekvivalent kroma trećina njegove atomske težine: $Cr/3 = 52,01/3 = 17,337$, a ekvivalent vanadija je upravo njegova atomska težina: 50,95.

Dakle 1000 ccm točno n/10 FeSO_4 ili n/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ odgovara desetinu gramekvivalenta kroma i vanadija : 1,7337 g Cr i 5,095 g V ; a 1000 ccm točno n/50 FeSO_4 ili n/50 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ odgovara : 0,3467 g Cr i 1,019 g V. Titar, odnosno 1 ccm točno n/10 rastopine odgovara : 0,0017337 g Cr ili 0,005095 g V, odn. kod n/50 rastopine : 0,0003467 g Cr i 0,001019 g V.

Za određivanje titra n/10 FeSO_4 odpipetirali smo 25 ccm n/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, koji odgovaraju: $25 \times 0,0017337$ g Cr, odnosno $25 \times 0,005095$ g V. Ako smo na tih 25 ccm n/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trošili titracijom izvjestan volumen n/10 FeSO_4 , onda su titri te rastopine FeSO_4 :

$$\text{titar za Cr} = \frac{25 \times 0,0017337}{\text{ccm n/10 FeSO}_4} = \text{g Cr},$$

$$\text{titar za V} = \frac{25 \times 0,005095}{\text{ccm n/10 FeSO}_4} = \text{g V}.$$

Na isti način dobijamo i titre n/50 FeSO_4 :

$$\text{titar za Cr} = \frac{25 \times 0,0003467}{\text{ccm n/50 FeSO}_4 + \text{ind. kor.}} = \text{g Cr},$$

$$\text{titar za V} = \frac{25 \times 0,001019}{\text{ccm n/50 FeSO}_4 + \text{ind. kor.}} = \text{g V}.$$

Sada ćemo izvesti izračunavanje postotka kroma i vanadija u čeliku iz potroška n/10, odnosno n/50 FeSO_4 . Najprije titriramo sumu kroma i vanadija s n/10 FeSO_4 , a zatim sam vanadij s n/50 FeSO_4 . Na krom potrošeni n/10 FeSO_4 dobijemo dakle, ako od ukupno potrošenog n/10 FeSO_4 odbijemo onaj potrošen na vanadij. Kako je ovaj posljednji titriran s n/50 FeSO_4 , potrebno je i n/10 i n/50 FeSO_4 svesti na isti normalitet, jer tek tada možemo izvesti potrebna odbijanja. Neka je a = ccm n/10 FeSO_4 potrošeni na 25 ccm n/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, b = ccm n/50 FeSO_4 (+ indikatorska korektura) potrošeni na 25 ccm n/50 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, c = ccm n/10 FeSO_4 potrošeni na sumu Cr + V i d = ccm n/50 FeSO_4 (+ indikatorska korektura) potrošeni na vanadij. Potrošene ccm n/10 FeSO_4 na sumu Cr + V moramo pretvoriti u ccm točno n/10 FeSO_4 , tako da ih pomnožimo s faktorom normaliteta: $c \times 25/a$. Isto tako moramo ccm n/50 FeSO_4 potrošene na vanadij pretvoriti u ccm točno n/50 FeSO_4 pomno-

živši ih s faktorom normaliteta: $d \times 25/b$, a dijeljenjem s 5 dobijemo ccm točno $n/10$ FeSO_4 potrošene na vanadij: $d \times 25/b \times 5$. Ako sada ove odbijemo od ccm točno $n/10$ FeSO_4 potrošenih na sumu Cr + V, dobijemo ccm točno $n/10$ FeSO_4 potrošene na krom. Dakle:

$$\frac{c \times 25}{a} - \frac{d \times 25}{b \times 5} = \text{ccm } n/10 \text{ FeSO}_4 \text{ potrošeni na Cr,}$$

$$\frac{d \times 25}{b} = \text{ccm } n/50 \text{ FeSO}_4 \text{ potrošeni na V.}$$

Dobijene ccm $n/10$, odnosno $n/50$ FeSO_4 , potrebno je zatim pomnožiti s titrima za krom i vanadij (0,001734 g Cr, odnosno 0,00102 g V), te konačno pretvoriti u postotke množenjem sa 100 i dijeljenjem s odvagom:

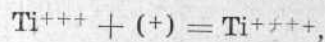
$$\% \text{ Cr} = \left(\frac{c \times 25}{a} - \frac{d \times 25}{b \times 5} \right) \times \frac{0,001734 \times 100}{\text{odvaga}},$$

$$\% \text{ V} = \frac{d \times 25 \times 0,00102 \times 100}{b \times \text{odvaga}}.$$

Kod indirektna titracije s rastopinom FeSO_4 dodajemo ovu u suvišku i suvišak retitiramo obično s $n/10$ KMnO_4 . Postupak je slijedeći: probi dodamo a ccm rastopine FeSO_4 u suvišku i na ovaj retitiranjem trošimo b ccm $n/10$ KMnO_4 , dok za a ccm same rastopine FeSO_4 titriranjem trošimo c ccm $n/10$ KMnO_4 . Odbijemo li b od c , dobijemo volumen $n/10$ KMnO_4 , koji odgovara rastopini FeSO_4 potrošenoj na probu. Množenjem $c - b$ s odgovarajućim titrom $n/10$ KMnO_4 , dobijamo količinu titrirane tvari.

Neka smo na primjer kod određivanja kroma dodali probi 50 ccm rastopine FeSO_4 i retitiranjem trošili 5 ccm $n/10$ KMnO_4 . U isto vrijeme smo za 50 ccm rastopine FeSO_4 titriranjem potrošili 55 ccm $n/10$ KMnO_4 . Neka je titar za željezo ove rastopine KMnO_4 0,0058 g Fe. Za probu smo dakle trošili $55 - 5 = 50$ ccm rastopine FeSO_4 , odnosno $n/10$ KMnO_4 . Titar za Cr našeg $n/10$ KMnO_4 (v. str. 81.) je: $0,3104 \times 0,0058 = 0,0018$ g Cr, pa proba sadrži: $50 \times 0,0018 = 0,0900$ g Cr.

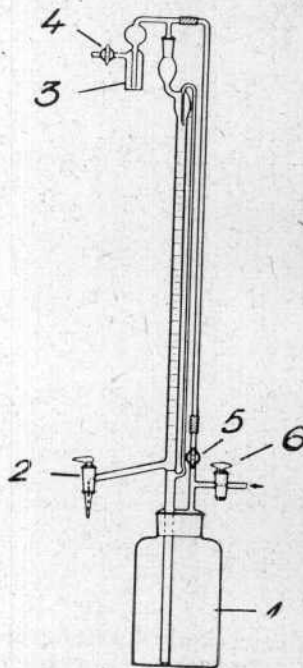
Rastopina $TiCl_3$. Titanov triklorid je jako reducirajuće sredstvo, koje se lako oksidira prema jednadžbi:



t. j. trovalentni titanov ion prelazi u četverovalentni. Kako se kod toga valentno stanje titana povisuje za jednu valenciju, to je ekvivalent titanova triklorida njegova molekularna težina: $TiCl_3 = 154,27$. Obično se u praksi upotrebljava n/50 rastopina $TiCl_3$, koja dakle sadržava $154,27/50 = 3,0854$ g $TiCl_3$ u 1 litri.

Rastopina $TiCl_3$ lako se oksidira i s kisikom iz zraka, pa zato mora biti stalno zatvorena u atmosferi vodika, a najbolje je titrirati s njome u struji CO_2 .

Pripremanje rastopine $TiCl_3$. 50 g kupovne rastopine $TiCl_3$ (Titanium trichloratum solut. 15% eisenfrei)



Sl. 16. — Aparat za titriranje po Dickens-u.

pomiješaj u erlenmajerici od 300 ccm sa 75 ccm konc. HCl i 25 ccm vode. Rastopinu zagrij do vrenja, brzo ohladi i ulij u 2 litre hladne iskuhane destilirane vode, koja se nalazi u boci 1 titracionog aparata po Dickens-u (sl. 16.). (Naravno da

možemo uzeti i bilo koji drugi titracioni aparat, koji omogućuje čuvanje rastopine bez pristupa zraka.)

Iz titracionog aparata istjeramo sav zrak pomoću vodika dobivenog u Kipp-ovom aparatu [iz granuliranog cinka i razr. HCl (1+2)], a koji je preko gumene cijevi spojen s pipcem 6. Zrak možemo najjednostavnije ukloniti iz aparata na taj način, da aparat pomoću vodene sisaljke lagano evakuiramo kroz pipac 4, kod čega je zatvoren pipac 6, a otvoren pipac 5. Zatim u evakuirani aparat polagano puštamo vodik. To naizmjenično evakuiranje i puštanje vodika ponovimo par puta. Biretu titracionog aparata punimo tako, da otvorimo najprije pipac 6, zatim zatvorimo pipac 5 i otvorimo pipac 4. Kod toga vodik potiskuje rastopinu $TiCl_3$ iz boce 1 u biretu, a vodik iz birete izlazi kroz pipac 4 u zrak. U nastavak 3 ulijemo kod sastavljanja aparata oko 5 ccm vode, koja prijeći ulazak vanjskog zraka u biretu. Kada se bireta napunila do vrška unutrašnje cijevi, odmah zatvorimo pipac 4, a otvorimo pipac 5. Kod toga se izjednače tlakovi u boci i bireti, te se suvišna rastopina povratu iz birete natrag u bocu 1. Na koncu korigiramo meniskus rastopine u bireti na 0-točku otvaranjem pipca 2. Na taj način je aparat spreman za titriranje. Kod titriranja ispušta se rastopina, kao i kod svake birete, kroz ispusni pipac 2, a na mjesto rastopine ulazi u biretu vodik, jer su pipci 5 i 6 otvoreni, a pipac 4 je zatvoren. Nakon završene titracije najbolje je pipac 6 zatvoriti. Ubrušeni dio čepa boce 1 moramo prije punjenja aparata dobro namazati vazelinom kao i sve pipce. Najbolje je čep s biretom pritegnuti pomoću slabog pera uz bocu 1, da ga pritisak vodika ne izbaci iz boce i time omogućući ulazak zraka u aparat.

Određivanje titra rastopine $TiCl_3$. U glavnom titriramo rastopinom $TiCl_3$ male količine željeza u nekim rudama, kovinama i legurama. Osim toga možemo s rastopinom $TiCl_3$ odrediti molibden i bakar u čeliku, kao i mnoge druge elemente.

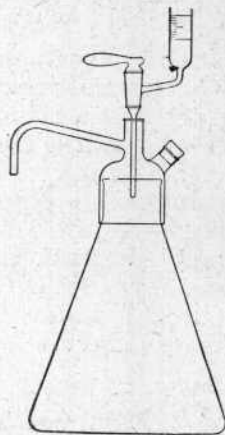
Kako je rastopina $TiCl_3$ obojena slabo ljubičasto-smeđe, moramo ekvivalentnu točku indicirati pomoću indikatora ili potenciometrički. Postoje dva indikatora: rastopina metilenskog modrila i rastopina amonijeva rodanida.

✕ Rastopinu metilenskog modrila dobijemo rastapanjem 1 g metilenskog modrila (Methylenblau pro anal.) u 100 ccm destilirane vode. Kod titriranja dodajemo 1 kap, koja rastopinu oboji modro. Ova se modra boja izgubi postignućem ekvivalentne točke u prisutnosti malog suviška $TiCl_3$, jer se metilensko modrilo reducira s $TiCl_3$ u bezbojni spoj.

✕ Rastopina amonijeva rodanida sadrži u 100 ccm rastopljeno 10 g NH_4CNS . Prije titriranja dodajemo 10 ccm ove

rastopine. Amonijev rodanid, odnosno rodanid-ion CNS^- , služi kao indikator samo kod titiranja trovalentnog željeza s TiCl_3 . Dodamo li naime rastopini trovalentnog željeza rastopine rodanida, stvara se crveno obojeni željezni rodanid $[\text{Fe}(\text{CNS})_3]_{1/2}$. Titiramo li tako crveno obojenu rastopinu s rastopinom TiCl_3 , reducira se Fe^{+++} u Fe^{++} , te će u ekvivalentnoj točki nestati crvene boje, jer su svi Fe^{+++} reducirani u Fe^{++} .

Najsigurnije je titirati s rastopinom TiCl_3 u atmosferi CO_2 , da ne dođe do oksidacije dodavanog TiCl_3 kao i redukcijom nastalog produkta titracije, a time do suvišnog potroška TiCl_3 . Najjednostavnije je titirati u erlenmajerici, te rastopini, koju titiramo, dodavati (prije i za vrijeme titiranja) malo po malo na vršku noža krutog natrijevog bikarbonata, koji s kiselinom



Sl. 17. — Uređaj za titiranje u struji CO_2

rastopine razvija CO_2 , a ovaj priječi ulazak zraka u tikvicu. Mnogo je sigurnije prije titiranja, kao i za vrijeme titiranja, stalno uvađati u tikvicu CO_2 kroz podesnu staklenu cijev ili nastavak (sl. 17.), a vršak pipca birete držati što dublje u grlu tikvice.

Određivanje titra s n/50 rastopinom FeCl_3 . Rastopina FeCl_3 reducira se s rastopinom TiCl_3 prema jednadžbi:



Redukcijom gubi trovalentni željezni ion jedan pozitivan naboj,

t. j. ekvivalent željeza je njegova atomska težina: 55,84. Dakle n/50 FeCl_3 sadržava: $55,84/50 = 1,1168$ g Fe u 1 litri rastopine. Za pripremu ove rastopine najjednostavnije je rastopiti kemijski čisti željezni oksid Fe_2O_3 u solnoj kiselini. Kako Fe_2O_3 sadrži 2 Fe, to 159,68 g Fe_2O_3 sadrži 111,68 g Fe. Dakle 1,1168 g Fe sadržano je u 1,5968 g Fe_2O_3 , odnosno za pripremu 1 litre n/50 FeCl_3 potrebno je 1,5968 g Fe_2O_3 .

Od osušenog, kemijski čistog željeznog oksida (Ferrum oxydatum pro anal.) odvagati tačno 1,5968 g u erlenmajericu od 300 ccm, dodati 50 ccm konc. HCl i rastopiti uz slabo zagrijavanje. Zatim razrijediti s 50 ccm dest. vode, prokuhajte, ohladite i razrijediti u odmjernoj tikvici na 1 litru. 20 ccm ove rastopine (= 0,02234 g Fe) odpipetirajte u erlenmajericu od 300 ccm, dodajte 50 ccm vode i 10 ccm H_2SO_4 (1 + 1). Nakon zagrijavanja na oko 50°C dodajte 10 ccm rastopine amonijeva rodanida ili 1 kap rastopine metilenskog modrila i titrirajte s rastopinom TiCl_3 do bezbojnog. Kako reakcija redukcije nije brza, titrirajte pod konac polagano i oprezno.

Titar za željezo rastopine TiCl_3 je:

$$\text{titar za Fe} = \frac{0,02234}{\text{ccm TiCl}_3} = \text{g Fe.}$$

Titar za bilo koji drugi element dobivamo, ako mjesto 0,02234 g Fe u gornjoj formuli stavimo ekvivalentnu količinu traženog elementa. Hoćemo li na pr. izračunati iz rezultata titracije rastopine FeCl_3 titar za molibden, moramo postupati ovako. Kod titriranja rastopine molibdena s TiCl_3 reducira se Mo(VI) u Mo(V), t. j. ekvivalent molibdena je njegova atomska težina 95,95. Kako je ekvivalent željeza 55,84, onda 95,95 g Mo odgovara 55,84 g Fe. Dakle 0,02234 g Fe odgovara: $0,02234 \times 95,95/55,84 = 0,02234 \times 1,7183$ g Mo. Prema tome je titar za Mo:

$$\text{titar za Mo} = \frac{0,02234 \times 1,7183}{\text{ccm TiCl}_3} = \text{g Mo,}$$

ili:

$$\text{titar za Mo} = \text{titar za Fe} \times 1,7183.$$

Na isti način možemo izračunati na pr. i titar za bakar, jer se dvovalentni bakarni ion Cu^{++} s TiCl_3 reducira u jednovalentni Cu^+ , te je ekvivalent bakra njegova atomska težina: 63,57. Dakle

55,84 g Fe odgovara 63,57 g Cu, odnosno 0,02234 g Fe odgovara:
 $0,02234 \times 63,57/55,84 = 0,02234 \times 1,1384 = \text{g Cu, t. j.}$

$$\text{titar za Cu} = \frac{0,02234 \times 1,1384}{\text{ccm TiCl}_3} = \text{g Cu,}$$

ili:

$$\text{titar za Cu} = \text{titar za Fe} \times 1,1384.$$

Iz gornjeg izlazi, da je 63,57 g Cu ekvivalentno s 95,95 g Mo. Dakle titar za Mo odnosi se prema titru za Cu kao 95,95 prema 63,57, ili:

$$\text{titar za Mo} = \text{titar za Cu} \times 95,95/63,57 = \text{titar za Cu} \times 1,5093.$$

Iz ove dakle formule možemo izračunati titar za Mo, ako znamo titar za Cu i t. d.

Određivanje titra s MoO₃. Služi li rastopina TiCl₃ za potencimetričku titraciju molibdena, određujemo njen titar i s anhidridom molibdenske kiseline MoO₃. Ovom titracijom reduciramo Mo(VI) s TiCl₃ u Mo(V) u prisutnosti rodanid-iona. Kod toga se stvara crveno-smeđe obojen rodanid peterovalentnog molibdena Mo(OH)₂(CNS)₃, koji je dosta stabilan prema oksidacionom djelovanju zraka, tako da možemo titrirati i bez provođanja CO₂.

U tu svrhu pripreмимо rastopinu MoO₃, čiji 1 ccm sadrži 0,001 g Mo. Kako 143,95 g MoO₃ sadrži 95,95 g Mo, to se 0,001 g Mo nalazi u 0,0015 g MoO₃. Dakle potrebna rastopina ima u 1 litri 1,500 g MoO₃.

Oko 2 g kemijski čistog anhidrida molibdenske kiseline (Acidum molybdaenicum anhydricum puriss. pro anal.) žari oko pola sata u porculanskom lončiću s malim plamenom (na cca 500° C). Nakon ohlađenja u eksikatoru odvagni točno 1.500 g u čašu od 100 ccm, dodaj oko 5 g natrijeve lužine i 10 ccm vode, te rastopi uz zagrijavanje. Rastopinu ohladi i razrijedi u odmjernoj tikvici na 1 litru.

Za određivanje titra rastopine TiCl₃ odpipetiraj 10 ccm (= 0,01 g Mo) gornje rastopine molibdena u čašu od 300–400 ccm, razrijedi s vodom na oko 150 ccm, dodaj 10 ccm HCl (1+1) i 5 ccm 10%-tne rastopine kalijeva rodanida KCNS, te titriraj s rastopinom TiCl₃ potencimetrički do prijelaza igle galvanometra preko 0-točke (vidi u poglavlju o potencimetričkim određivanjima). Titar rastopine TiCl₃ je:

$$\text{titar za Mo} = \frac{0,01}{\text{ccm TiCl}_3} = \text{g Mo.}$$

Ako nam rastopina TiCl_3 služi za potenciometričko određivanje molibdena u čeliku, onda joj najtočnije odredimo titar s normalnim čelikom. Time kompenziramo sve moguće griješke nastale tokom raznovrsnih operacija do same titracije. Za ovo određivanje titra potreban je normalni čelik, čiji je sadržaj Mo vrlo točno određen bilo kojom drugom točnom metodom, na pr. gravimetrijski. U tu svrhu odredimo % Mo veće količine molibdenskog čelika gravimetrijskom metodom iz najmanje 3 probe.

Titar određujemo na potpuno isti način, kao i samo određivanje Mo u čeliku. Ako % Mo normalnog čelika podijelimo s potrošenim ccm rastopine TiCl_3 , dobijamo titar izražen u postocima molibdena:

$$\text{titar za Mo} = \frac{\% \text{ Mo norm. čelika}}{\text{ccm TiCl}_3} = \% \text{ Mo}.$$

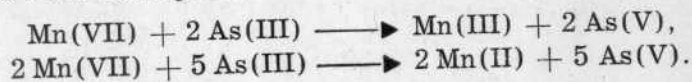
Naravno da titar izražen u % Mo vrijedi samo za istu odvagu čelika (na pr. 1 g).

Rastopina As_2O_3 . Već smo naprijed vidjeli, da se As_2O_3 može upotrebiti kao osnovna tvar za određivanje titra mnogih oksidacionih rastopina, jer se kod titracije oksidira trovalentni As arsenova trioksida u peterovalentni arsen:



Obrnuto možemo titracijom s rastopinom As_2O_3 reducirati neki oksidans i time ga kvantitativno odrediti. U praksi to upotrebljavamo skoro isključivo kod volumetrijskog određivanja mangana, osobito u čelicima.

U tu svrhu oksidiramo mangan analizirane tvari (na pr. čelika) u sedmerovalentni mangan ljubičasto obojenog permanganat-iona MnO_4^- . Ovaj zatim reduciramo titracijom s rastopinom As_2O_3 u smjesu bezbojnog dvo- i trovalentnog mangana. Konac titracije vidimo dakle po nestanku ljubičaste boje rastopine, koju titriramo. Kemijsku reakciju redukcije možemo prikazati ovim reakcijama:



Da li redukcija sedmerovalentnog mangana ide do trovalentnog ili do dvovalentnog mangana, nije naravno svejedno, a ovisi od mnogo uslova kod oksidacije i titracije. Ako su međutim svi ti uslovi kod određivanja mangana stalni, onda je i potrošak ras-

topine As_2O_3 stalan, t. j. možemo odrediti sadržaj mangana analizirane tvari, ako je poznat titar rastopine As_2O_3 . Prema tome moramo odrediti titar rastopine As_2O_3 na isti način, kao što ćemo i u buduće određivati mangan analizirane tvari, te titar za Mn rastopine As_2O_3 ne će biti isti, ako određujemo Mn u nelegiranom ili legiranom ili čak s kobaltom legiranom čeliku, jer su uslovi rada kod određivanja mangana ovih čelika međusobno vrlo različiti. Isto tako ne će titar rastopine As_2O_3 određen za čelik vrijediti i kod određivanja mangana u sirovom željezu, u nekim rudama, legurama i t. d.

Titar rastopine As_2O_3 za određivanje mangana u čeliku, određujemo s normalnim čelikom, čiji je % Mn poznat, a određen je kojom drugom metodom, na pr. po Volhard-u. Iz praktičnih razloga pripremamo rastopinu As_2O_3 tako, da njen 1 ccm odgovara točno 0,1% Mn kod određene odvage čelika (na pr. 0,2 g). U tom nam naime slučaju titracijom potrošeni ccm rastopine As_2O_3 daju odmah desetinke postotka mangana u analiziranom čeliku.

Pripremimo koncentrovaniju rastopinu As_2O_3 nego što je potrebno, a zatim ju — nakon određivanja titra — razrijedimo s potrebnim volumenom vode, tako da 1 ccm odgovara 0,1 % Mn. Za 10 litara rastopine As_2O_3 odvagati oko 8 g kemijski čistog arsenovog trioksida (Acidum arsenicosum pulv. pro anal.) i polagano sipaj u vrelu rastopinu od 20 g kemijski čistog natrijevog bikarbonata NaHCO_3 u 200 ccm vode. Nakon rastapanja ulij dobijenu rastopinu u 10 litara dest. vode. Od ove rastopine pripremi prema upotrebi 2–3 litre rastopine točnog titra, jer se nakon duljeg vremena titar mijenja.

Određivanje titra s normalnim čelikom. Sadržaj mangana u čeliku varira obično između 0,2—1,5%. Zato je najbolje da odredimo titar rastopine As_2O_3 s dva normalna čelika i to: za čelike ispod 0,5% Mn uzmemo normalni čelik s oko 0,3% Mn, a za čelik iznad 0,5% Mn normalni čelik s oko 1% Mn.

Od normalnog čelika odvagamo istu količinu kao i kod same analize (obično 0,2 g), odvagu rastopimo, oksidiramo i titriramo na potpuno isti način kao i kod budućeg određivanja mangana. Ako % Mn normalnog čelika podijelimo s potrošenim ccm rastopine As_2O_3 , dobijemo titar rastopine za mangan:

$$\text{titar za Mn} = \frac{\% \text{ Mn norm. čel.}}{\text{ccm As}_2\text{O}_3} = \% \text{ Mn}$$

Na pr. na normalni čelik, koji sadrži 0,6% Mn, potrošili smo titracijom 8,5 ccm rastopine As_2O_3 . Titar rastopine je

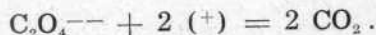
dakle: $1,06/8,5 = 0,125$, t. j. 1 ccm odgovara 0,125% Mn. Hoćemo li od ove rastopine pripremiti na pr. 2 litre rastopine As_2O_3 , čiji je titar točno 0,10% Mn, postupamo ovako. Ako 1 ccm gornje rastopine As_2O_3 odgovara 0,125% Mn, onda 0,10% Mn odgovara $1 \times 0,10/0,125 = 0,80$ ccm. Dakle 0,80 ccm rastopine As_2O_3 moramo razrijediti na 1,00 ccm, da taj 1 ccm odgovara 0,10% Mn. Ili 2 litre rastopine As_2O_3 moramo razrijediti na: $1 \times 2000/0,8 = 2500$ ccm.

Općenito moramo razrijediti neki volumen rastopine As_2O_3 (izražen u ccm) na volumen:

$$\frac{\text{vol. rastop. } As_2O_3 \times \% \text{ Mn norm. } \check{c}el.}{0,1 \times \text{ccm } As_2O_3},$$

da dobijemo titar jednak 0,10% Mn. Nakon razrijeđenja odredimo ponovno titar i sad se ne smije razlikovati za više od $\pm 0,02\%$ Mn, t. j. $\pm 0,2$ ccm rastopine As_2O_3 .

~~X~~ **n/10 $C_2H_2O_4$** . Neka oksidaciona sredstva oksidiraju oksalnu kiselinu $C_2H_2O_4$, odnosno oksalat-ion $C_2O_4^{--}$, prema jednažbi:



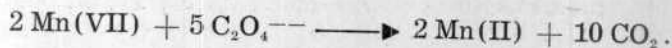
Dakle i oksalnu kiselinu možemo upotrebiti kao reduktivno sredstvo u volumetriji. Iz gornje jednažbe izlazi, da je ekvivalent oksalne kiseline polovica njene molekularne težine. Kako oksalna kiselina kristalizira s dvije molekule vode, imamo: $C_2H_2O_4 \cdot 2 H_2O/2 = 126,069/2 = 63,034$. Prema tome 1 litra n/10 $C_2H_2O_4$ sadrži 6,3034 g oksalne kiseline.

Oko 6,5 g kemijski čiste kristalizirane oksalne kiseline (Acidum oxalicum cryst. pro anal.) rastopi u odmjernoj tikvici u 1000 ccm destilirane vode. Dobijenu n/10 $C_2H_2O_4$ čuvaj u smeđoj boci, jer se na svijetlu pomalo rastvara. Titar rastopine je samo kratko vrijeme stalan, a možemo ga kontrolirati titracijom s n/10 $KMnO_4$, kao što je opisano kod određivanja titra rastopine $KMnO_4$ s $Na_2C_2O_4$:

$$F_{C_2H_2O_4} = \frac{\text{ccm n/10 } KMnO_4 \times F_{KMnO_4}}{\text{ccm n/10 } C_2H_2O_4}.$$

Kako je rastopina n/10 $C_2H_2O_4$ bezbojna, a ne postoji nikakav pogodan indikator, to ekvivalentnu točku indiciramo kod direktne titracije potencimetrički. Kod indirektna titracije dodajemo n/10 $C_2H_2O_4$ u suvišku i ovaj suvišak retitiramo s n/10 $KMnO_4$, pa nije potreban nikakav indikator.

Direktnom titracijom s $n/10$ $C_2H_2O_4$ određujemo potenciometrički na pr. mangan u čelicima. U tu svrhu najprije oksidiramo mangan u permanganat, a zatim sedmervalentni mangan permanganata reduciramo titracijom s $n/10$ $C_2H_2O_4$ u dvovalentan mangan:



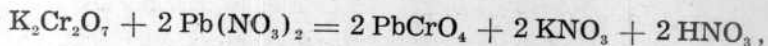
Dakle 2 Mn odgovara 5 $C_2H_2O_4$, t. j. $C_2H_2O_4/20$ (= desetina ekvivalenta) odgovara : $2 \text{Mn}/5 \times 20 = 109,86/100 = 1,0986$. Ili 1 ccm $n/10$ $C_2H_2O_4$ odgovara 0,0010986 g Mn. Do istog rezultata dolazimo i ovako. Kako se ovom titracijom smanjuje valentno stanje mangana za 5 valencija, to je ekvivalent mangana petina njegove atomske težine : $54,93/5 = 10,986$, a desetina ekvivalenta je 1,0986.

Od indirektnih titracija za praksu je važna ona, kod koje se suviškom $n/10$ $C_2H_2O_4$ reducira četverovalentni mangan manganova dioksida MnO_2 u dvovalentni:



Ekvivalent mangana za ovu titraciju je dakle polovina njegove atomske težine : $\text{Mn}/2 = 54,93/2 = 27,465$, a ekvivalent manganova dioksida je polovina njegove molekularne težine : $\text{MnO}_2/2 = 86,93/2 = 43,465$. T. j. 1 ccm $n/10$ $C_2H_2O_4$ odgovara 0,0027465 g Mn, odnosno 0,0043465 g MnO_2 . Primjena ove indirektno titracije u praksi je kod određivanja Mn u čeliku po H a m p e-u i kod određivanja MnO_2 u manganovim rudama.

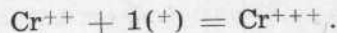
Iz gornja dva primjera titra mangana vidimo, da volumetrijski ekvivalent neke tvari ne mora biti uvijek isti za jednu te istu titracionu rastopinu. On ovisi od kemijske reakcije titracije. Isto tako i ekvivalent reagensa neke titracione rastopine ne mora biti uz isti normalitet rastopine isti. I on ovisi od kemijske reakcije titracije. Tako $n/10$ $K_2Cr_2O_7$ za oksidimetrijske titracije sadrži u 1 litri $K_2Cr_2O_7/60 = 4,9035$ g $K_2Cr_2O_7$. Ako međutim $K_2Cr_2O_7$ služi za određivanje olova ili barija prema kemijskoj reakciji:



onda 2 Pb odgovara 1 $K_2Cr_2O_7$, t. j. $1/2$ Pb [= 1 ekvivalent Pb(II)] odgovara $K_2Cr_2O_7/4$. Dakle $n/10$ $K_2Cr_2O_7$ za određivanje olova (ili barija) sadrži u 1 litri: $K_2Cr_2O_7/40 = 7,355$ g $K_2Cr_2O_7$.

Prema tome gram ekvivalent neke tvari nije stalna veličina, već ovisi od kemijske reakcije, u kojoj ta tvar učestvuje.

Rastopina CrCl₂. Kromoklorid i sulfat vrlo su jaka redukciona sredstva, te se njihove rastopine upotrebljavaju za mnoge potencimetričke titracije. Radi velike osjetljivosti prema kisiku (iz zraka) moramo titrati u struji dušika i to je razlog, da se u praksi rastopina CrCl₂ malo upotrebljava. Redukciono djelovanje osniva se na oksidaciji dvovalentnog kroma u trovalentni:

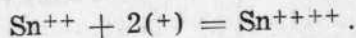


Rastopina CrCl₂ obično služi samo za predhodnu redukciju titriranog sastojka, koji zatim potencimetrički titriramo s nekim oksidansom (na pr. kod određivanja Mo u čeliku po Klinger-u).

Rastopinu CrCl₂ možemo pripremiti iz metalnog kroma ili iz K₂Cr₂O₇ preko kromoacetata. I ako je rastopina CrCl₂ priređena preko kromoacetata stalnija, ipak ju u praksi pripremamo iz metalnog kroma, jer je ovaj postupak mnogo jednostavniji.

Oko 20 g elektrolitičkog kroma (na pr. od I. G. Farbenindustrie — Frankfurt) stavi u erlenmajericu od 500 ccm, dodaj 200 ccm vrele HCl (1 + 1) i prelij s 2 cm debelim slojem čistog petroleuma (koji štiti stvoreni CrCl₂ od oksidacije sa zrakom). Tikvicu zatim pokrij s urnim staklom. Nakon rastapanja kroma otpipetiraj dobijenu rastopinu CrCl₂ u titracioni aparat na pr. po Dickens-u (sl. 16.), u kome se nalazi 2,5 litre iskuhane destilirane vode prelite s 2 cm debelim slojem čistog petroleuma. Zatim iz aparata istjeraj pomoću dušika ili vodika sav zrak. Dobijena rastopina CrCl₂ je ca n/7.

Rastopina SnCl₂ se kao titraciona rastopina također u praksi vrlo rijetko upotrebljava, jer je i kod nje potrebno potencimetričko indiciranje ekvivalentne točke. Njeno redukciono djelovanje osniva se na oksidaciji dvovalentnog kositra u četvevalentni :



Kako ovu oksidaciju izaziva i kisik iz zraka, moramo rastopinu SnCl₂ čuvati u atmosferi vodika ili CO₂, a i samu titraciju provodati bez pristupa zraka. U praksu je ušlo jedino potencimetričko određivanje željeza u željeznim rudačama i troskama po Feil-u :



Dakle 1 Sn odgovara 2 Fe, t. j. 118,7 g Sn odgovara 111,68 g Fe. Želimo li, da 1 ccm rastopine SnCl₂ reducira upravo 0,01 g Fe, t. j. kod 0,5 g odvage tvari da 1 ccm odgovara 2% Fe, mora 1 litra rastopine sadržavati: $0,01 \times 1000 \times 118,7/111,68 = 10,63$ g Sn. Stanoklorid kristalizira s dvije molekule vode SnCl₂ · 2 H₂O,

te je 10,63 g Sn sadržano u: $10,63 \cdot 225,65/118,7 = 20,21$ g stanoklorida. Dakle 20,5 g kemijski čistog stanoklorida (Stannum chloratum cryst. pro anal.) rastopi u odmjernoj tikvici od 1000 ccm u 40 ccm konc. HCl i razrijedi s vodom na 1 litru. Dobijenu rastopinu stavi na pr. u titracioni aparat po Dickens-u (sl. 16.) i čuvaj u atmosferi vodika ili CO_2 . Titar se u početku malo mijenja, ali je poslije stalan. Određujemo ga s kemijski čistim Fe_2O_3 potenciometričkom titracijom.

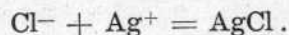
TALOŽNE METODE.

Kod gravimetrijskog određivanja nekog sastavnog dijela analizirane tvari taložimo ovaj dodatkom suviška taložnog sredstva (reagensa), a dobijeni talog zatim važemo i iz njegove težine izračunamo količinu traženog sastavnog dijela. Mjesto tog postupka možemo dodavati reagens upravo tako dugo, dok se još stvara talog, te iz potrošene količine reagensa izračunati traženi sastavni dio. To je princip taložnih metoda volumetrije: traženu tvar titriramo s rastopinom reagensa, s kojim daje netopivi, odnosno vrlo teško topivi talog. U principu bi dakle mogli taložnim metodama volumetrije određivati sve tvari, koje možemo određivati i gravimetrijski. To je međutim nemoguće radi toga, jer ima vrlo malo taložnih reakcija, kod kojih se lako vidi svršetak stvaranja taloga, t. j. postignuće ekvivalentne točke. To je razlog, da su taložne metode volumetrije u praksi razmjerno malobrojne. Skoro svaka naime taložna reakcija ima svoju posebnu indicaciju ekvivalentne točke, odnosno treba svoj poseban indikator.

Titracija bez indikatora je najjednostavnija, jer konac reakcije vidimo po tome, što se više ne stvara talog. U praksi tu vrstu titracije upotrebljavamo kod volumetrijskog određivanja srebra po Gay-Lussac-u titriranjem s rastopinom NaCl. Kod toga se stvara bijeli talog AgCl, koji se kratko pred postignućem ekvivalentne točke koagulira i sjedne na dno, a iznad taloga zaostane bistra tekućina. Na taj način možemo daljnim dodatkom NaCl točno vidjeti, kada se više ne stvara AgCl i time vrlo točno odrediti konac titracije.

Titracija po Mohr-u. Rastopini, koju titriramo, dodamo indikator, koji s rastopinom reagensa daje obojeni talog tek onda, kada je sav titrirani sastojak istaložen. Primjenu ove indicacije ekvivalentne točke imamo u praksi kod određivanja klorida u vodi po Mohr-u. Rastopini, koja sadrži kloride, dodamo rastopine kalijeva kromata $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i titriramo s rastopinom srebr-

nog nitrata AgNO_3 . Kod toga se najprije talože klorovi ioni sa srebrnim ionima stvarajući talog srebrnog klorida:



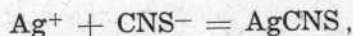
Onoga časa, kada su svi klorovi ioni oboreni kao AgCl , t. j. postigućem ekvivalentne točke, daje prva suvišna kap rastopine AgNO_3 crveno smeđi talog srebrnog kromata Ag_2CrO_4 , koji nastaje spajanjem srebrnih iona s kromat-ionima CrO_4^{--} :



Svršetak titracije klorida s rastopinom AgNO_3 ustanovljujemo dakle po stvaranju crveno smeđeg taloga. Postavlja se sada pitanje, zašto se baš obara najprije talog AgCl , a tek zatim talog Ag_2CrO_4 . Razlog je, što je talog AgCl teže topiv od taloga Ag_2CrO_4 , t. j. kada se i stvori dodatkom AgNO_3 talog Ag_2CrO_4 , on sam odmah reagira s prisutnim ionima klora i daje teže topivi talog AgCl , a ta izmjena ide tako dugo, dok su prisutni klorovi ioni: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{Cl}^- = 2 \text{AgCl} + \text{CrO}_4^{--}$. Posljedica je toga, da se najprije stvara AgCl , a tek nestankom klorovih iona Ag_2CrO_4 . Kako je Ag_2CrO_4 topiv u kiselinama, možemo po Mohr-u titrirati samo neutralne rastopine klorida.

Mohr-ovom metodom možemo titrirati i vrlo razrijeđene rastopine klorida (kao na pr. u pitkoj vodi) upotrebom čak $n/100 \text{ AgNO}_3$. Ali u tom slučaju moramo uzeti u obzir korekturu indikatora, jer je za stvaranje vidljivog taloga Ag_2CrO_4 potrebna izvjesna količina AgNO_3 , koja kod $n/100 \text{ AgNO}_3$ iznaša 0,4 ccm, koje moramo odbiti od potrošenih ccm $n/100 \text{ AgNO}_3$.

Titracija po Volhard-u. Kod ove taložne metode stvara dodani indikator postignućem ekvivalentne točke obojeni topivi kemijski spoj. Dodamo li naime rastopini srebra nešto rastopine soli trovalentnog željeza (feri-soli) i titriramo srebro s rastopinom amonijeva ili kalijeva rodanida, taloži se bijeli talog srebrnog rodanida AgCNS , dok se svo srebro ne istaloži, a tada se oboji rastopina crveno od nastalog topivog željeznog rodanida $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. Kemijski proces titracije je:



a prva suvišna kap rastopine rodanida s prisutnim feri-ionima daje crveno obojen ferirodanid, koji time indicira ekvivalentnu točku:



Razlog, da se stvara najprije AgCNS , a zatim $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, leži u netopivosti AgCNS , odn. u topivosti $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, tako da i stvoreni $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ odmah daje s još prisutnim srebrnim ionima talog AgCNS :



Volhard-ovu metodu možemo upotrebiti i za određivanje klorida i ostalih iona, koji daju talog s Ag^+ . Postupak je, da ispitivanoj rastopini dodamo u suvišku poznate rastopine srebra, pri čemu se obori dotični netopivi srebrni spoj, a zatim suvišak srebra retitriramo s rastopinom rodanida uz feri-sol kao indikator. Tako na pr. rastopini klorida dodamo u suvišku određeni volumen poznate rastopine srebra, kod čega se obori netopivi AgCl . Prije nego retitriramo suvišak rastopine srebra ofiltriramo talog AgCl , jer bi on kod retitracije sam trošio rodanid stvarajući još teže topivi AgCNS :



Filtriranje AgCl možemo izbjeći, ako prije retitriranja tekućinu zakuhamo, kod čega se AgCl koagulira i u tom stanju ne reagira s CNS^- , bar ne za vrijeme retitriranja. Razlika volumena u suvišku dodane rastopine srebra i titracijom potrošene rastopine rodanida je volumen rastopine srebra potrošene na klorid. Kod upotrebe ove metode za određivanje bromida, jodida i rodanida nije potrebno odijeliti taloge AgBr , AgJ i AgCNS prije retitriranja s rastopinom rodanida, jer su ovi talozi približno jednako netopivi.

Sam rodanid-ion ne možemo direktno titrirati s rastopinom srebra, jer se dodatkom feri-soli stvoreni $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ uklopi u talog AgCNS , pa prijelaz boje iz crvenog u bezbojno nije jasan.

Prednost Volhard-ove metode pred Mohr-ovom je u tome, što po Volhard-u možemo titrirati i u kiselim rastopinama, jer je talog AgCNS u razrijeđenim kiselinama netopiv, a i $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ je također stabilan u kiselinama. Samo ne smiju biti prisutni nitrozni plinovi, koji razaraju rodanid. Zato rastopine, koje se dobijaju rastapanjem s HNO_3 , prije titracije prokuhamo, da istjeramo dušične okside.

U praksi se Volhard-ova metoda dosta upotrebljava za volumetrijsko određivanje klorida, srebra (u legurama) i bakra (u rudama i metalurškim proizvodima).

Adsorpcioni indikatori. U novije doba uveo je Fajans u volumetriju t. zv. adsorpcione indikatore za titraciju halogenida s rastopinom srebra i obratno. To su organske boje, koje

se u ekvivalentnoj točki adsorbiraju uz promjenu boje na titracijom nastali talog.

Uzmimo kao primjer titriranje rastopine klorida s rastopinom srebra uz indikator fluorescein (5 kapi 0,2%-tne rastopine fluoresceina u alkoholu ili fluorescein-natrija u vodi). U rastopini imamo negativno nabijen Cl^- , pozitivno nabijen Ag^+ i negativno nabijen ion fluoresceina uz ostale ione, koji ne učestvuju u reakciji titracije. Dodavanjem rastopine srebra stvara Ag^+ s Cl^- talog AgCl . Ovaj ima svojstvo, da na svojoj površini veže, adsorbira, neke ione iz rastopine, u kojoj se nalazi. Kako su tokom titracije u rastopini u suvišku prisutni negativno nabijeni klorovi ioni, to će se oni adsorbirati na AgCl i nabiti ga negativno. Na ovako negativno nabijen AgCl ne mogu se adsorbirati i u rastopini prisutni negativno nabijeni ioni fluoresceina, jer se istoimeni naboji odbijaju. Istalože li se međutim svi klorovi ioni postignućem ekvivalentne točke i prvom suvišnom kapi rastopine srebra dođu u titriranu rastopinu slobodni pozitivno nabijeni srebrni ioni, adsorbirat će se ovi na talog AgCl i nabiti ga pozitivno. Na ovako pozitivno nabijen AgCl adsorbiraju se sada i suprotno nabijeni negativni ioni fluoresceina. Kako je boja adsorbiranih iona fluoresceina ružičasta, a slobodnih iona žuto-zelena, to će se u ekvivalentnoj točki obojadesati talog AgCl ružičasto i time indicirati svršetak titracije. Kod tog procesa adsorpcije važno je i to, što se ioni, koje titracijom određujemo (u ovom slučaju Cl^-), jače adsorbiraju od iona indikatora (na pr. fluoresceina) i na taj način onemogućuju bojadisanje taloga AgCl prije ekvivalentne točke. Uzmemo li međutim za gornju titraciju klorida mjesto fluoresceina eozin (0,2%-tna rastopina eozin-natrija u vodi ili eozina u alkoholu), doći će do bojadisanja taloga već na početku titracije, jer se eozin jače adsorbira od Cl^- . Titriramo li pak s rastopinom srebra rastopinu bromida ili jodida ili rodanida, možemo upotrebiti i eozin, jer se Br^- , J^- i CNS^- jače adsorbiraju na AgBr , AgJ , odnosno AgCNS od eozina, tako da se on adsorbira tek postignućem ekvivalentne točke i obojadiše talog ljubičasto crveno. Dakle za titriranje rastopine klorida možemo uzeti kao indikator samo fluorescein, dok za bromid, jodid i rodanid možemo uzeti i fluorescein i eozin. Prednost eozina pred fluoresceinom je u tome, što eozin možemo upotrijebiti i u kiselim rastopinama, a fluorescein samo u neutralnim ili slabo alkaličnim. Kako su fluorescein i eozin slabe kiseline, koje daju u rastopini obojen anion, to su oni predstavnici kiselih boja.

Obrnuti slučaj imamo kod titracije rastopine srebra s rastopinom halogenida uz bazični indikator. Bazični indikator je slaba baza, koja u rastopini daje obojeni pozitivno nabijeni kation,

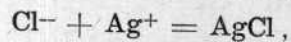
kao na pr. rodamin 6 G. Titrimo li rastopinu srebra s rastopinom bromida uz rodamin 6G (0,2%-tna rastopina u vodi), imamo u rastopini pozitivno nabijene Ag^+ -ione, negativno nabijene Br^- -ione i pozitivno nabijene ione rodamina. Dodavanjem Br^- -iona rastopini Ag^+ -iona stvara se talog AgBr , koji adsorbira u suvišku prisutne Ag^+ -ione i time se nabije pozitivno. Radi toga se tokom titracije ne može na AgBr adsorbirati i istovrsno nabijeni ion rodamina. Postignućem ekvivalentne točke nestaje Ag^+ -iona iz rastopine i prvom suvišnom kapi bromida nalaze se u rastopini u suvišku negativno nabijeni Br^- -ioni. Ovi se adsorbiraju na AgBr , nabiju ga negativno, te na taj način omoguće i adsorpciju suprotno nabijenih iona rodamina. Adsorbirani rodamin obojaviše talog AgBr modro-ljubičasto i time indicira konac titracije. Rodamin 6G možemo upotrebiti u HNO_3 kiselim rastopinama.

Adsorpcioni indikatori se zasada u praksi slabo upotrebljavaju, ali će se u budućnosti sigurno radi jednostavnosti titracije sve više upotrebljavati, pa ih zato ovdje i spominjemo.

X $n/10 \text{AgNO}_3$. Rastopinu srebrnog nitrata možemo pripremiti rastapanjem metalnog srebra u HNO_3 ili direktnim rastapanjem AgNO_3 u vodi. Ova posljednja rastopina je bolja zato, jer ju možemo upotrebiti i za titraciju po Mohr-u, koja zahtjeva neutralne rastopine. $n/10 \text{AgNO}_3$ sadržava u 1 litri desetinu gramekvivalenta srebra, t. j. desetinu gramatoma: $107,88/10 = 10,788 \text{ g Ag}$. Ta količina srebra sadržana je u: $\text{AgNO}_3/10 = 169,888/10 = 16,9888 \text{ g AgNO}_3$. Dakle $n/10 \text{AgNO}_3$ dobijemo rastapanjem $16,9888 \text{ g AgNO}_3$ u 1 litri vode.

U tu svrhu osuši kod 150°C nešto više od 17 g kemijski čistog srebrnog nitrata (Argentum nitricum cryst. pro anal.), odvagaj točno 16,9888 g u odmjernu tikvicu od 1 litre, rastopi u vodi i razrijedi na 1000 ccm. Dobijenu rastopinu čuvaj u smeđoj boci sa staklenim čepom, da ju ne mogu rastvarati sunčano svjetlo i prašina uz izlučivanje metalnog srebra u obliku crnog praha.

U praksi upotrebljavamo $n/10 \text{AgNO}_3$ najviše za volumetrijsko određivanje klorida. Titar za Cl^- dobijamo iz jednačbe:



t. j. 1 Ag^+ taloži 1 Cl^- , odnosno 107,88 g Ag^+ taloži 35,457 g Cl^- . Kako 1 ccm $n/10 \text{AgNO}_3$ sadrži 0,010788 g Ag, to 1 ccm $n/10 \text{AgNO}_3$ odgovara: $0,010788 \times 35,457/107,88 = 0,0035457 \text{ g Cl}^-$.

X $n/10 \text{NaCl}$. Ova rastopina sadržava u 1 litri desetinu gramekvivalenta klora, t. j. desetinu gramatoma : $35,457/10 =$

3,5457 g Cl. Ta se količina Cl nalazi u : $\text{NaCl}/10 = 58,454/10 = 5,8454$ g NaCl. Dakle n/10 NaCl sadržava u 1 litri 5,8454 g NaCl.

Oko 8 grama fino smrvljenog, kemijski čistog natrijeva klorida (Natrium chloratum pro anal.) zagrijavaj u električnoj peći kod oko 500°C do konstantne težine. Od ovako osušenog NaCl odvagaj tačno 5,8454 g u odmjernu tikvicu od 1 litre, rastopi u vodi i nadopuni na 1000 cm.

Titara za srebro dobijemo iz predhodne jednadžbe, t. j. 1 Ag odgovara 1 Cl, odnosno 35,457 g Cl odgovara 107,88 g Ag. Kako 1 ccm n/10 NaCl sadržava 0,0035457 g Cl, to 1 ccm n/10 NaCl odgovara: $0,0035457 \times 107,88/35,457 = 0,010788$ g Ag.

n/10 NH_4CNS . Ova rastopina sadrži u 1 litri desetinu gram-ekvivalenta CNS^- , t. j. $\text{CNS}^-/10 = 58,08/10 = 5,808$ g CNS^- . Toj količini CNS^- odgovara : $\text{NH}_4\text{CNS}/10 = 76,118/10 = 7,6118$ g NH_4CNS . Dakle n/10 NH_4CNS sadržava u 1 litri 7,6118 g NH_4CNS . Mjesto NH_4CNS možemo uzeti i KCNS : $97,17/10 = 9,717$ g KCNS .

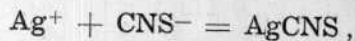
Kako je NH_4CNS vrlo higroskopan, to je nemoguće direktnom odvagom pripremiti n/10 NH_4CNS . Zato napravimo nešto jaču rastopinu, koju nakon određivanja titra razrijedimo na tačno desetinu normalnu. Stoga oko 8—9 g suhog, kemijski čistog amonijeva rodanida (Amonium rhodanatum pro anal.) rastopi u odmjernoj tikvici u 1000 ccm vode. Za određivanje titra odpipetiraj 25 ccm n/10 AgNO_3 u porculansku zdjelu od $\frac{1}{2}$ litre, razrijedi s vodom na oko 200 ccm, dodaj 5 ccm HNO_3 (1 + 1) i 5 ccm rastopine indikatora (amonijev ferisulfat). Zatim titriraj uz snažno miješanje s rastopinom NH_4CNS tako dugo, dok se ne stvori stalno slabo smeđe-crveno obojenje. Faktor normaliteta je:

$$F = \frac{25}{\text{ccm NH}_4\text{CNS}}$$

Hoćemo li napraviti tačno n/10 NH_4CNS postupamo ovako: Ako smo na pr. na 25 ccm n/10 AgNO_3 potrošili 24 ccm rastopine NH_4CNS , znači da tih 24 ccm NH_4CNS moramo razrijediti na 25 ccm, da rastopina bude tačno n/10 NH_4CNS . Ako pak na 24 ccm moramo dodati (25—24) ccm vode, onda moramo na 900 ccm rastopine NH_4CNS dodati: $900 \times (25 - 24)/25 = 36$ ccm vode. Ili općenito na a ccm rastopine NH_4CNS moramo dodati:

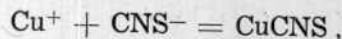
$$\frac{a \times (25 - \text{ccm NH}_4\text{CNS})}{\text{ccm NH}_4\text{CNS}} = \text{ccm H}_2\text{O}.$$

Titlar za srebro ove n/10 NH_4CNS dobijamo iz jednačbe:



t. j. 1 Ag odgovara 1 CNS, odnosno 107,88 g Ag odgovara 58,08 g CNS. Kako 1 ccm n/10 NH_4CNS sadrži 0,005808 g CNS, to 1 ccm n/10 NH_4CNS odgovara: $0,005808 \times 107,88/58,08 = 0,010788$ g Ag.

Titlar za bakar dobijamo na isti način, jer CNS^- reagira s jednovalentnim bakrenim ionom uz stvaranje taloga kuprodanida prema jednačbi:



t. j. 1 CNS odgovara 1 Cu, odnosno 58,08 g CNS odgovara 63,57 g Cu. Dakle 1 ccm n/10 NH_4CNS odgovara 0,006357 g Cu.

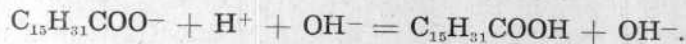
Rastopinu ferisulfata, koja služi kao indikator za titraciju po Volhard-u, dobijamo rastapanjem 10 g amonijeva ferisulfata (Ferri-ammonium sulfuricum cryst. pro anal.) u smjesi od 80 ccm vode i 10 ccm HNO_3 (1 + 1). Kod titracije dodajemo 5 ccm.

Rastopina K_2CrO_4 , koja služi kao indikator za titraciju po Mohr-u, sadrži u 100 ccm vode 5 g kalijeva kromata (Kalium chromicum pro anal.). Kod titracije dodajemo 2 ccm.

Hidrolitički postupak. Vidjeli smo (str. 32.), da je hidroliza raspadanja molekula vode H_2O na njene ione H^+ i OH^- u prisutnosti takvih iona, koji se s ionima vode spajaju u nedisociirane molekule. Tako se i kalijev palmitat, t. j. kalijeva sol palmitinske kiseline $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOK}$, disociira na kalijeve K^+ i palmitat-ione $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$:

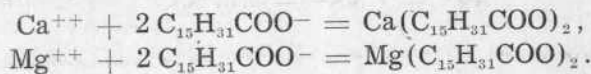


Ovi se palmitat-ioni odmah spajaju s vodikovim ionima (H^+) vode u nedisociirane molekule palmitinske kiseline:



Na taj način palmitat-ioni vežu vodikove ione iz vode, a istovremeno ostaju slobodni hidroksilni ioni (OH^-). Posljedica je, da ovakva vodena rastopina kalijeva palmitata reagira lužnato i bojadiše se na pr. s fenolftaleinom crveno. Kažemo, da se kalijev palmitat u vodi hidrolizira. Imamo li u vodenoj rastopini prisutne kalcijeve i magnezijeve ione i dodajemo li takvoj ras-

topini kalijeva palmitata, spajaju se palmitat-ioni s ionima kalcija i magnezija u netopive sapune i obaraju se kao talog:



(Kažemo da se stvaraju netopivi sapuni, jer su ovi soli palmitinske, stearinske i nekih drugih organskih kiselina.)

Ovo svojstvo kalijeva palmitata, da stvara s ionima kalcija i magnezija netopive sapune i da se u vodi hidrolizira, upotrebljavamo u praksi za određivanje tvrdoće vode po *Blacher-u*. Tvrdoću vode sačinjavaju u njoj rastopljene kalcijeve i magnezijeve soli. Titriramo li na pr. rastopinu $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, kojoj smo dodali par kapi fenolftaleina, s rastopinom kalijeva palmitata, talože se kalijev i magnezijev palmitat. Onoga trena kada smo istaložili sav kalcij i magnezij, prva se suvišna kap kalijeva palmitata hidrolizira i obojadiše rastopinu crveno. Na taj način pomoću hidrolize indiciramo ekvivalentnu točku.

n/10 rastopina kalijeva palmitata. Palmitinska kiselina $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ je jednobazična kiselina, te je njen ekvivalent njena molekularna težina: 256,26. Kako rastopinu kalijeva palmitata dobivamo neutralizacijom rastopine palmitinske kiseline s kalijevom lužinom, to za pripremu 1 litre n/10 rastopine moramo uzeti desetinu gramekvivalenta palmitinske kiseline: 25,626 g.

Odvagni 25,63 g najčišće palmitinske kiseline (*Acidum palmitinum puriss.*) u odmjernu tikvicu od 1 litre, dodaj 0,1 g fenolftaleina, zatim 500 ccm 96%-tnog alkohola i 300 ccm dest. vode. Dobivenu smjesu zagrij na vodenoj kupelji, kod čega se veći dio palmitinske kiseline rastopi. U međuvremenu napravi rastopinu kalijeve lužine rastapanjem 7—8 g KOH u 50 ccm 96%-tnog alkohola. Sada ovu alkoholnu KOH dodavaj po malo iz jedne birete rastopini palmitinske kiseline u odmjernoj tikvici, dok se sva kiselina ne rastopi i rastopina postane slabo ružičasta. Ako kod toga rastopina postane jako crvena uslijed suviška KOH, ukloni ovaj opreznim dodavanjem n/10 HCl do prijelaza boje u slabo ružičastu. Nakon ohlađenja na 20°C nadopuni rastopinu palmitata s 96%-tnim alkoholom na 1000 ccm.

Dobivena rastopina palmitata je n/10, ali ipak kontroliramo njen titar s vapnenom vodom na slijedeći način: Najprije napravi zasićenu rastopinu kemijski čistog kalcijeva oksida (*Calcium oxydatum causticum e marmore pro anal.*), pusti da se slegne kroz dan dva i od bistre rastopine odpipetiraj 20 ili 25 ccm u erlenmajericu od 300 ccm. K tome dodaj oko 90 ccm hladne prokuhane vode (bez CO_2 !), zatim par kapi fenolftaleina i titiraj s n/10 HCl do bezbojnog. Zatim ovu prema fenolftaleinu

neutralnu rastopinu titriraj uz jako mućkanje s rastopinom palmitata do stalne jako ružičaste boje. Titracija je dobro izvedena, ako ova ružičasta boja nestane dodatkom 0,3 ccm n/10 HCl. Ako moraš dodati više od 0,3 ccm n/10 HCl, znači da je rastopina pretitrirana, te od potrošenih ccm rastopine palmitata odbij taj višak (iznad 0,3 ccm). Ako su potrošeni ccm rastopine palmitata jednaki ccm n/10 HCl potrošenim na titraciju vapnene vode, onda je rastopina palmitata točno n/10, a ako nisu, onda je faktor normaliteta rastopine palmitata:

$$F = \frac{\text{ccm n/10 HCl}}{\text{ccm palmitata}}$$

Do iste ružičaste boje titriramo kasnije i onu vodu, kojoj želimo odrediti tvrdoću po Blacher-u.

U 1 litri n/10 rastopine kalijeva palmitata nalazi se desetina gramekvivalenta palmitinske kiseline: $C_{15}H_{31}COOH/10$. Kako iz gornje jednačbe izlazi, da 2 $C_{15}H_{31}COO^-$ obara 1 Ca^{++} , to je desetina gramekvivalenta kalcijeva oksida: $CaO/2 \times 10 = 56,08/20 = 2,804$ g CaO. Dakle 1 ccm n/10 rastopine palmitata odgovara: 0,002804 g CaO ili 2,8 mg CaO. Na isti način desetina gramekvivalenta magnezijeva oksida: $MgO/20 = 40,32/20 = 2,016$ g MgO. T. j. 1 ccm n/10 palmitata odgovara 2,016 mg MgO. Prema tome je 2,8 mg CaO ekvivalentno s 2,016 mg MgO, odnosno 10 mg CaO odgovara 7,19 mg MgO.

Tvrdoću vode izražavamo u stupnjevima. Kod nas se upotrebljavaju t. zv. njemački stupnjevi tvrdoće, a postoje još francuski i engleski. 1 njemački stupanj tvrdoće odgovara 10 mg CaO u 1 litri vode. Kako 1 ccm n/10 rastopine palmitata odgovara 2,8 mg CaO, to 1 ccm n/10 rastopine palmitata odgovara 2,8° tvrdoće, ako titriramo 100 ccm vode. Titriramo li 200 ccm vode, onda naravno 1 ccm n/10 rastopine palmitata odgovara 1,4° tvrdoće. Hoćemo li, da 1 ccm rastopine palmitata odgovara baš 1 stupnju tvrdoće, moramo napraviti 2,8 puta razrijeđeniju rastopinu palmitata, t. j. n/28. Nju možemo lako dobiti, ako na pr. 400 ccm n/10 rastopine palmitata razrijedimo na 1120 ccm s 96%-tnim alkoholom ili ako rastopimo $25,63/2,8 = 9,2$ g palmitinske kiseline uz dodatak od $7,5/2,8 = 2,7$ g KOH na 1 litru kao prije.

Za određivanje titra n/28 rastopine K-palmitata napravimo mjesto rastopine CaO, rastopinu od 4,355 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ u litri vode, jer Ba^{++} -ioni daju također netopive sapune kao i Ca^{++} -ioni. 1 ccm ove rastopine sadržaje količinu BaO, koja je baš ekvivalentna 1 mg CaO. Odpipetiramo li dakle 10 ccm te rastopine,

onda bi za njih morali trošiti 10 ccm rastopine palmitata, ako je ona takva, da 1 ccm odgovara baš 1° njem. tvrdoće.

Ovdje potpunosti radi spominjemo još jednu primjenu taložnih metoda za određivanje tvrdoće vode, i to metodu po Clark-u, koja se mnogo upotrebljava u praksi za tehničku analizu vode. Kod ove metode na mjesto rastopine kalijeva palmitata upotrebljavamo rastopinu sapuna, i to rastopinu kalijeve soli stearinske kiseline $C_{17}H_{35}COOK$. Dodajemo li vodi, u kojoj ima kalcijevih i magnezijevih soli, rastopine sapuna, talože se netopivi kalcijevi i magnezijevi sapuni. Mućkamo li snažno za vrijeme titracije, to će prva suvišna kap rastopine sapuna stvoriti na površini stalnu pjenu i time indicirati svršetak titracije. Tako dugo naime, dok se sapunska rastopina troši na kalcijeve i magnezijeve soli, ne će se stvarati nikakva pjena, već samo talog.

Rastopina sapuna po Clark-u. 150 g olovnog sapuna (Bleipflaster) smekšaj na vodenoj kupelji, dodaj mu 40 g čistog K_2CO_3 i miješanjem pretvori sve u jednoličnu masu. Kod toga prelazi Pb-sapun (Pb-stearat) u K-sapun (K-stearat $C_{17}H_{35}COOK$). Dodaj alkohola i mućkaj, da se K-sapun rastopi; pusti neko vrijeme neka stoji, onda odfiltriraj, a iz bistre rastopine oddestiliraj alkohol, pa dobiveni sapun osuši na vodenoj kupelji.

20 g tog sapuna rastopi u 1 litri 56%-tnog alkohola.

Da odrediš titar, napravi rastopinu od 0,523 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ u litri vode. Uzmi 100 ccm ove rastopine, stavi ih u bocu od 300 ccm, koju možeš začepiti, i titriraj s rastopinom sapuna uz mućkanje, dok ne nastane pjena, koja ostaje kroz 5 minuta. Ako je rastopina sapuna ispravne koncentracije, onda bi morali trošiti 45 ccm rastopine sapuna. Trošimo li manje od 45 ccm, onda ju moramo još dalje razrijediti s 56%-tnim alkoholom. Ako na pr. za 100 ccm barijeve rastopine trošimo 40 ccm rastopine sapuna, onda k 40 ccm rastopine sapuna moramo dodati 5 ccm 56%-tnog alkohola, a na 900 ccm rastopine moramo dodati: $900 \times 5/40 = 112,5$ ccm 56%-tnog alkohola.

Clark-ovu rastopinu možemo kupiti i gotovu (Solutio saponis nach Clark).

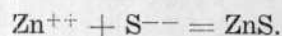
45 ccm Clark-ove rastopine odgovara 12 stupnjeva tvrdoće kod titriranja 100 ccm vode. Ako imamo vodu tvrdu od 12° , moramo ju najprije razrijediti na određeni volumen i zatim alikvotni dio titrirati. Zato obično metodu po Clark-u upotrebljavamo za određivanje tvrdoće već umekšanih voda.

Metoda dodirnom reakcijom (njem. Tüpfelreaktion, franc. reaction à la touche) prije se je mnogo upotrebljavala, dok se danas u praksi sve manje upotrebljava, i to još samo za određi-

vanje cinka po Schaffner-u i Galleti-Fahlberg-u, te za određivanje olova po Alexander-Low-u.

Princip metode je slijedeći: Titriranoj rastopini dodajemo rastopine reagensa, kod čega se stvara talog. Od bistrte tekućine iznad taloga nakon svakog dodatka reagensa uzmemo jednu kap, stavimo ju u jažicu bijele porculanske pločice ili na filterpapir, te joj dodamo jednu kap rastopine indikatora, koji s reagensom daje karakteristično obojenje. Tako dugo, dok se reagens troši na stvaranje taloga, ne ćemo dobiti dodirnom reakcijom nikakvo obojenje. Ali onog trena, kada je titracija završena, t. j. kada se reagens nalazi u titriranoj rastopini u suvišku, dat će uzeta kap s indikatorom obojenje i time indicirati svršetak titracije. Indiciranje ekvivalentne točke izvađamo dakle izvan same rastopine, koju titriramo. Važno je, da uzeta kap bude potpuno bistra, jer bi i malo taloga u njoj moglo reagirati s indikatorom, budući da talog sam sadrži reagens i na taj način ne bi bilo moguće odrediti svršetak titracije. Na slijedeća tri primjera vidjet ćemo primjenu ove metode.

Schaffner-ova metoda određivanja cinka osniva se na titraciji rastopine cinka s rastopinom natrijeva sulfida Na_2S , kod čega se stvara talog cinkova sulfida:



Dodirnu reakciju vršimo na papiru natopljenom olovnom acetatom, t. zv. olovnom papiru. Onoga trena kada je titracija završena, t. j. kada je Na_2S u suvišku, daje izvađena kap bistrte tekućine na olovnom papiru smeđu do crnu mrlju od nastalog olovnog sulfida:

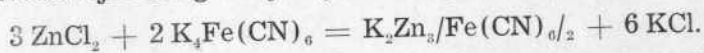


Rastopina Na_2S . U praksi upotrebljavamo empiričku rastopinu Na_2S , koje 1 ccm odgovara 1% Zn kod 0,5 g odvage probe, t. j. 1 ccm taloži 0,005 g Zn, a 1000 ccm taloži 5 g Zn. Iz gornje jednačbe reakcije izlazi da 1 Zn odgovara 1 S, odnosno 1 Zn odgovara 1 Na_2S . Kako natrijev sulfid kristalizira s 9 molekula vode, to 1 Zn odgovara 1 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, odnosno 240,2 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ taloži 65,38 g Zn. Odatle izlazi, da je za taloženje 5 g Zn potrebno: $5 \times 240,2 / 65,38 = 18,37$ g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Dakle rastopina Na_2S , koje 1 ccm odgovara 0,005 g Zn, mora sadržavati u 1 litri 18,37 g kristaliziranog natrijeva sulfida.

Kako je kristalizirani Na_2S higroskopan, to je nemoguće direktnom odvagom dobiti gornju rastopinu. Zato pravimo rastopinu Na_2S rastapanjem 20—25 g kristala kemijski čistog natrijeva sulfida (Natrium sulfuratum pro anal.) u 1000 ccm vode. Dobivena rastopina Na_2S nije stalnog titra, jer se pomalo

oksidira sa zrakom u tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Radi toga moramo uvijek titrirati uz samu probu i poznatu rastopinu cinka, t. zv. titar-rastopinu. Ovo je potrebno i radi toga, da budu uvijek isti svi uslovi titracije, jer samo na taj način dobivamo ovom metodom zadovoljavajuće rezultate. Titar-rastopinu moramo pripremiti rastapanjem tolike količine kemijski čistog cinka (Zincum metallicum granulat. pro anal.), da se u titraciju uzeta količina ne razlikuje od količine cinka same probe za više od $\pm 2\%$. Prema tome možemo Schaffner-ovu metodu praktički upotrebljavati samo kao pogonsku metodu nekog rudnika ili talionice cinka, gdje je sadržaj cinka analizirane probe približno poznat i konstantan. Sadržaj kiseline i željeza ove titar-rastopine mora biti približno isti kao i same probe. Općenito moramo s titar-rastopinom postupati isto kao i sa samom probom.

Galleti-Fahlberg-ova metoda osniva se na titraciji rastopine cinka s kalijevim ferocijanidom $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, kod čega se stvara bijeli talog kalijevog cinkovog ferocijanida:



Kao indikator služi obično rastopina uranilacetata $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ili uranilnitrata $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, a možemo uzeti i rastopinu amonijeva molibdata. Postignućem naime ekvivalentne točke dolaze prvom suvišnom kapi rastopine $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ u titriranu rastopinu slobodni ferocijanid-ioni $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Ako od ove bistre istitrirane rastopine iznad taloga stavimo jednu kap na bijelu porculansku pločicu i k njoj dodamo jednu kap rastopine indikatora, recimo uranilne soli, stvara se smeđa boja od uranilferocijanida (UO_2)₂ $\text{Fe}(\text{CN})_6$:



Tako dugo, dok se ferocijanid troši na cink, ne može se stvoriti smeđe obojenje dodirnom reakcijom. Čim se dakle to obojenje pojavi, titracija je završena. Naročito moramo paziti, da za indikaciju uzmemo bistru kap tekućine, jer UO_2^{++} reagira i sa $\text{K}_2\text{Zn}_3/\text{Fe}(\text{CN})_{6/2}$, te bi nastalo smeđe obojenje daleko prije ekvivalentne točke.

Rastopina $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Iz praktičnih razloga upotrebljavamo empiričku rastopinu, koje 1 ccm odgovara 0,005 g Zn, t. j. kod 0,5 g titrirane odvage 1 ccm odgovara 1% Zn. Iz gornje jednadžbe reakcije izlazi, da 2 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ talože 3 Zn. Kako kalijev ferocijanid kristalizira s 3 molekule vode $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, to $2 \times 422,38 = 844,76$ g kalijeva ferocijanida taloži $3 \times 65,38 = 196,14$ g cinka. 1000 ccm rastopine

$K_4Fe(CN)_6$ mora taložiti 5 g Zn, dakle 1 litra te rastopine mora sadržavati: $5 \times 844,76/196,14 = 21,54$ g kalijeva ferocijanida.

Kako kemijska reakcija ovisi od uslova titracije, napravi nešto jaču rastopinu, pa ju nakon određivanja titra s poznatom rastopinom cinka razrijedi s vodom na željeni titar. 22 g kemijski čistog kalijeva ferocijanida (Kalium ferrocyanatum pro anal.) i 7 g natrijeva sulfita (Natrium sulfurosum pro anal.), koji priječi oksidaciju, rastopi u 1000 ccm dest. vode.

Za određivanje titra pripremi rastopinu cinka, koje 1 ccm sadrži točno 5 mg Zn. Točno 5 g kemijski čistog cinka (Zincum metallicum granulat. pro anal.) rastopi u 20 ccm solne kiseline uz dodatak vode. Nakon rastapanja ohladi rastopinu i nadopuni ju u odmjernoj tikvici točno na 1000 ccm. Od ove rastopine uzmi za određivanje titra približno istu količinu cinka kao i kod analizirane probe. Općenito moraju biti i kod određivanja titra i kod titracije same probe svi uslovi jednaki. Ako smo na a ccm rastopine cinka kod određivanja titra potrošili b ccm rastopine $K_4Fe(CN)_6$, onda je njen titar :

$$1 \text{ ccm} = \frac{a \times 0,005}{b} = \text{g Zn,} \quad \text{odnosno} \quad \frac{a}{b} = \% \text{ Zn.}$$

Hoćemo li ovu rastopinu razrijediti tako, da 1 ccm odgovara točno 1 % Zn, moramo dodati na 900 ccm rastopine :

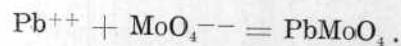
$$\frac{900 \times (a - b)}{b} = \text{ccm H}_2\text{O}$$

(b je naravno manje od a , jer je pripremljena rastopina $K_4Fe(CN)_6$ nešto jača nego što bi morala biti).

Rastopina indikatora je 1%-tna rastopina uranilacetata ili nitrata ili amonijeva molibdata. Kako je za stvaranje smeđeg obojenja potrebno izvjesno vrijeme, to moramo kod indikacije čekati oko pola minute prije nego zaključimo, da je titracija završena.

Radi sporosti indikacije dodirnom reakcijom, upotrebljava se danas sve više potenciometrička titracija, koja međutim još uvijek nije sasvim istisnula iz prakse ove stare metode.

Metoda po Alexander-Low-u za određivanje olova osniva se na taloženju olova kao olovni molibdat $PbMoO_4$ titracijom s rastopinom amonijeva molibdata:



Svršetak titracije indiciramo dodirnom reakcijom s rastopinom tanina, koja se u prisutnosti molibdat-iona oboji žuto smeđe. Stoga jednu kap bistre titrirane rastopine stavimo na bijelu porculansku pločicu i dodamo joj jednu kap rastopine tanina.

Rastopina amonijeva molibdata je empirička rastopina, koje 1 ccm taloži 0,01 g Pb, što kod 1 g odvage odgovara 1% Pb. Prema gornjoj jednadžbi reakcije 1 Pb odgovara 1 Mo. Trgovački amonijev molibdat ima kemijski sastav $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$, te 1 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$ odgovara 7 Pb. Prema tome 1236,3 g amonijeva molibdata taloži 1450,5 g olova. Kako 1000 ccm rastopine molibdata mora taložiti 10 g olova, to ova rastopina mora sadržavati : $10 \times 1236,3/1450,5 = 8,518$ g amonijeva molibdata u 1 litri. Titar ove rastopine ovisi o uslovima pripreme probe i titracije, te ga moramo odrediti pomoću titar-rastopine olova uz potpuno iste uslove kao i kod budućeg određivanja olova u analiziranoj probi. Naročito moramo paziti, da su količine olova titar-rastopine i rastopine analizirane probe, kao i koncentracija kiseline, približno iste.

Oko 9 g kemijski čistog amonijeva molibdata (Ammonium molybdaenicum pro anal.) rastopi u 100 ccm dest. vode, a eventualni mutež ukloni dodatkom par kapi rastopine NaOH. Dobijenu rastopinu razrijedi zatim u odmjernoj tikvici na 1 litru.

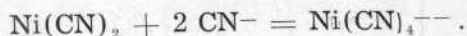
Titar-rastopina olova: rastopi točno 10 g kemijski čistog olova (Plumbum metallicum foliat. 1 mm pro anal.) u HNO_3 . Dobijenu rastopinu razrijedi na 1000 ccm (1 ccm sadrži 0,01 g Pb). Od ove rastopine uzmi za određivanje titra toliko, da količina olova bude približno jednaka količini olova u analiziranoj probi. Rastopinu zatim obradi na isti način kao i samu probu, t. j. upari sa H_2SO_4 , odfiltrirani PbSO_4 rastopi u rastopini amonijeva acetata i titriraj uz iste uslove kao i samu probu.

Rastopina tanina: rastopi 0,2 g kemijski čistog tanina (Acidum tannicum pro anal.) u 50 ccm dest. vode zakiseljene s 2 ccm octene kiseline. Ovu rastopinu čuvaj u dobro zatvorenoj boci kapalici.

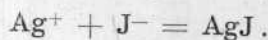
Titracija niklja po Moore-u. Dodajemo li slabo amonijakalnoj rastopini niklja rastopine kalijeva cijanida KCN, stvara se u početku talog nikaljnog cijanida:



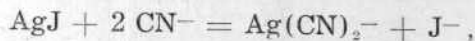
koji se daljnjim dodatkom KCN rastapa prelazeći u topivi kompleksni ion:



Ako rastopini niklja dodamo prije dodatka KCN rastopine srebrna nitrata AgNO_3 i kalijeva jodida KJ, nastaje u rastopini niklja mutež od taloga srebrna jodida AgJ:



Ako sada ovako mutnoj rastopini niklja dodajemo pomalo rastopine KCN, troši se KCN za stvaranje nikalnog kompleksnog iona. Kada se međutim sav nikalj kompleksno vezao, stupi suvišni KCN u reakciju s mutežom AgJ dajući s njime topivi kompleksni ion :



t. i kada je u rastopini KCN u suvišku, nestaje mutež od AgJ.

Gornje kemijske reakcije između KCN, Ni i AgJ služe za volumetrijsko određivanje Ni : rastopinu Ni titriramo s rastopinom KCN, a kao indikator služi u rastopini Ni razmuljeni talog AgJ, koji se postignućem ekvivalentne točke rastopi sa suviškom KCN.

Ova Moore-ova metoda volumetrijskog određivanja Ni najviše se upotrebljava u praksi za brzo određivanje Ni u čeliku. Kako rezultat titracije ovisi od uslova pripreme rastopine čelika, a naročito od koncentracije amonijaka u titriranoj rastopini, kao i od načina titracije, najbolje je da odredimo titar rastopine KCN s normalnim čelikom poznatog sadržaja Ni. Postotak Ni normalnog čelika odredimo gravimetrijski s dimetilglioksimom.

Naravno da se za rastapanje muteža AgJ troši izvjesna količina rastopine KCN, koju moramo odbiti od titracijom potrošene količine. Ta indikatorska korektura iznaša kod upotrebe niže navedenih rastopina KCN, AgNO_3 i KJ oko 0,9 ccm. Možemo ju uvijek odrediti ovako: u čašu od 400 ccm stavi 50 ccm dest. vode i zatim toliko kiseline, rastopine tartarata ili citrata, amonijaka, rastopine AgNO_3 i KJ koliko i kod analize samog čelika, te titriraj s rastopinom KCN, dok nestane muteža AgJ. Potrošeni ccm KCN jesu indikatorska korektura. Osim toga svaki čelik sadrži i male količine bakra (do 0,2%), koje također troše KCN, jer se stvara bakarni cijanid CuCN . Za ove male količine bakra u čeliku troši se malo KCN, tako da u praksi odbijamo kao bakarnu korekturu 0,3 ccm za niže navedenu rastopinu.

Rastopina KCN. Obično upotrebljavamo empiričku rastopinu KCN, čiji 1 ccm odgovara 0,2% Ni kod 1 g odvage čelika, t. j. 1 ccm = 0,002 g Ni. Prema gornjim jednadžbama reakcije 1 Ni odgovara 4 KCN, t. j. 58,69 g Ni troši $4 \times 65,114 =$

260,456 g KCN. Dakle 0,002 g Ni troši $0,002 \times 260,456/58,69 = 0,008876$ g KCN. Ili 1 litra rastopine KCN mora sadržavati 8,876 g KCN. Pripremimo nešto jaču rastopinu (9 g KCN/1000 ccm) i nakon određivanja titra eventualno razrijedimo s vodom, tako da 1 ccm odgovara 0,2% Ni.

U 2 litre dest. vode rastopi 18 g kemijski čistog kalijeva cijanida (Kalium cyanatum pro anal.) i 5 g KOH. S ovom rastopinom titriraj rastopinu normalnog čelika (1 gram) i odredi titar:

$$1 \text{ ccm} = \frac{\% \text{ Ni norm. čel.}}{\text{ccm KCN} - \text{korektura}} = \% \text{ Ni.}$$

Želimo li, da rastopina KCN bude takva, da 1 ccm odgovara 0,2% Ni, razrijedimo ju ovako: Ako smo titracijom našli, da je 1 ccm = a % Ni, moramo 1 ccm rastopine KCN razrijediti na $a/0,2$ ccm. Ili 1900 ccm rastopine KCN moramo razrijediti s vodom na $1900 \times a/0,2$ ccm.

Na pr. neka smo na normalni čelik s 2,55% Ni trošili titracijom 13,2 ccm rastopine KCN. Titar rastopine je:

$$1 \text{ ccm} = \frac{2,55}{13,2 - 0,9 - 0,3} = \frac{2,55}{12,0} = 0,21 \% \text{ Ni.}$$

Da dobijemo rastopinu KCN titra 0,2 % Ni, potrebno je 1900 ccm rastopine KCN razrijediti s vodom na $1900 \times 0,21/0,2 = 1995$ ccm, t. j. na 1900 ccm rastopine KCN treba dodati 95 ccm dest. vode. Ako smo zatim od ove razrijeđene rastopine KCN, čiji 1 ccm odgovara 0,2% Ni, trošili na titraciju 1 grama nekog čelika 23,5 ccm, onda taj čelik ima:

$$0,2 \times (23,5 - 0,9 - 0,3) = 0,2 \times 22,3 = 4,46\% \text{ Ni.}$$

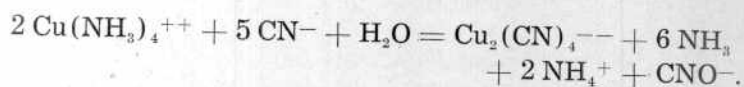
Rastopina AgNO_3 sadrži 5 g srebrna nitrata (Argentum nitricum cryst. pro anal.) u 1 litri dest. vode. Dodajemo je pipetom i to 2 ccm. Držimo je u smeđoj boci.

Rastopina KJ ima u 1 litri vode rastopljeno 150 g kalijeva jodida (Kalium jodatatum pro anal.). Dodajemo pipetom 2 ccm, a rastopinu držimo u smeđoj boci.

Gornju titraciju niklja s rastopinom KCN možemo izvršiti i potencimetrički s mnogo većom tačnošću i bez upotrebe AgJ kao indikatora. Međutim za nju je potrebna potencimetrička aparatura (vidi tamo).

Gornja rastopina KCN može služiti i za titrimetrijsko određivanje bakra i kobalta u čelicima (kao i bakra u rudama po Low-u).

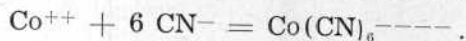
Titriramo li modro obojenu amonijakalnu rastopinu bakra s rastopinom KCN, nestaje modre boje, jer modro obojeni pozitivni kompleksni ion bakra prelazi u bezbojni negativni ion:



Konac titracije vidimo dakle po nestanku modre boje. Ta kemijska reakcija međutim ne ide točno prema gornjoj jednažbi, već ovisi od mnogo uslova, od kojih su najvažniji koncentracija amonijaka i amonijevih soli, količina Cu u rastopini i temperatura. Ako su ti uslovi stalni, dobijemo titracijom za pogonska određivanja dovoljno točne vrijednosti. Dakle titar rastopine KCN moramo odrediti na isti način, kao što ćemo izvesti i samo određivanje Cu. Zato određujemo titar pomoću normalnog čelika, čiji smo sadržaj Cu odredili gravimetrijski:

$$\text{titar za Cu} = \frac{\% \text{ Cu norm. čelika}}{\text{ccm KCN}} = \% \text{ Cu}.$$

Kobalt određujemo cijanometrijski na isti način kao i nikalj. Kobalt daje s KCN topivi kompleksni ion:



Potrošak rastopine KCN ne odgovara točno gornjoj jednažbi i ovisi od alkaličnosti i sadržaja Co u rastopini. Radi toga određujemo titar rastopine KCN pomoću normalnog čelika, kome smo odredili % Co gravimetrijski:

$$\text{titar za Co} = \frac{\% \text{ Co norm. čelika}}{\text{ccm KCN}} = \% \text{ Co}.$$

NORMALNE PROBE I FIKSANALI.

Normalne probe. Vidjeli smo, da je više puta potrebno odrediti titar neke titracione rastopine uz potpuno iste uslove kao i samo određivanje traženog sastojka. To možemo izvesti najjednostavnije tako, da titar odredimo s istom vrsti tvari koju i analiziramo, a čiji je sadržaj titriranog sastojka poznat. Njih nazivljemo normalnim ili standardnim probama.

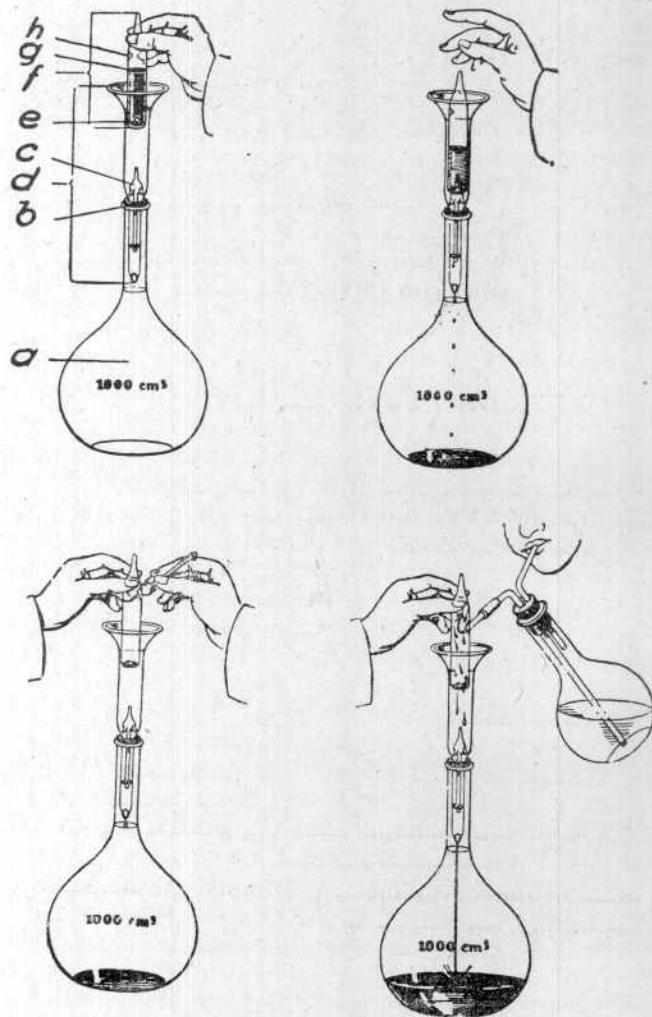
Možemo ih sami pripremiti, ako većoj količini dotične tvari odredimo traženi sastavni dio bilo kojom točnom metodom. Tako možemo na pr. pripremiti normalni čelik za određivanje titra mangana s rastopinom As_2O_3 na taj način, da od jednog komada izvaljanog čelika napravimo oko 1 kg strugotine i toj strugotini odredimo sadržaj mangana titracijom s $n/10 KMnO_4$ po Volhard-u. Isto tako dobijemo normalni čelik za fosfor, nikalj itd., ako većoj količini strugotine odredimo fosfor, odnosno nikalj gravimetrijskom metodom. Ovo određivanje dotičnog sastojka normalne probe moramo naročito točno izvesti i iz više odvaga, da zaista dobijemo točan sadržaj sastojka, jer od njega ovisi točnost svih budućih određivanja. Kod uzimanja strugotine za normalnu probu moramo naročito paziti, da je ona u svom sastavu potpuno homogena, t. j. strugotinu moramo uzeti iz homogenog dijela komada, koji je bez segregacija. Uopće je najbolje da strugotine za normalnu probu uzima stručno lice (inženjer ili kemičar). Normalne probe za određivanje titra možemo nabaviti i kod nekih firmi kao: Gebr. Klees, Ströhlein & Co i Dujardin & Co, sve tri iz Düsseldorfa.

Normalne ili standardne probe mogu služiti i za kontrolu ispravnosti rada kod analiza ili za kontrolu novih metoda. Ovakve normalne probe moraju biti garantirano točne, t. j. moraju biti pripremljene od naučnih zavoda, koji se tim poslom bave. Njemački naučni zavod je Staatliches Materialprüfungsamt, Berlin—Dahlem. Kod tog zavoda možemo nabaviti najrazličitije normalne probe običnih i legiranih čelika, sirovog željeza i ferolegura, te ostalih kovina i legura. Od engleskih zavoda poznat je Ridsdale & Co, Middlesbrough.

Fiksanali. Kako je pripremanje titracionih rastopina više puta zamršen i dugotrajan posao, pa da se u praksi pojednostavni, postoje u trgovini zato već gotove volumetrijske rastopine (na pr. Kahlbaum-ove ili Merck-ove volumetrijske rastopine) kao i t. zv. fiksanali. Firma Riedel-de Haen (Hannover) šalje u trgovinu koncentrirane preparate za pripremu normalnih rastopina pod imenom »Fixanal-Substanzen für die Massanalyse« ili kraće »Fixanal«. Priprema normalnih rastopina iz fiksanala je vrlo jednostavna i brza, ali je zato naravno skuplja, te fiksanale upotrebljavamo samo u onom slučaju, gdje se to zaista isplati ili je neophodno potrebno.

Fiksanali postoje skoro za sve potrebne volumetrijske rastopine, pa čak i za neke empiričke, kao na pr. $n/32$ rastopina joda i $Na_2S_2O_3$ za određivanje S u čeliku i $n/6,74$ rastopina NaOH i H_2SO_4 za određivanje P u željezu i t. d.

Fiksanal se nalazi u obliku koncentrirane rastopine ili krutine zatvoren u zataljenoj cijevi. Za pripremu normalne rastopine potreban je aparat za otvaranje cijevi fiksanela i odgovarajuća odmerna tikvica. Rastapanjem fiksanela u 1000 cm



Sl. 18. — Pripremanje normalne rastopine iz fiksanela.

a odmerna tikvica; *b* gumeni prsten; *c* stakleni klinac; *d* lijevak za punjenje; *e* donje udubljenje; *f* cjevčica sa fiksanal-supstancom; *g* sadržaj cjevčice; *h* gornje udubljenje cjevčice (za ispiranje).

dest. vode dobijamo $n/10$, odn. dotičnu empiričku rastopinu. Rastapanjem u manjem volumenu vode dobijamo odgovarajuću jaču rastopinu, a rastapanjem u većem volumenu od 1 litre, odgovarajuću slabiju rastopinu. Tako rastapanjem u 500 ccm vode dobijamo $n/5$ rastopinu, dok rastapanjem istog fiksanela u 2000 ccm dobijamo $n/20$ rastopinu i t. d.

Pomoću fiksanela pripremamo volumetrijske rastopine na slijedeći način (sl. 18.). U grlo odmjerne tikvice stavi na gumeni prsten aparat za razbijanje fiksanalne cijevi, koji se sastoji iz izduženog staklenog lijevka. Sada baci cijev s fiksanalom s njenim širim i udubljenim krajem na stakleni šiljak, koji ju probije i tekućina, odnosno krutina, iscure iz cijevi u odmjernu tikvicu. Da sav fiksanal ispereš, probij tanko udubljenje sa strane cijevi fiksanela pomoću naročito kljuna boce štrcaljke i štrcanjem vode dobro isperi unutrašnjost cijevi. Zatim nadopuni s vodom odmjernu tikvicu do znaka i volumetrijska rastopina je gotova.

PRAKTIČNE UPUTE ZA RAD U VOLUMETRIJI.

Kod volumetrijskih određivanja mjerimo potrošak volumena reagensa u biretama. Više puta je zgodno ili potrebno da titriramo samo jedan dio volumena ispitivane rastopine, pa rastopinu najprije svedemo na određeni volumen u odmjernoj tikvici, iz koje uzimljemo potreban dio volumena pomoću pipete i titriramo. Prema tome su birete, odmjerne tikvice i pipete kao odmjerne posude najvažniji pribor za mjerenje volumena rastopina u volumetriji. Na svakoj od njih imamo označen točan volumen posebnom markom. U trgovini dolaze ove posude dovoljno točno baždarene, tako da kod tehničkih analiza nije potrebna naknadna kontrola. Za naročito točna određivanja moramo ih sami kontrolirati (vidi na pr. u Treadwell-ovom »Lehrbuch der analytischen Chemie«), ili upotrebimo službeno baždarene, koje u tom slučaju nose žig baždarnog zavoda (na pr. Phys.-Techn. Reichsanstalt, Berlin).

Kao jedinicu volumena u volumetriji uzimamo 1 litru, t. j. volumen, koji zaprema 1 kg vode kod 4°C . Volumen vode, kao i svih ostalih tjelesa, mijenja se s temperaturom: ako temperatura raste i volumen raste, a ako temperatura opada i volumen opada. Prema tome ne će 1 kg vode imati na bilo kojoj temperaturi 1 litru zapremnine, odnosno 1 litra zapremnine ne će kod bilo koje temperature primiti 1 kg vode. Što je temperatura viša od 4°C , to će težina vode volumena 1 litre biti manja. Težinu vode volumena 1 litre možemo izračunati za bilo koju tempera-

turu, pa na taj način baždarišti odmjerno posuđe kod bilo koje temperature. U već mnogo puta spomenutoj knjižici faktora od K ü s t e r—T h i e l-a nalaze se izračunate težine vode volumena 1 litre za temperature od 0—35°C u tablici br. 15 (izdanje 1941. god., Volumbestimmung durch Auswägen. Ia). Kod baždarenja ili kontrole baždarenja odmjernih posuda potrebno je, da u suhu posudu, koju baždarišmo, odvagnemo količinu vode dobivenu iz tablice za određenu temperaturu (u tablici je data težina vode za 1 litru, a za druge volumene uzimamo odgovarajuću manju, odnosno veću količinu) i stalnom markom označimo visinu vode u posudi. Hoćemo li međutim volumene međusobno uspoređivati, moramo ih svesti na istu temperaturu, pa je dogovoreno, da se kao normalna temperatura uzimlje 20°C. Sve odmjerno posuđe volumetrije baždareno je na temperaturu od 20°C, što je na njemu i označeno. To znači, da je volumen tekućine označen na posudi točan samo u slučaju, ako je njena temperatura 20°C. Ako temperatura rastopine s kojom radimo nije 20°C, a kod toga ne uzimamo u obzir razliku temperature, onda pravimo pogreške, koje ćemo iz slijedećih primjera vidjeti. Napunimo odmjernu tikvicu od 1 litre s vodom od 20°C točno do marke. Ako zatim tu napunjenu tikvicu ohladimo na pr. na 15°C ili ju zagrijemo na 25°C, vidjet ćemo, da voda u tikvici ne će više biti u visini marke, nego će u prvom slučaju biti ispod, a u drugom slučaju iznad marke. U prvom slučaju morali bi dodati još vode, a time bi se u tikvici našlo više od 1 litre, dok bi u drugom slučaju morali nešto vode iz tikvice izvaditi, te bi se time u tikvici našlo manje vode od 1 litre. Sada ćemo vidjeti, kakve pogreške pravimo kod pripreme normalnih rastopina i samih titracija, ako ne pazimo na držanje normalne temperature od 20°C. Kako normalna rastopina sadrži u 1 litri gramekvivalent reagensa, onda ćemo dobiti točno normalnu rastopinu samo u slučaju kada gramekvivalent reagensa rastopimo u 1 litri vode od 20°C i u odmjernoj tikvici od 1 litre baždarenoj kod 20°C. Ako je voda bila hladnija, dobijamo rastopinu slabiju od normalne, a ako je bila toplija, bit će dobivena rastopina jača od normalne. U prvom slučaju naime (kako izlazi iz gornjeg) uzeli smo više vode od 1 litre, a u drugom slučaju opet manje od 1 litre. Ako pak titriramo s rastopinom, pripremljenom kod 20°C, kod neke druge temperature, pravimo i opet pogrešku. Jedna litra točno pripremljene titracione rastopine od 20°C ima kod niže temperature manji, a kod više temperature veći volumen od 1 litre. Kako je količina rastopljenog reagensa u sva tri slučaja ista, to je koncentracija rastopine kod niže temperature veća, a kod više temperature manja od one kod 20°C. Titriramo li dakle s rastopinom, koja ima nižu temperaturu od 20°C, potrošit ćemo manji

volumen, a titriramo li s rastopinom, koja ima višu temperaturu od 20°C , trošit ćemo veći volumen, jer je količina reagensa, koja reagira s titriranom tvari, uvijek ista. Kako u oba slučaja računamo s pročitanim volumenima, to ćemo kod titracije s hladnijom titracionom rastopinom naći manje titrirane tvare, a kod titracije s toplijom rastopinom više tvare, nego što je zapravo ima u titriranoj tekućini. Isto imamo i kod pipetiranja. Na pipeti označen volumen vrijedi za 20°C . Pipetiramo li rastopinu, koja ima nižu temperaturu, odpipetiramo zapravo veći volumen rastopine od onog kod 20°C , t. j. odpipetiramo veću količinu tvare, nego što smo zapravo htjeli. Obrnuto kod pipetiranja toplije rastopine od 20°C , odpipetirani je volumen rastopine zapravo manji, t. j. odpipetirana je količina tvare manja od one, koja odgovara stvarnom volumenu označenom na pipeti.

Radi toga moramo kod rada s odmjernim posuđem držati rastopine na normalnoj temperaturi od 20°C , ili uzeti u obzir korekcije kod drugih temperatura. Razlike od $2-3^{\circ}\text{C}$ možemo kod tehničkih analiza zanemariti. Dakle rastopine, koje nadopunjujemo na određeni volumen u odmjernoj tikvici ili ih pipetiramo, kao i volumetrijske rastopine kod titriranja, moraju imati temperaturu od $18-22^{\circ}\text{C}$. Za veće razlike moramo uzeti korekture iz Küster—Thiel-ove knjižice faktora u tablici br. 16 (izdanje od 1941. god.: Massanalytische Temperatur-Korrektoren). Rad s tablicom je slijedeći: U prvom stupcu imamo temperaturu u $^{\circ}\text{C}$, a u drugom odgovarajuće korekture za 1000 ccm vode i $0,1/n$ rastopine. U slijedećim stupcima su korekture za neke druge rastopine, koje rijetko dolaze, tako da nas interesiraju samo prva dva stupca. Korekture su kubični centimetri na 1000 ccm rastopine, a radi li se o korekciji manjih volumena, uzimamo proporcionalnu manju korekturu, kako ćemo vidjeti malo niže. Iz tablice vidimo, da su korekture od $5-20^{\circ}\text{C}$ pozitivne, a iznad 20°C negativne. Iz slijedećih primjera vidjet ćemo najbolje upotrebu ove važne tablice.

Moramo na pr. pripremiti neku $n/10$ rastopinu u odmjernoj tikvici od 1000 ccm baždarenoj kod 20°C i to s vodom od 16°C . Za 16°C korektura je $+0,63$ ccm, t. j. u tikvicu stavljena voda od 16°C imala bi kod 20°C volumen $1000 + 0,63 = 1000,63$ ccm. Prema tome nismo reagens rastopili u 1000 ccm vode i tako napravili točno $n/10$ rastopinu, nego smo ga rastopili u 1000,63 ccm, pa je faktor normaliteta pripremljene rastopine $1000/1000,63 = 0,9994$. Ako smo pripremanje rastopine izvršili u odmjernoj tikvici od 2 litre, onda je korektura dvostruka od one u tablici, t. j. $+1,26$ ccm. Za tikvicu od 500 ccm bila bi korektura polovica, t. j. $+0,32$ ccm i t. d.

Ili smo na pr. nadopunili odvagu od 5 g neke tvari na volumen od 500 ccm s vodom od 27°C, te nakon izvjesnog vremena kod 20°C odpipetirali 100 ccm za titraciju. Dakle razređivanje u odmjerne tikvici i pipetiranje izvršili smo kod raznih temperatura. Iz tablice vidimo, da je za 27°C korektura -1,51 ccm na 1000 ccm, odnosno $-0,76$ ccm za 500 ccm. Dakle 5 g nismo rastopili u 500 ccm, već u $500 - 0,76 = 499,24$ ccm rastopine, t. j. ne titriramo 1 g tvari, već $5 \times 100/499,24 = 1,0015$ g.

Slijedeći primjer daje upotrebu korekture kod titriranja. Neka smo na pr. na titraciju trošili 35 ccm neke n/10 rastopine temperature 25°C. Pita se, koliki je stvarni potrošak rastopine od 20°C. Iz tablice dobijamo za 25°C korekturu od -1,03 ccm za 1000 ccm rastopine. Dakle korektura za 35 ccm je: $-1,03 \times 35/1000 = -0,04$ ccm. Prema tome je stvarni potrošak titracione rastopine: $35 - 0,04 = 34,96$ ccm. Izračunamo li na ovaj način unaprijed korekture za potrošene ccm titracione rastopine za odgovarajuće temperature, dobijamo slijedeću za praksu zgodnu tablicu korektura:

Potrošak titracione rastopine u ccm	Korektura u ccm kod							
	12°	14°	16°	18°	22°	24°	26°	28°
10	+0,01	+0,01	+0,01	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,02
15	+0,02	+0,01	+0,01	+0,01	-0,01	-0,01	-0,02	-0,03
20	+0,02	+0,02	+0,01	+0,01	-0,01	-0,02	-0,03	-0,03
25	+0,03	+0,02	+0,02	+0,01	-0,01	-0,02	-0,03	-0,04
30	+0,03	+0,03	+0,02	+0,01	-0,01	-0,02	-0,04	-0,05
35	+0,04	+0,03	+0,02	+0,01	-0,01	-0,03	-0,04	-0,06
40	+0,04	+0,04	+0,03	+0,01	-0,02	-0,03	-0,05	-0,07
45	+0,05	+0,04	+0,03	+0,02	-0,02	-0,04	-0,05	-0,08
50	+0,06	+0,05	+0,03	+0,02	-0,02	-0,04	-0,06	-0,09

Na pr. kod titriranja smo potrošili 32 ccm titracione rastopine temperature 12°C. U tablici imamo korekturu za 30 i 35 ccm. Kako korektura od 30 na 35 ccm raste uzmemo onu za 35 ccm. Dakle stvarni potrošak je $32 + 0,04 = 32,04$ ccm. Ili drugi primjer: potrošili smo 24 ccm titracione rastopine temperature 26°C. U tablici imamo istu korekturu za 20 i 25 ccm i to -0,03. Dakle stvarni potrošak je $24 - 0,03 = 23,97$ ccm. Kod tehničkih analiza i rada sa običnim biretama od 25—50 ccm nisu potrebne sve korekture u tablici, već samo one veće od

0,03 ccm, koliko iznaša volumen 1 kapi titracione rastopine. Te su korekture u tablici posebno uokvirene.

Odmjerno posuđe kod osobito točnih naučnih analiza ne smijemo suviše zagrijavati, jer mu se radi rastezanja mijenja volumen, a on se kod hlađenja tek vrlo polagano vraća na svoju prvotnu vrijednost. Naravno da isto vrijedi i za jako hlađenje.

Svaka odmjerna posuda nosi oznaku volumena i vrstu baždarenja. Oznaka odmjerne tikvice:

$$1000 \text{ ccm} \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ (E)}$$

znači, da je volumen tikvice 1000 ccm kod normalne temperature od 20°C baždaren na uljev (E = Einguss). Ili oznaka baždarenja na pipeti:

$$25 \text{ ccm} \frac{20^\circ}{4^\circ} \text{ (A)}$$

znači, da pipeta kod normalne temperature od 20°C zaprema volumen od 25 ccm baždaren na izljev (A = Ausguss). Neke starije oznake baždarenja bile su na pr.:

$$50 \text{ ccm} \frac{15^\circ}{4^\circ} \text{ (A)}$$

što znači, da odmjerna posuda ima kod 15°C volumen od 50 ccm baždaren na izljev; ili:

$$1000 \text{ ccm} \frac{15^\circ}{15^\circ} \text{ (E)}$$

je oznaka baždarenja na t. zv. M o h r -ovu litru, t. j. uzima se, da je 1 litra volumen 1 kilograma vode od 15°C.

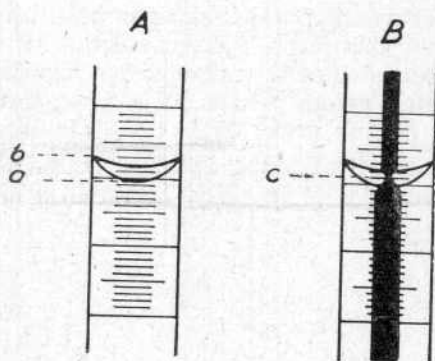
Iz gornjeg vidimo, da postoje dvije vrste odmjernih posuda obzirom na način baždarenja, a time i obzirom na način upotrebe. Odmjerne tikvice baždarene su na uljev. To znači, da je volumen u tikvicu ulivene rastopine jednak na tikvici označenom volumenu. Volumen iz tikvice izlivena rastopine je manji za onaj dio volumena rastopine, koji je zaostao na stijenama tikvice. Dakle pomoću odmjerne tikvice baždarene na uljev ne možemo izlijevanjem odmjeriti točni volumen tekućine, a to se u laboratorijima vrlo često griješi. Za tu svrhu postoje od-

mjerne tikvice baždarene na uljev i izljev, t. j. one imaju dvije marke na grlu tikvice. Donja marka daje volumen na uljev, a gornja na izljev. Pipete i birete opet baždarene su uvijek na izljev. Na njima označeni volumen je volumen iz njih izlivena tekućine. Kako kod toga na stijenama zaostaje stanovita količina rastopine, koja pomalo curi niz stijene, mora se dogovorno uzeti izvjesno vrijeme, koje mora proći od ispražnjenja do očitavanja. Drugim riječima kod rada s pipetom i biretom moramo postupati točno onako, kako se je postupalo kod samog baždarkenja. Pipetu napunimo usisavanjem nešto iznad marke, zatim tekućinu polagano ispustimo upravo do marke, pipetu ispraznimo i okomito držimo 15—20 sekunda, te konačno s vrhom povučeno po stijeni posude, u koju pipetiramo. U vršku pipete zaostalu rastopinu ne smijemo ispuhivati, jer je ona i kod baždarenja uzeta u obzir, pa bi njenim ispuhavanjem otpipetirali više tekućine, nego što je na pipeti označeno. Biretu punimo, ako nije sastavni dio titracionog aparata, pomoću suhog malog lijevka do nešto iznad O-točke. Nakon punjenja moramo paziti, da se u bireti nigdje ne nalaze mjehuri zraka, a ako ih ima opreznim ih naginjanjem birete istisnemo. Zrak, koji se nalazi u pipcu, istjeramo tako, da par puta na čas otvorimo pipac. Zatim skinemo lijevak, meniskus tekućine spustimo na O-točku i nakon 20—30 sekunda kontroliramo, da li je točno na marki. Nakon izvršene titracije čekamo oko 1 minutu, da se na stijenama birete zaostala tekućina slegne, pa pročitamo potrošeni volumen. Kod titracionih aparata većinom je bireta konstruirana tako, da se iza punjenja meniskus tekućine sam automatski postavi na O-točku. Ipak uvijek prije titriranja to kontrolirajmo i, ako je potrebno, stavimo meniskus točno na marku.

Visinu meniskusa tekućine u odmjernim posudama moramo naročito točno pročitati. Kod toga mora biti oko točno u visini meniskusa. Na to se obično dovoljno ne pazi i to dovoda do većih pogrešaka. Kod odmjernih tikvica i pipeta, čija je marka u obliku čitavog kruga, oko je točno u visini marke, kada se prednji i stražnji dio kruga poklapaju u certu. Novije birete imaju marke oko cijelog opsega birete, pa kod njih lako možemo postaviti oko točno u visinu meniskusa. Riječ meniskus znači oblik sličan polumjesecu. I zaista ima vrh tekućine oblik polumjeseca (sl. 19.). Kod prozirnih i svijetlo obojenih tekućina čitamo donji dio meniskusa a , a kod tamno obojenih (na pr. KMnO_4 i jod) gornji dio b . Da meniskus dođe bolje do izražaja, najjednostavnije je, ako nešto niže od meniskusa, iza stražnje strane birete, stavimo prst. Na taj način postane meniskus taman i lakše se čita. Da se pojednostavni čitanje, postoje birete, koje imaju na stražnjoj strani plavu ili crvenu Schellbach-

ovu crtu na mliječnom staklu. Kod ispravne visine oka vidimo u meniskusu dva nasuprotna šiljka (sl. 19. B) i gdje se šiljci dodiruju je visina meniskusa c .

Da spriječimo isparivanje tekućine, kao i ulaženje prašine, najbolje je da vrh birete pokrijemo kušalicom. U ovako pokrivenim biretama, koje stalno trebamo, možemo iza titracije ostaviti volumetrijsku rastopinu. No svaka bireta neka nosi oznaku volumetrijske rastopine, tako da ne dođe do zamjene. Uopće je najbolje upotrebljavati za određenu rastopinu istu biretu.



Sl. 19. — Očitavanje meniskusa.

Kod rada potrebno odmjerno posuđe mora biti potpuno čisto i ne smije biti »masno«. Svatko tko radi biretama i pipetama uvjerio se je u to, da se na masnim stijenama zadržavaju kapljice tekućine. Potrošak volumetrijske rastopine u takvoj masnoj bireti je radi toga veći, jer zaostale kapljice ne ulaze u mjerenje. Kod masnih pak pipeta pipetiramo iz istog razloga manje rastopine. Masnoću iz laboratorijskog staklenog suđa uopće uklanjamo pomoću kromsumporne kiseline ili s alkaličnom rastopinom KMnO_4 . Kromsumporna kiselina : u zasićenu rastopinu tehničkog kalijeva ili natrijeva bikromata ulij polagano uz stalno miješanje isti volumen teh. konc. H_2SO_4 . Ova rastopina je crveno-smeđa, a kad se istroši postaje zelena. Za čišćenje upotrebljavamo toplu kromsumpornu kiselinu, jer samo tada oksidacijom razara masnoću. Vrelu kiselinu ne smijemo stavljati u odmjerne posuđe, jer im se time volumen mijenja. Zato je za čišćenje bolja, ali se manje upotrebljava, hladna alkalična rastopina KMnO_4 : u 2—3%-tnu rastopinu KMnO_4 stavi prije upotrebe nešto rastopine NaOH ili KOH . S bilo kojom od ovih rastopina za čišćenje napunimo odmjernu posudu i osta-

vimo dulje vrijeme, najbolje preko noći; prije punjenja očistimo krpom pipac birete od masti. Zatim rastopinu izlijemo i posudu operemo vodom. Kod upotrebe rastopine KMnO_4 izluči se na stijenama posude smeđi talog manganova dioksida, kojeg rastopimo u tehn. HCl , kod čega se razvija klor, koji također razara masnoću. Ako je u biretu ušlo nešto masti iz pipca, moramo ju najprije rastopiti u malo etera ili benzola i zatim tek nastaviti s gornjim čišćenjem. Iz očišćenih i dest. vodom izpranih odmjernih posuda moramo prije punjenja s volumetrijskom rastopinom potpuno ukloniti vodu. To ćemo kod birete i pipete najjednostavnije postići, ako par puta izaperemo s malo dotične rastopine. Odmjernu tikvicu sušimo sa snažnom strujom zraka pomoću vodene ili kakve druge sisaljke. U tu svrhu postavimo tikvicu s grlom prema dolje, a do dna zavučemo pipetu, kroz koju sišemo zrak. Prije punjenja birete namažemo njen pipac s vazelinom ili specijalnom masti za pipce (Hahn-fett), ali ne suviše, da ne začepimo odvodni kanal pipca.

V. FIZIKALNE I FIZIKALNO-KEMIJSKE METODE I MJERENJA U ANALITIČKOM LABORATORIJU

ODREĐIVANJE SPECIFIČNE TEŽINE.

Izrežemo li i izvagnemo li kocke od 1 cm^3 olova, željeza, granita, šamota i drva i izvagnemo li 1 cm^3 žive, vode i alkohola, onda ćemo vidjeti, da dobijene težine nisu jednake. Tako teži 1 cm^3 : žive 13,6 g, olova 11,3 g, željeza 7,8 g, granita 2,7 g, šamota 1,8 g, vode 1,0 g, alkohola 0,79 g i drva 0,7 g. Kažemo, da te tvari imaju razne gustoće, odnosno specifične težine.

Pod gustoćom razumijevamo broj, koji kaže, koliko grama mase ima 1 cm^3 dotične tvari, ili što je isto, koliko kg mase ima 1 dm^3 , t. j. 1 litra te tvari. Prema tome vidimo, da je gustoća žive $13,6 \text{ g/cm}^3$, olova $11,3 \text{ g/cm}^3$, vode $1,0 \text{ g/cm}^3$ i t. d.

U kemijskoj praksi razumijevamo pod specifičnom težinom broj, koji kaže koliko je puta volumen neke tvari teži od istog volumena vode od 4°C . Kako 1 cm^3 vode teži baš 1 g, a 1 cm^3 žive 13,6 g, olova 11,3 g i t. d., onda vidimo, da je specifična težina : žive 13,6, olova 11,3, željeza 7,8, granita 2,7, šamota 1,8, vode 1,0 (jer sma baš nju izabrali za jedinicu), alkohola 0,79 i drva 0,7.

Kako vidimo u apsolutnim brojevima su gustoće i specifične težine isti brojevi, a to stoga, što 1 cm^3 vode od 4°C teži baš 1 g, samo što se gustoća izražava u g/cm^3 (ili kg/dm^3), dok je specifična težina za praksu neimenovani broj.

Međutim u nauci specifičnu težinu izražavamo u jedinicama sile (težine) po cm^3 (g^+/cm^3). Ovo spominjemo stoga, jer je u nekim knjigama specifična težina dana s g/cm^3 ili kg/dm^3 . Mi ćemo međutim rađe upotrebljavati za specifičnu težinu neimenovani broj.

Pregledamo li pomnjivo kocku od 1 cm^3 , koju smo izrezali iz šamota, vidjet ćemo, da je puna šupljina ispunjenih zrakom, dok ih željezna ili olovna kocka nemaju. Prema tome je jasno, da je specifična težina prave šamotne tvari veća od 1,8, jer smo vagali težinu 1 cm^3 , koji se sastojao ne samo od šamotne tvari, već i od zraka, koji je mnogo lakši od nje. Na taj smo način zapravo odredili prividnu specifičnu težinu ili tzv. zapreminsku težinu šamota. Metodama međutim, koje ćemo dalje opisati, možemo odrediti i pravu specifičnu težinu šamotne tvari, pa ćemo naći, da je oko 2,6.

Prema definiciji specifičnu težinu uzimamo prema vodi od 4°C . Tu temperaturu uzimamo stoga, što voda kod 4°C ima najveću gustoću. Međutim kako u laboratoriju redovito nikad nemamo temperaturu od 4°C , to određujemo specifičnu težinu drugih tvari kod temperature od 15° prema vodi od 4°C , pa onda označavamo spec. težinu te tvari s $d \frac{15}{4}$. Ako pak uspoređujemo težinu te tvari od 15°C s težinom istog volumena vode od 15°C , onda označujemo spec. težinu s $d \frac{15}{15}$, ili kod temperature od 18°C s $d \frac{18}{18}$ i t. d.

Naravno da $d \frac{15}{15}$ nije brojčano jednako $d \frac{15}{4}$ niti $d \frac{18}{18}$. Možemo izračunati:

$$d \frac{15}{4} = d \frac{15}{15} \times \text{spec. težina vode kod } 15^\circ\text{C}.$$

Specifična je težina vode kod običnih temperatura:

15°C	0.99913	Za ostale vrijednosti gledaj u Küster-Thielu tablica 14. (god. 1941.).
16°C	0.99897	
17°C	0.99880	
18°C	0.99862	
19°C	0.99843	
20°C	0.99823	

Specifična težina krutih tvari. Ima li kruto tijelo pravilni oblik (na pr. kocka, paralelepiped, cilindar i sl.), možemo mu izračunati volumen iz dimenzija, zatim odrediti težinu i iz tih brojeva dobiti gustoću, dotično specifičnu težinu:

$$\text{gustoća} = \frac{\text{volumen u } \text{cm}^3}{\text{težina u g}}.$$

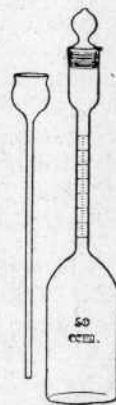
Međutim tjelesa često nemaju pravilni oblik, tako da je potrebno odrediti volumen na drugi način. Grubo ga možemo odrediti, ako tijelo nakon vaganja oprezno bacimo u menzuru, u

kojoj je do određenog znaka neka nehlapiva tekućina, koja dotična tijelo ne rastapa niti ikako reagira s njime. Kod ubacivanja valja paziti, da koja kap tekućine ne prsne van, kao i da uz tijelo ne ostanu mjehurići zraka. U menzuri se digne nivo tekućine za toliko cm^3 , koliki je volumen ubačenog tijela. Naravno da samo tijelo ne smije biti šupljikavo, jer šupljine sadrže zrak ili bilo koji plin. Primjer: Kuglica iz neke kovine je teška 22,4 g. Uronivši je u menzuru od 25 ccm, u kojoj je 20 ccm vode, narasla je visina vode na 22 ccm. Volumen je kugle dakle $22 - 20 = 2$ ccm, a spec. težina = $22,4/2 = 11,2$. Naravno da nema nikakova smisla vagati kuglicu na više od 1 decimale, kad joj na ovaj način ne možemo odrediti volumen točnije od petinke cm^3 ili možda još manje.

Za brzo određivanje specifične težine lako taljivih legura olova i kositra ili tvrdog olova ($\text{Pb} + \text{Sb}$), koje je važno, jer se iz specifične težine može onda lako odrediti % Sn, dotično % Sb u leguri, možemo uspješno upotrebiti t. zv. Slotosch-ovu kositrenu vagu. U njoj iz rastaljene legure izlijemo tijelo, koje ima stalan i poznat volumen, zatim mu odredimo težinu i izračunamo specifičnu težinu, a iz ove % Sn, odnosno Sb.

Kod određivanja specifične težine nekog krutog tijela u praškastom obliku, možemo se poslužiti volumetrom prikazanim na sl. 20. Njega napuni do donjeg znaka vodom ili kojom drugom tekućinom, osuši mu iznutra grlo s filtrom-papirom, pa oprezno uspi odvagane veću količinu prašine pazeći kod toga, da ne zaostane na grlu boce. Za lakše sipanje možeš se poslužiti dugim lijevkom i metalnom dugom žicom. Volumetar ne smiješ dirati rukom, da se tekućina ne ugrije i njen volumen radi topline ruke ne poveća. Vidiš li, da je s prašinom ušao u volumetar i koji mjehurić zraka, istjeraj ga laganim udarcem. Zatim na vratu volumetra točno očitaj volumen prašine, t. j. za koliko se cm^3 povećao volumen sadržaja u boci. Volumen možeš očitati dosta točno, jer je vrat volumetra tanak. Dijeljenjem težine praha s volumenom dobijaš spec. težinu. Ovaj se aparat mnogo upotrebljava za određivanje spec. težine praškastih tvari, na pr. šamotne tvari, zatim cementa, pečenog gipsa i sl., samo tada ne smiješ u volumetar staviti vodu, jer bi ona reagirala s cementom ili gipsom (ovaj bi vezao), već tetraklormetan, terpentini ili benzol.

Mjesto volumetra možemo upotrebiti i malu suhu odmjernu tikvicu, kojoj znademo volumen. U nju odvagaj izvjesnu



Sl. 20.
Volumetar

količinu praha, pa iz jedne birete dodaj tekućine upravo do znaka. Na bireti pročitaj koliko si tekućine morao dodati. Razlika između volumena tikvice i dodatog volumena tekućine je volumen praha. Na tom je principu na pr. aparat po Erdmenger—Mann-u.

Imamo li kruto tijelo nepravilna oblika, ali koje je puno (kompaktno) i dade se objesiti o tanku žicu, možemo mu odrediti spec. težinu pomoću hidrostatske vage. Ispitivano tijelo objesi na vagu i izvagni ga: neka mu je težina t_1 . Sad mu podmetni čašu s vodom i uroni ga toliko, da je potpuno uronjeno u vodu. Opazit ćeš, da je tijelo sada postalo lakše: težina t_2 . Po Arhimedovom principu naime svako tijelo uronjeno u vodu, gubi toliko od svoje težine, koliko važe istisnuta voda. Kako je specifična težina vode 1, to nam težina istisnute vode daje odmah i njen volumen, koji mora biti jednak volumenu obješenog tijela. Kako je tijelo izgubilo na težini ($t_1 - t_2$) grama, to je njegov volumen baš ($t_1 - t_2$) cm^3 . Spec. težina tijela je dakle: $t_1 / (t_1 - t_2)$. Naravno da moraš paziti, da uz tijelo ne ostaju mjehurići zraka, i da od tanke žice, na kojoj tijelo visi, bude što manje uronjeno u tekućinu.

O određivanju spec. težine krutih tijela pomoću Mohr—Westphal-ove vage gledaj na str. 154—155.

Drugi principijelno različiti način za određivanje spec. težine krutih tvari je onaj pomoću t. zv. teških tekućina. To su tekućine raznih, poznatih i dosta velikih spec. težina. Princip određivanja je taj, da ustanovimo, u kojoj tekućini ispitivano tijelo pliva, u kojoj pak tone: spec. težina tijela leži u granicama spec. težina ovih dviju tekućina. Upotrebljava se za određivanje spec. težine ruda.

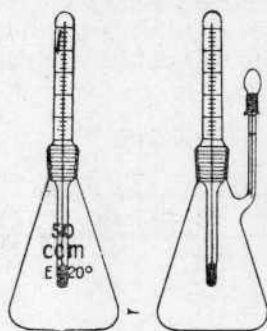
Ima i drugih postupaka, na pr. s piknometrom, ali za praksu nisu toliko važni.

Specifična težina tekućina. Mnogo je lakše odrediti spec. težinu tekućina, jer im je lakše odmjeriti volumen. Za točno određivanje upotrebljavamo piknometre, koji su prikazani na sl. 21. Piknometar osuši, izvagni točno na 4 decimale ($= t_1$), onda ga napuni tekućinom propisane temperature, te zatvori tako, da tekućina napuni malu kapilaru na čepu. Izvana ga obriši, ako se koja kap prelije. Zatim izvagni piknometar s tekućinom opet na 4 decimale ($= t_2$). Napraviš li isto s vodom iste temperature (težina t_3), imaš sve potrebne podatke:

$$\text{spec. težina tekućine} = \frac{t_2 - t_1}{t_3 - t_1} .$$

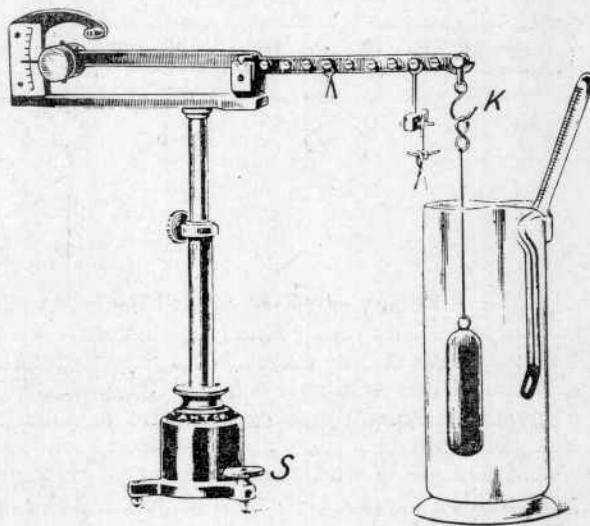
Postoje piknometri i drugačije konstrukcije.

Tekućinama možemo odrediti specifičnu težinu također i pomoću hidrostatske vage. Kod toga si pomažemo jednim staklenim tijelom, koje ima stalnu težinu i volumen, i koje često



Sl. 21. — Piknometri.

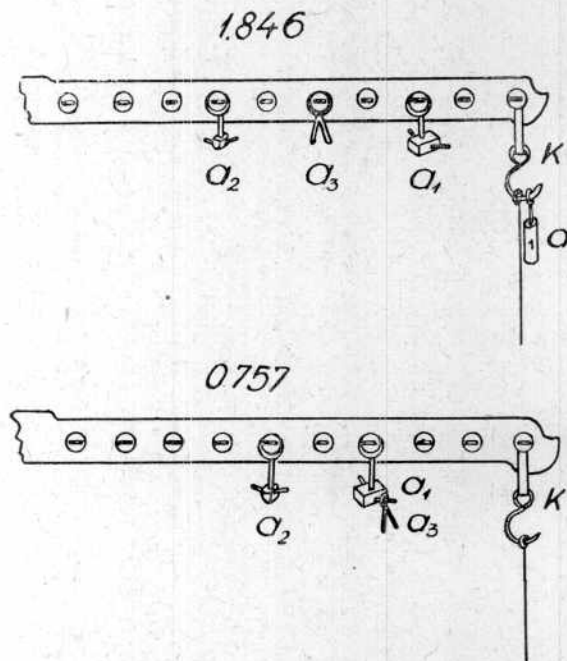
ima u sebi i mali termometar. Praktičnija je međutim poznata Mohr—Westphal-ova vaga prikazana na sl. 22. Možemo je upotrijebiti za tekućine lakše i teže od vode. Najprije na kraj



Sl. 22. — Vaga za određivanje specifične težine.

kraka vage objesi stakleno tijelo i pomicanjem šarafa s postavi vagu u ravnotežu. Sada uroni stakleno tijelo u vodu od 15°C , kod čega se ravnoteža poremeti, jer tijelo radi uzgona vode po-

staje lakše, pa moraš, da vagu opet postaviš u ravnotežu, objesiti na kvaku k uteg a . To vrijedi za vodu, koja ima spec. težinu 1. Kod tekućine, koja ima spec. težinu veću od 1, to nije dovoljno da uspostaviš ravnotežu vage, već moraš objesiti još i manje utege a_1 , a_2 i a_3 , koji daju prvu, drugu i treću decimalu spec. težine. Kod tekućina lakših od vode moraš dignuti uteg a ,



Sl. 23. — Primjer određivanja specifične težine.

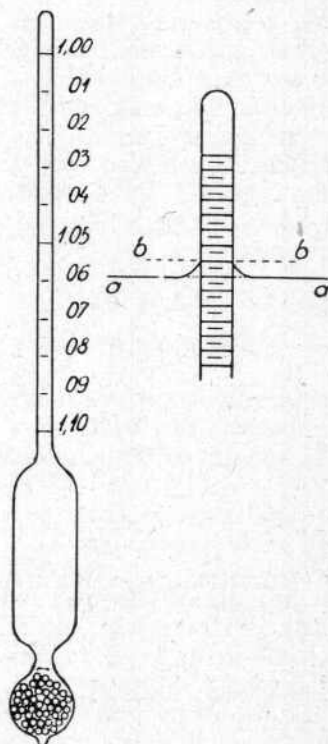
a postaviti samo utege a_1 , a_2 i a_3 . Na dva primjera na sl. 23. imaš spec. težinu jedne tekućine 1,846 i druge 0,757. Naravno ako uteg a_3 postaviš između dva susjedna broja, možeš otprilike prosuditi i 4. decimalu.

Pomoću Mohr — Westphal-ove vage možemo odrediti i spec. težinu krutih tvari. U tom slučaju na kuku k aparata objesi mjesto visećeg tijela metalnu tasu za utege, a za ovu staklenu zdjelicu polukuglastog oblika. Da uspostaviš ravnotežu stavi na tasu oko 20 g običnih utega analitičke vage. Staviš li sada u staklenu zdjelicu krutninu, kojoj želiš odrediti spec. težinu (naravno manje od 20 g), moraš s tase dignuti toliko utega, koliko je teško tijelo : neka je to P . Sada izvadi izvaganu krut-

ninu iz zdjelice i spremi je, a praznu zdjelicu uroni u cilindar s vodom i tariraj je opet s utezima, koje postavljaš na tasu. Staviš li onda u staklenu zdjelicu opet prije izvagano kruto tijelo i uroniš li ga u vodu, opazit ćeš, da ćeš morati opet dizati s tase neku količinu utega (to je težina krutnine u vodi). Ako si digao utega za p gramma, onda je spec. težina:

$$\text{spec. težina} = \frac{P}{P - p} .$$

Međutim najčešće i najjednostavnije određujemo spec. težinu tekućina pomoću aerometara. Oni djeluju na prin-



Sl. 24. — Areometar.

cipu, da neko tijelo tim više uranja u tekućinu, čim ona ima manju spec. težinu (gustoću). Areometar je prikazan na sl. 24. On ima na gornjem užem dijelu skalu, na kojoj očitavamo spec.

težinu, a na donjem ima u rezervoaru određenu količinu žive ili olovne sačme, a mnogi imaju i ugrađen termometar, tako da uvijek možemo zabilježiti, kod koje smo temperature izmjerili spec. težinu. Areometar pri upotrebi mora biti potpuno suh i čist i mora se oprezno i polagano uroniti u tekućinu toliko koliko treba, a ne više. Osim toga ne smije ticati stijene posude, u kojoj je tekućina, već mora lebditi u sredini. Očitavamo uvijek visinu a , a ne b . Jedinò kod specijalnih areometara, kod kojih je to naročito označeno, očitavamo gornji meniskus (slučaj bojadisanih i neprozirnih tekućina). Ima i vrlo preciznih areometara, koji imaju fino razdijeljenu skalu i to za mali interval specifične težine (na pr. od 1,00—1,1, 1,1—1,2 i t. d.), tako da moramo imati čitavu seriju areometara. Postoje areometri za tekućine specifički teže i lakše od vode.

Što se tiče skale areometara, te mogu biti najraznoličnije. Tako može biti na skali naznačena baš specifična težina, na pr. 1,08, 1,25; ili mogu biti dane samo stotinke spec. težine, na pr. 8° znači spec. težinu 1,08, 25° znači spec. težinu 1,25 i t. d.

U Engleskoj i zemljama pod njenim kulturnim uticajem mnogo se upotrebljavaju Twadell-ovi stupnjevi. 1° Tw odgovara spec. težini 1,005, 2° Tw je dakle 1,010 i t. d. Dakle za preračunavanje spec. težine u Twadell-ove stupnjeve i obratno vrijede formule:

$$\text{spec. tež.} = 1 + 0,005 \times {}^\circ\text{Tw}$$

$${}^\circ\text{Tw} = 200 \times (\text{spec. tež.} - 1).$$

U tehničari se mnogo upotrebljavaju areometri sa stupnjevima po Baumé-u, kratica $^\circ\text{Bé}$. Njih ima više vrsti, a od svake vrsti postoje opet areometri za tekućine teže od vode i lakše od vode.

Za tekućine teže od vode skala je napravljena tako, da 0°Bé pokazuje čista voda (spec. tež. 1), a 10°Bé pokazuje 10%-tna rastopina kuhinjske soli kod $17,5^\circ\text{C}$. Ova se dužina zatim razdijeli u 10 jednakih dijelova i produži preko 10. S druge strane označilo sa 66°Bé mjesto, do kojeg areometar uroni u konc. H_2SO_4 (93—95%), pa se je razmak od 0 — 66°Bé razdijelilo u 66 jednakih dijelova (stupnjeva).

Za tekućine lakše od vode skala je napravljena tako, da je uronjenje areometra u 10%-tnu rastopinu soli označeno s 0°Bé , uronjenje u čistu vodu s 10°Bé , a razmak među njima razdijeljen u 10 jednakih dijelova i produžen preko 10.

Radi gornjih, a i drugih razlika kod baždarenja, postoje razne vrste Baumé-ovih stupnjeva (racionalna Baumé-ova skala, holandska, američka i starija Baumé-ova skala).

Za pretvaranje °Bé, racionalne skale, u spec. težinu i obratno, vrijede onda ove formule:

za tekućine teže od vode kod 15°C :

$$\text{spec. težina} = \frac{144,3}{144,3 - ^\circ\text{Bé}}$$

za tekućine lakše od vode kod 15°C :

$$\text{spec. težina} = \frac{144,3}{134,3 + ^\circ\text{Bé}}$$

Postoje još i druge vrsti stupnjeva za areometre, tako Brix-ovi, Cartier-ovi, Beck-ovi, Balling-ovi i t. d. Međutim za pretvorbu ovih u spec. težinu gledaj na pr. u knjizi Lunge—Berl-a i Chemiker Kalendar-u.

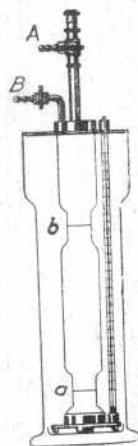
Za mnoge specijalne svrhe postoje baš specijalni areometri. Velika je prednost areometara uopće, što možemo pomoću njih vrlo brzo odrediti specifičnu težinu neke tekućine, a onda opet iz ove pomoću posebnih tablica odrediti sadržaj neke tvari u toj tekućini (na pr. alkohola, sumporne kiseline, soli i dr.). Naravno da to moraju biti čiste rastopine, jer ako imaju primješane makar i male količine drugih tvari, ne će vrijediti odnos između specifične težine i sadržaja tvari, koje tražimo.

Specifična težina i gustoća plinova. Kako su plinovi tvari mnogo lakše od vode, ne bi bilo zgodno uzeti vodu kao jedinicu za međusobno uspoređivanje njihovih težina.

Specifičnom težinom plinova nazivamo onaj broj, koji kaže, koliko je puta volumen nekog plina (od 0°C i 760 mm tlaka) teži od istog volumena suhog zraka bez CO₂ (od 0°C i 760 mm). Prema tome je spec. težina plinova neimenovani broj.

Gustoća nekog plina je u gramima izražena težina jedne litre tog plina kod 0° i 760 mm tlaka, ili što je isto, u kilogramima izražena težina jednog m³ kod 0°C i 760 mm tlaka. Gustoća se prema tome izražava u g/Nl ili kg/Nm³, gdje N znači normno ili, kako se to obično veli, normalno stanje, t. j. 0°C i 760 mm tlaka. Kako jedna litra zraka kod tih prilika važe 1,2928 g, t. j. kako je njegova gustoća 1,2928 g/Nl ili 1,2928 kg/Nm³, to možemo množenjem specifične težine bilo kojeg plina s 1,2928 dobiti njegovu gustoću.

U tehnici se specifična težina plinova najčešće određuje pomoću Schilling—Bunsen-ovog aparata (sl. 25.). On se sastoji iz jednog širokog i jednog užeg staklenog cilindra. Uži je gore čvrsto zatvoren poklopcem iz žute mjedi, na kome se nalazi nastavak A, koji završava pločicom i finom rupicom. Ispod te pločice je pipac. Kroz poklopac prolazi osim toga i cijev za dovod plina B s pipcem.



Sl. 25.
Schilling-
Bunsen-ov
aparat.

Vanjski cilindar napuni gotovo do ruba vodom. U nju zaroni unutrašnji cilindar napunjen atmosferskim zrakom, pošto zatvoriš oba pipca. Voda ulazi u uži cilindar, ali se zaustavi nešto ispod marke *a*. Sada otvori izlazni pipac na nastavku A i mjeri »štopericom« vrijeme, koje je potrebno, da se voda digne od marke *a* do marke *b*. Pokus napravi par puta i zabilježi srednju vrijednost. To isto napravi s plinom, kojemu želiš odrediti specifičnu težinu. Cilindar napuniš plinom tako, da nastavak B s otvorenim pipcem spojiš s izvorom plina i cilindar polako izvlačiš iz vode. Kad je pun plina, zaroni ga opet u vodu i pusti plin izlaziti kroz A. To opetuj nekoliko puta, da sigurno istjeraš sav zrak iz aparata. Onda tek odredi vrijeme istjecanja plina između obje marke. Ako je vrijeme istjecanja zraka (kroz malu rupicu na pločici) t_1 sekunda, a plina t_2 sekunda, onda je specifična težina plina:

$$s = \frac{t_2^2}{t_1^2}.$$

U Schilling—Bunsen-ovom aparatu određujemo spec. težinu vlažnog plina prema vlažnom zraku (s). Želimo li izračunati spec. težinu suhog plina prema suhom zraku (s'), moramo upotrebiti slijedeću formulu:

$$s' = s - 0,622 \frac{w}{p - w} (1 - s),$$

gdje je 0,622 spec. težina vodene pare, w = tenzija vodene pare kod dotične temperature (gledaj str. 261), a p = srednji tlak plina. Ovaj zapravo sastoji od B_0 , t. j. korigiranog barometarskog tlaka svedenog na normalne prilike (gledaj str. 260), i p_i , t. j. srednjeg pretlaka, koji vlada u aparatu; on varira: na početku je najveći, na koncu mjerenja najmanji, a za većinu aparata iznosi 14—16 mm Hg tlaka.

Ako znamo kemijski sastav plina, možemo i računski odrediti njegovu spec. težinu, dotično gustoću, iz poznatih ovih vrijednosti za svaki pojedini sastavni dio. Međutim o tome u poglavlju o gorivim plinovima, gdje ćemo naći i pregled gustoće i specifičnih težina svih za nas važnih plinova.

ODREĐIVANJE TVRDOĆE.

Tvrdoća je otpornost materijala prema prodiranju stranog tijela u njegovu unutrašnjost. Ovdje ne ćemo opisivati tehničke metode ispitivanja tvrdoće raznih kovina i drugog materijala, nego ćemo samo spomenuti Mohs-ovu skalu tvrdoće. Mohs je napravio svoju skalu za brzo određivanje tvrdoće, zapravo uspoređivanje tvrdoće, raznih ruda. On je izabrao 10 ruda, kojima je označio stupanj tvrdoće s 1—10 : 1 je najmekša ruda, a 10 je najtvrdža. To su:

- | | |
|-------------|------------------------|
| 1. Milovka | 6. Ortoklas (glinenac) |
| 2. Gips | 7. Kremen |
| 3. Vapnenac | 8. Topaz |
| 4. Fluorit | 9. Korund |
| 5. Apatit | 10. Dijamant |

Gips ili neka druga ruda tvrdoće 2 para milovku, a ne para vapnenac i tako svaka ruda veće tvrdoće para sve rude niže tvrdoće, a ne para one sa većim brojem u Mohs-ovoj skali. Dijamant, najtvrdji poznati materijal, para sve rude, a njega ne para nijedna. Praktički kušamo tvrdoću tako, da predemo ostrim rubom neke poznate rude preko ravne plohe nepoznate rude i obratno, pa gledamo ostaje li na ploči trag paranja ili ne. Kako je tvrdoća vrlo karakteristična za rude, ova nam jednostavna metoda može pomoći mnogo za brzo snalaženje. Dobro je, da u laboratoriju postoji zbirka svih Mohs-ovih ruda, koja se može i nabaviti u trgovini.

Ako neka ruda para rudu br. 6 (ortoklas), a ne para rudu br. 7 (kremen), onda velimo, da ima tvrdoću 6,5.

Osim toga je dobro znati, da nokat para milovku i gips (dakle nokat ima tvrdoću nešto preko 2), obični nožić para sve rude do tvrdoće 5, a jedva zapara ortoklas, dok na kremenu, topazu, korundu i dijamantu ne možemo nožićem nikako ostaviti trag.

ELEKTRIČNA MJERENJA

U analitičkom laboratoriju često za razne operacije upotrebljavamo električnu struju, pa moramo znati nešto o njoj.

Ima dvije vrste električne struje: istosmjerna i izmjenična. Kod istosmjerne struje ima elektricitet, koji prolazi kroz neki vodič, uvijek isti smjer, dok se kod izmjenične struje taj smjer neprestano mijenja (obično 50 puta u 1 sekundi). Prema tome je od 2 žice, koje služe kao izvor struje, kod istosmjerne struje jedna od njih uvijek pozitivni pol, a druga negativni, dok se kod izmjenične struje svakog trena mijenjaju polovi, sad je jedna žica + a druga —, sad opet obratno, i tako mnogo puta u sekundi. Struja iz običnih baterija i akumulatora je uvijek istosmjerna, dok struja, koja dolazi iz električne centrale, može biti istosmjerna, ali je češće izmjenična. Ako je na izvoru struje znak =, ili + i —, onda on daje istosmjernu struju; ako je pak znak ~, onda daje izmjeničnu struju.

Za neke svrhe, na pr. elektrolizu, možemo upotrijebiti samo istosmjernu struju. Imamo li (slab) izvor istosmjerne struje, a ne znamo li koji je pol +, a koji —, upotrijebimo metodu, koja je opisana na str. 181. u poglavlju o elektrolizi i koja je tamo protumačena.

Električnu struju karakteriziraju njena napetost i jakost. Napetost se mjeri u voltima, odnosno kod jako slabe struje u milivoltima ($= \frac{1}{1000}$ volta), a jakost struje u amperima, dotično u miliamperima ($= \frac{1}{1000}$ ampera). Kratice su V, mV, A i mA.

Jakost struje, koju možemo dobiti od jednog generatora (proizvađača struje), koji ima stalnu napetost, ovisi o njegovoj snagi. Što je stroj jači, odnosno kod akumulatora što je njegov kapacitet veći, tim može dati veću električnu energiju, koju izražavamo u vatima (W):

$$\text{vat} = \text{volt} \times \text{amper}.$$

Odatle izlazi, da uz istu napetost možemo uzeti iz nekog izvora električne energije tim jaču struju, što su njegova snaga, odnosno kapacitet veći. Imamo li tako jedan dinamo (proizvađač istosmjerne električne struje) snage 1 kilovata ($= 1000$ vata), on nam uz 220 volta napetosti može dati struju jaku najviše 4,5 ampera ($= 1000/220$). Ako pak imamo neki izvor struje, koji može dati vrlo mnogo ampera, možemo po volji iz njega uzimati sad više, sad manje jaku struju. Priključimo li jaki motor, t. j. koji troši mnogo ampera, uzimamo mnogo ampera; priključimo li slabi motor, trošimo manje ampera. Kod ukapčanja

raznih aparata, peći i motora u laboratoriju moramo paziti, da oni svi zajedno ne troše više ampera, nego što dovod struje može podnijeti. Inače ćemo imati često kratki spoj.

Struju iz izvora uzimamo pomoću žice, najčešće bakrene. Ona služi kao vodič struji. Pa kao što iz nekog toka vode možemo pomoću širih cijevi izvući više vode (jaču vodenu struju) nego pomoću uskih cijevi, tako iz jednog izvora struje možemo preko deblje žice dobiti jaču struju nego preko tanke žice. Velimo, da deblja žica ima manji električni otpor od tanke.

Pojam električnog otpora je vrlo važan. Njega mjerimo u ohmima (čitaj: omima). Jedinica otpora je 1 ohm (1Ω): to je otpor stupca žive dugog 106,3 cm, presjeka 1 mm^2 , kod normalnih prilika. Otpor ovisi o vrsti materijala (bakar i srebro imaju najmanji otpor), o dužini vodiča (čim je dulji, tim mu je otpor veći) i o debljini (čim je presjek vodiča veći, otpor je manji). Odnos koji vlada između napetosti (e = elektromotorna sila), jakosti (i) električne struje i otpora (r), formuliran je Ohm-ovim zakonom, koji glasi:

$$\text{jakost struje (u amperima)} = \frac{\text{napetost električnog kruga (u voltima)}}{\text{otpor (u ohmima)}}$$

$$i = \frac{e}{r}$$

Čim je u krugu struje veći otpor, tim kroz krug prolazi slabija struja. Tako iz jednog izvora struje napetosti od 220 volta možemo pomoću žice otpora 22 ohma dobiti struju jaku 10 ampera ($r = e/i = 220/22 = 10$), pomoću žice otpora 44 ohma struju jaku 5 ampera i t. d.

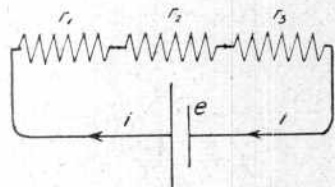
Ako oba pola spojimo preko vrlo malog otpora, na pr. komadićem žice, proći će vrlo jaka struja, možda maksimalna struja, koju proizvađač može uopće dati. Tada velimo, da je on u kratkom spoju.

Što se dešava, ako na izvor električne struje spojimo više otpora? Otpore možemo spojiti na dva načina:

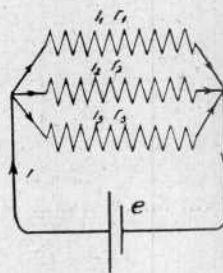
a) Otpori spojeni u seriju. Spojimo li na pr. tri otpora r_1 , r_2 i r_3 jedan iza drugoga (sl. 26), onda će dobivena jakost struje u krugu biti:

$$i = \frac{e}{r_1 + r_2 + r_3}$$

Spojimo li dakle u seriju 3 jednaka otpora (r), jakost struje će biti 3 puta manja nego onda, kad u krug struje spojimo samo jedan otpor (r): $i = e/3r$.



Sl. 26. — Spajanje otpora u seriju.



Sl. 27. — Spajanje otpora paralelno.

b) Otpori spojeni paralelno (u derivaciju) prikazani su na sl. 27. Kako struja može ići i kroz jedan i kroz drugi i kroz treći otpor, to se ona podijeli na 3 struje. Tamo gdje je najveći otpor, prođe najslabija struja; tamo gdje je najmanji otpor, najjača struja. Suma svih struja i_1 , i_2 i i_3 jednaka je struji i . Glavnoj struji i je dakle svakako manji otpor, kad je više otpora spojeno u derivaciju, nego kad su ti isti otpori spojeni u seriju, jer je ukupni otpor struji kod paralelnog spajanja:

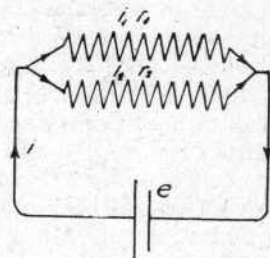
$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \dots$$

Ako imamo na pr. 3 jednaka otpora od po 3Ω , onda će otpor struji biti: $1/r = 1/3 + 1/3 + 1/3 = 3/3 = 1$, t. j. $r = 1 \Omega$, i dobivena će struja biti 9 puta jača nego kad su ta ista tri otpora ukopčana u seriju, jer je u tom slučaju: $r = 3 + 3 + 3 = 9 \Omega$.

Na ukapčanju otpora u derivaciju osnovan je tako zvani »shunt« (čitaj: šant), koji se jako često upotrebljava kod električnih mjerenja (sl. 28.). Otpor r_1 može biti 9 ili 99 ili 999 puta manji od otpora r_2 (na pr. kakvog mjernog aparata). U prvom će slučaju kroz otpor r_2 proći struja $1/10$ jakosti od i , u drugom $1/100$, trećem $1/1000$ i t. d. Drugim riječima pomoću zgodnog shunta (otpora r_1) možemo kroz mjerni aparat (unutrašnjeg otpora r_2) dobiti struju jakosti kakve želimo.

Napetost (voltažu) struje mjerimo voltmetrima, a jakost ampermetrima. U biti su to isti instrumenti, galvanometri, koji pokazuju, da kroz njih prolazi struja. Iz otklona igle možemo pročitati kolika je napetost u voltima, dotično kolika je

jakost u amperima. Ovi instrumenti mogu biti precizioni i pogonski. Njemački preciziozni instrumenti imaju oznaku E ili F (njima odgovaraju otprilike britanski, oznake SS), a pogonski imaju oznake G ili H (britanski FG i SG). Imaju li znak \perp , moramo ih upotrebljavati u vertikalnom položaju, odnosno kod znaka — u horizontalnom, a kod znaka $< 30^\circ$ opet u tom ko-

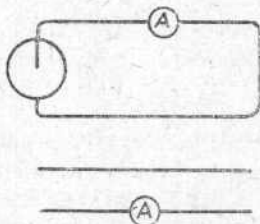


Sl. 28. — Shunt.

som položaju. Imaju li znak = , možemo ih upotrijebiti samo za mjerenje istosmjerne struje; imaju li znak \sim , onda služe za mjerenje samo izmjeničkih struja, dok znak — kaže, da ih možemo upotrijebiti i za mjerenje istosmjerne i izmjenične struje.

Osim ovih znakova imaju oni još neke. Po njima možemo ustanoviti kojeg su tipa, t. j. na kojem su principu građeni. Najobičnije su to elektrodinamski aparati: kad prođe struja kroz aparat, pomakne se ili svitak žice ili komad željeza i sl.

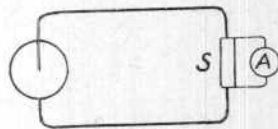
U laboratoriju često imamo galvanometre, koji služe za mjerenje vrlo slabih struja. Ako su oni precizni instrumenti, onda su to skupi instrumenti i s njima treba postupati vrlo pažljivo. Očitavamo ih u točno horizontalnom položaju, a kad nisu u upotrebi, njihovu iglu uvijek aretiramo.



Sl. 29. — Ukapčanje ampermetra.

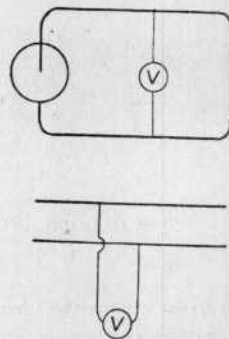
Ako su baždareni u amperima, dotično u miliamperima, zovemo ih ampermetrima. Ampermetre ukapčamo u seriju u krug struje (sl. 29.), tako da pustimo da kroz aparat prođe

sva struja. Stoga konstrukcija ampermetra mora biti takva, da nema veliki unutarnji otpor, jer bi onda sam instrument svojim otporom promijenio jakost struje u krugu. Međutim ako je unutrašnji otpor instrumenta ipak prevelik (a to je svakako kod preciznih instrumenata), to ga nikako ne smijemo direktno uklopiti u krug struje, jer bi ili svojim otporom smanjio jakost struje čitavog kruga, ili možda ne bi mogao podnijeti jaku struju kruga, pa bi »izgorio« i time se pokvario. Da ipak možemo i s takvim preciznim instrumentom mjeriti jake struje, služimo se prije spomenutim shuntom (sl. 30.). Veći dio struje ($9/10$, $99/100$, $999/1000$ i t. d.) provodimo kroz shunt, a tek manji dio ($1/10$, $1/100$, $1/1000$ i t. d.) kroz sam ampermetar. Ako je dakle instrument baždaren u miliamperima, t. j. svaka crtica odgovara jednom miliamperu, onda kod shunta $1/9$ svaka crtica odgovara 10 miliampera, kod shunta $1/99$ 100 miliampera, kod shunta $1/999$ 1000 miliampera = 1 amper i t. d. Mnogi ampermetri imaju i nekoliko shuntova ugrađenih u sebi, a opet postoje i posebne kutije sa serijom shunta ($1/9$, $1/99$, $1/999$... ili $1/19$, $1/29$, $1/39$... ili $1/199$, $1/299$, $1/399$...).



Sl. 30.

Ukapćanje ampermetra sa shuntom.



Sl. 31. — Ukapćanje voltmetra.

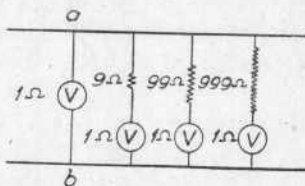
Ako je galvanometar baždaren na volte, odnosno milivolte, govorimo o voltmetru. On se uključuje uvijek u derivaciju u krug struje (sl. 31.). Radi toga mora imati veliki unutrašnji otpor, ili ako ga nema, moramo mu ga priključiti, tako da kroz aparat prođe samo vrlo slaba struja.

I ampermetar može služiti kao voltmetar. Tako na pr. precizni Siemens-Halske-ov instrument, koji ima unutarnji otpor 1Ω , a skalu od 0—150 miliampera, možemo uklopiti u de-

rivaciju u krug struje, pa ako pokazuje 1 miliamper, to znači da je razlika napetosti između a i b (sl. 32.):

$$e = i \times r = 1 \text{ miliamper} \times 1 \text{ ohm} = 1 \text{ milivolt.}$$

Tim aparatom dakle možemo mjeriti razlike napetosti od 0—150 milivolta. Uklopimo li mu još otpor od 9Ω , ili 99Ω , ili 999Ω , kako je prikazano na sl. 32., onda je ukupni otpor: otpor



Sl. 32. — Upotreba ampermetra kao voltmetra.

aparata + dodatni otpor, t. j. $9 + 1 = 10 \Omega$, ili $99 + 1 = 100 \Omega$, ili $999 + 1 = 1000 \Omega$. U tim slučajevima dakle svaka crtica na skali znači:

$$0,001 \times 10 = 0,01 \text{ volta, t. j. možemo mjeriti do 1,50 volta;}$$

$$0,001 \times 100 = 0,1 \text{ volta, t. j. možemo mjeriti do 15 volta;}$$

$$0,001 \times 1000 = 1 \text{ volt, te možemo mjeriti do 150 volta itd.}$$

Postoje i na samim instrumentima ili u posebnim kutijama zgodne serije otpora, kao 9, 99, 999... ili 19, 29, 39... ili 199, 299, 399... Ω , tako da jedan te isti instrument služi i za razna mjerna područja.

Razlike su dakle između ampermetra i voltmetra ove: ampermetri imaju malen, a voltmetri veliki unutrašnji otpor; ampermetri se ukapčaju uvijek u seriju, a voltmetri u derivaciju u krug struje. Osim toga pamti ovo: ima li ampermetar relativno velik unutrašnji otpor, uklapaj ga u krug (jače) struje ne direktno, nego preko shunta (u derivaciju sa shuntom), a ako voltmetar ima relativno mali unutrašnji otpor, uklopi mu u seriju i jedan balastni otpor.

S preciznim galvanometrima, koji su jako skupi, budimo oprezni i ukapčajmo ih samo na mjestima, za koje smo sigurni, da ih u tren oka ne upropastimo.

Vrlo zgodan izvor istosmjernje električne struje u laboratoriju je a k u m u l a t o r. On ima to svojstvo, da u njemu možemo akumulirati (sakupiti) veću količinu električne energije, te ju

kasnije po potrebi trošiti. Imamo dvije vrste akumulatora: obični olovni akumulator sa sumpornom kiselinom i Edison-ov Ni-Fe-akumulator s kalijevom lužinom.

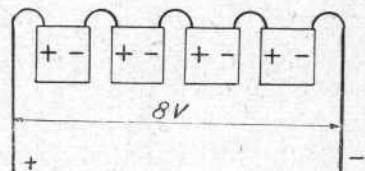
Pozitivni pol (+) nabijenog olovnog akumulatora sastoji se iz PbO_2 (smeđa ploča), negativni pol (—) iz Pb (siva ploča), a H_2SO_4 ima spec. težinu 1,16—1,25 (već prema propisu). Upotrijebljena H_2SO_4 mora biti potpuno čista (osobito su škodljivi: Cu, Fe, As, Sb, Ni i Pt) i mora stajati najmanje 1 cm iznad ploča. Ako spec. težina H_2SO_4 uslijed isparivanja vode ili čega drugog postane veća (što mjerimo svaka 4 tjedna specijalnim areometrom), dodamo joj potrebnu količinu oko 5%-tne H_2SO_4 . Elektromotorna sila članka je 2 volta (kod spec. težine H_2SO_4 1,16).

Kod upotrebe akumulatora, t. j. izbijanja, prelaze PbO_2 i Pb pomoću prisutne H_2SO_4 u $PbSO_4$, radi čega opada spec. tež. H_2SO_4 , a pomalo i elektromotorna sila. Padne li elektromotorna sila na 1,8 V, moramo prestati s izbijanjem i akumulator ponovno nabiti. Najveća dozvoljena struja izbijanja obično je označena na samom akumulatoru, a ako nije, neka ne prelazi 0,8—1,2 ampera do dm^2 površine ploča. Količina električne energije, koju može dati akumulator, ovisi od njegovog kapaciteta, koji se mjeri u ampersatima: jakost struje izbijanja \times vrijeme izbijanja ($i \times t$). Što je dakle manja struja izbijanja, to je i vrijeme izbijanja dulje. Na pr. akumulator kapaciteta 50 ampersati možemo prazniti 50 sati uzimajući struju od 1 A, ili 25 sati uzimajući struju od 2 A i t. d. Kapacitet akumulatora ovisi od veličine ploča. Stajanjem gubi akumulator kapacitet, jer se sam od sebe pomalo prazni. Radi toga je potrebno i neupotrijebljen akumulator svakih mjesec dana puniti.

Punjenje ili nabijanje: akumulator priključi preko reostata (promjenljivog otpornika) i ampermetra na izvor istosmjernje struje (pazi na točne polove + na +, — na —). Maksimalna jakost struje nabijanja obično je označena na akumulatoru i iznaša oko 1 A na dm^2 površine ploča. Kod nabijanja polagano raste napetost, dok se konačno ne počnu razvijati na pločama mjehurići plinova. Nabijanje je završeno, kada uz snažno razvijanje plinova više ne raste napetost (2,7—2,8 V) i spec. težina H_2SO_4 je 1,18—1,2.

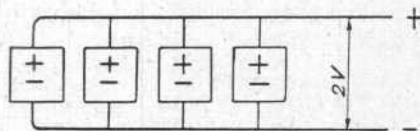
Edison-ov akumulator je lakši od olovnog i sastoji se iz poniklovane čelične posude, u kojoj je pozitivni pol iz nikalnog hidroksida $Ni(OH)_2$, a negativni iz željeznog hidroksida $Fe(OH)_2$ u izbijenom stanju, odnosno iz nikalnog (III) hidroksida $Ni(OH)_3$ dotično željeza u nabijenom stanju. Kao elektrolit služi 20 do 22%-tna rastopina kalijeve lužine (spec. tež. 1,18—1,2, odnosno

22—25°Bé). Napetost nabijenog akumulatora je 1,4 V, srednja napetost kod izbijanja je 1,2 V, a akumulator je ispražnjen, kada napetost naglo padne na 1,0 V. Maksimalna dozvoljena struja izbijanja i nabijanja je jednaka i obično je označena na akumulatoru. Nabijanje: kao kod olovnog akumulatora, a završeno je 30 časaka nakon postignuća 1,75—1,8 V napetosti na polovima (kontrola voltmetrom).



Sl. 33. — Ukapčanje članaka u seriju.

Akumulatori su obično spojeni u bateriju, da imaju veći kapacitet. Ako su spojeni u seriju (sl. 33.), baterija daje n -puta veću napetost, a ako su spojeni paralelno (sl. 34.), možemo uz istu napetost uzimati n -puta jaču struju.



Sl. 34. — Ukapčanje članaka paralelno

Kao izvor istosmjerne struje može služiti i vod izmjenične struje, koju prije pretvorimo u istosmjernu pomoću »ispravljača«. Ima raznih ispravljača, od kojih se u laboratoriju upotrebljavaju: suhi ispravljač (s Cu_2O) i ispravljač s elektronskom cijevi, a za jače struje živin ispravljač. Prije ispravljanja, a i u mnogim drugim slučajevima, potrebno je izmjeničnu struju visoke napetosti transformirati na nižu napetost (na pr. s 220 V na 10 V i t. d.). Za to služe transformatori: na primarni svitak (mnogo zavoja tanke žice) priključimo izmjeničnu struju, koja elektromagnetskim putem izaziva u sekundarnom svitku (manje zavoja deblje žice) izmjeničnu struju nižeg napona (od odnosa broja zavoja primarnog i sekundarnog svitka ovisi stupanj transformacije). Naravno da je moguće i obrnuti slučaj, t. j. transformirati izmjeničnu struju niže napetosti u višu napetost obrnutim ukapčanjem transformatora. Transformirati možemo samo izmjeničnu struju.

Izvori struje imaju redovito stalnu napetost. Kod raznih fizikalno-kemijskih mjerenja (na pr. fotometriiranja, v. str. 186. i d.) mora biti struja zbilja stalne napetosti, jer ako napetost varira, onda bi mjerenja, koja bi pomoću nje izveli, bila kriva. Često se dešava, da struja u mreži nema stalnu napetost, što se zbiva onda, kada je centrala, koja proizvoda struju, preopterećena. Da tome izbjegnemo, t. j. da ju stabiliziramo, ukapčamo dotične mjerne aparate ne direktno na električni vod, već preko jednog stabilizatora. To su aparati konstruirani na raznim principima: ima ih sa željeznom žicom u atmosferi vodika, s tinjajućom cijevi (t. zv. Stabilovolt-cijev), elektromagnetski stabilizatori i dr. Neki od njih daju kod struje, čija napetost varira do $\pm 15\%$, struju čija napetost ne varira više od $\pm 1\%$, dok drugi opet daju struju, koja ne varira više od $\pm 0,1\%$. Ako nas u tom pogledu jedan stabilizator ne zadovoljava, onda možemo iz njega ukopčati drugi stabilizator, pa ćemo sigurno dobiti struju potrebne stalne napetosti. Ovakvi stabilizatori su često već ugrađeni u one aparate, za koje su neophodno potrebni.

MJERENJE TEMPERATURE

Temperatura je važan faktor i kod analitičkih operacija. Mjerimo ju termometrima i pirometrima.

Termometri se osnivaju na širenju tijela s porastom temperature. Najpoznatiji je živin termometar. Kao dvije osnovne točke za baždarenje termometra, odnosno mjerenje temperature, uzeo je fizičar Celsius talište leda, te označio tu točku s 0° , i vrelište vode, koju je točku označio sa 100° . Interval između 0° i 100° podijelio je na 100 jednakih dijelova i dobio t. zv. Celsius-ove stupnjeve. Ove označujemo s $^\circ\text{C}$ za razliku od manje upotrebljivanih Réaumur-ovih $^\circ\text{R}$ i Fahrenheit-ovih $^\circ\text{F}$.

Postoje jednostavne formule za proračunavanje jednih u druge:

$$x^\circ\text{C} = 5/4 t^\circ\text{R} = 5/9(t^\circ\text{F} - 32),$$

$$x^\circ\text{R} = 4/5 t^\circ\text{C} = 4/9(t^\circ\text{F} - 32),$$

$$x^\circ\text{F} = 9/5 t^\circ\text{C} + 32 = 9/4 t^\circ\text{R} + 32.$$

Mjerno područje običnog živinog termometra ograničeno je talištem (-39°C) i vrelištem žive ($+356^\circ\text{C}$). Termometri, koji sadrže živu pod visokim tlakom dušika ili argona (30—50 at), mogu se upotrebljavati do 650°C , a ako su iz kremenca, i do 750°C . Radi visokog tlaka postoji opasnost eksplozije, te ove

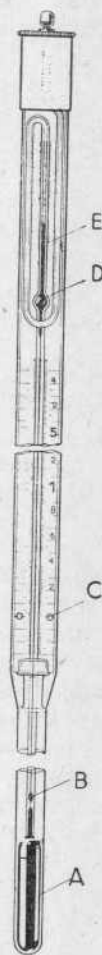
termometre upotrebljavajmo uz najveći oprez. Za vrlo niske temperature služe termometri punjeni tekućinama nižeg krutišta od žive, kao toluol (od $+110^{\circ}\text{C}$ do -90°C), alkohol (od $+40^{\circ}\text{C}$ do -110°C), pentan i petrolejski eter (od $+20^{\circ}\text{C}$ do -190°C) i t. d.

Više puta je potrebno odrediti samo razliku temperature u nekom manjem temperaturnom intervalu (na pr. kod određivanja kaloričke vrijednosti goriva). Za tu svrhu obično služi t. zv. Beckmann-ov termometar (sl. 35.). Princip mjerenja: u mjernu kapilaru stavi toliko žive, da se na početnoj temperaturi nalazi kod 0-točke (C). Radi toga ima termometar iznad kapilare rezervoar (D) i pomoćnu skalu (E). Zagrijavanjem živinog rezervoara (A) namjesti stupac žive na pomoćnoj skali (E) na početnu temperaturu i zatim okreni termometar. Kod toga se živin stupac prekine kod (B), suvišna živa ode u rezervoar (D), a u kapilari zaostane živa na 0-točki (C). Mjerno područje obično iznaša oko 5°C i razdijeljeno je na $\frac{1}{100}^{\circ}\text{C}$, dok pomoću lupe možeš približno očitati i $\frac{1}{1000}^{\circ}\text{C}$. Ti vrlo osjetljivi i točni termometri obično su i posebno baždareni, te posjeduju i svoj baždarni list. U ovom su naznačene eventualne potrebne korekcije kod očitavanja.

Kod očitavanja temperature moramo paziti, da oko stoji točno vodoravno pred vrhom stupca žive. Gledamo li odozdo prema gore, očitati ćemo previsoku, a gledamo li odozgo prema dolje, prenisku temperaturu.

Pirometri obično služe za mjerenje temperatura viših od 500°C . Postoje dvije vrste: termoelektrični pirometri i pirometri na isijavanje.

Termoelektrični pirometar sastoji se iz termoelementa i milivoltmetra. Termoelement se sastoji iz dvije žice različitih kovina, koje su na jednom kraju međusobno spojene (svarene); to je t. zv. vruća spojnica, a slobodni krajevi su spojeni obično s bakarnim žicama, t. zv. hladna spojnica, koje vode do milivoltmetra. Zagrijavanjem vruće spojnice i održavanjem hladne spojnice na stalnoj temperaturi, nastaje u termoelementu termostruja, čija elektromotorna sila ovisi od razlike temperatura vruće i hladne spojnice, a ovisi i o naravi kovina. Iz veličine dakle elektromotorne sile termostruje



Sl. 35.
Beckmann-ov
termometar.

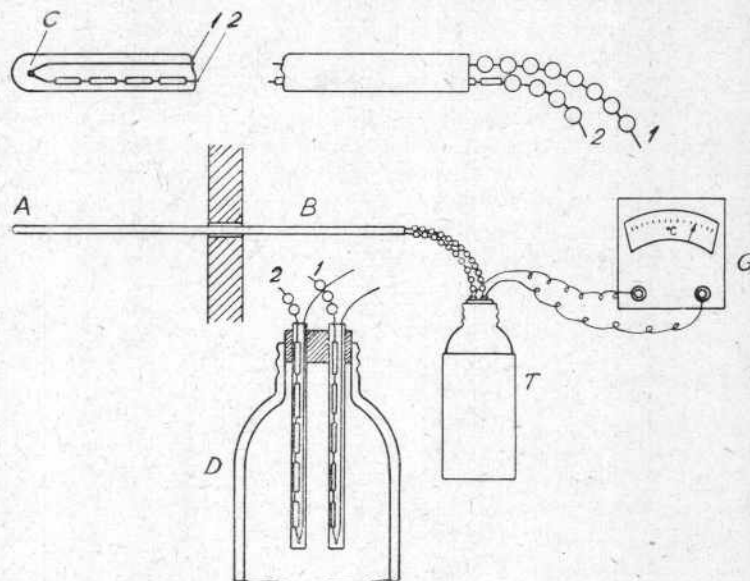
možemo zaključiti na visinu temperature vruće spojnice, t. j. termoelektričnim pirometrom možemo mjeriti temperaturu. Kako kod iste vrste termoelemenata izvjesna elektromotorna sila termostruje odgovara određenoj razlici temperatura vruće i hladne spojnice, to su milivoltmetri baždareni i direktno u °C. U tom slučaju je na milivoltmetru označeno, za koju se vrstu termoelementa može upotrijebiti skala izražena u °C.

U laboratoriju se najviše upotrebljava Le Chatelier-ov Pt-PtRh-termoelement, čiji je jedan krak iz platine, a drugi iz legure platine s 10% rodija. Što je termostruja termoelementa jača, to je i točnost mjerenja temperature veća. Termoelement »Pallaplat« (Heraeus, Hanau), čiji se jedan krak sastoji iz legure zlata i paladija s 5% platine, a drugi iz legure platine i rodija, ima oko 5 puta veću termostruju od Pt-PtRh-termoelementa.

Hladne spojnice termoelementa zapravo su dva nova termoelementa. Ako su dakle izložene promjenama temperature, nastaju dodatne termostruje, koje utječu na mjerenje termostruje vruće spojnice. Radi toga moraju i hladne spojnice kod mjerenja biti na konstantnoj temperaturi, i to bi trebale biti na 0°C ili 20°C, već prema tome na kojoj je temperaturi baždaren galvanometar. Praktički se međutim ide samo za konstantnom temperaturom hladnih spojnica za vrijeme mjerenja, te se samo igla galvanometra prije mjerenja namjesti na tu konstantnu temperaturu. Konstantnu temperaturu hladnih spojnica postizavamo stavivši ih u jednu »termos«-bocu (sl. 36.) ili u naročitu posudicu, koju hladimo vodom stalne temperature (iz vodovoda), ili da ih direktno priključimo na galvanometar, ako prostorija ima konstantnu temperaturu i ako je galvanometar dovoljno udaljen od izvora topline. U ovom posljednjem slučaju, koji je u praksi vrlo čest, moraju krakovi termoelementa biti i prilično dugački. Da se to izbjegne, radi visoke cijene platine, upotrebljavamo t. zv. kompenzacioni vod, pomoću kojeg produžimo krakove termoelementa do galvanometra, odnosno do mjesta gdje je konstantna temperatura. Kompenzacioni vod mora dakle imati termostruju iste jakosti kao i termoelement. Za Pt-PtRh-termoelement je kompenzacioni vod iz legure bakra s nikljom.

Krakovi termoelemenata, promjera 0,4—0,5 mm, međusobno su izolirani keramičkim cjevčicama iz kremenca, porculana, Marquardt-ove mase, Pythagoras-mase, silimanita itd. Najbolje da su oba kraka izolirana, te u tu svrhu postoje izolacione cijevi s dvije rupice. Radi mehaničke čvrstoće i radi izoliranja od vanjskih utjecaja nalazi se termoelement u keramičkoj cijevi iz iste tvari, kakve su i izolacione cjevčice.

Ta je cijev na jednom kraju zataljena, dok se na drugi kraj može ugraditi glava sa sponama za hladne spojnice termoelementa. Na sl. 36. prikazan je termoelektrični pirometar.



Sl. 36. — Upotreba termoelektričnog pirometra.

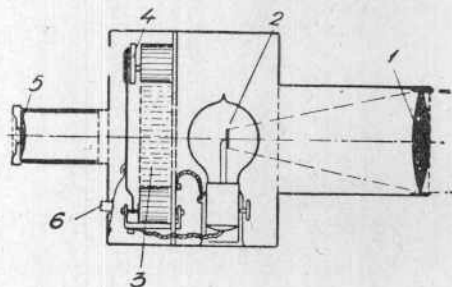
A prostor kome se mjeri temperatura; *B* cijev pirometra; *C* topla spojka;
T termos-boca; *D* hladna spojka pirometra; *G* milivoltmetar; *1* i *2* žice
dviju raznih kovina, koje čine termoelement.

Za mjerenje vrlo visokih temperatura služe pirometri na isijavanje. Zagrijavanjem naime tijela na sve višu temperaturu počinje ovo isijavati (zračiti) zrake svijetla i topline, te postaje najprije tamno-crveno, zatim žuto, i što je temperatura viša, sve svjetlije usijano. S porastom dakle temperature isijava tijelo zrake sve kraćih valova, a osim toga je i jakost (intenzitet) svjetlosnih i toplinskih zraka sve veća. Prema tome možemo na temelju svjetlosti užarenog tijela mjeriti njegovu temperaturu. Za približno mjerenje vrijedi tablica:

početak crvene žari	- - -	525°C
tamno-crvena žar	- - -	700°
crvena žar boje trešnje	- -	850°
svijetlo-crvena žar	- - -	950°
žuta žar	- - - - -	1100°
početak bijele žari	- - -	1300°
bijela žar	- - - - -	1500°

Postoje dvije vrste pirometara na isijavanje obzirom na mogućnost mjerenja: mjerenje sveukupnog zračenja i mjerenje jakosti svjetlosti, koju tijelo zrači.

Za mjerenje temperature na temelju sveukupnog zračenja služe pirometri na sveukupno isijavanje (nje-mački: Gesamtstrahlungspyrometer). Zračenu energiju usijane površine, čiju temperaturu mjeriš, baca sabirna leća 1 (sl. 37.) na vrlo osjetljivi termoelement 2. Nastalu termostruju mjeriš galvanometrom 3. Jakost termostruje ovisi od zračene toplinske energije, a ova od temperature tijela. Jakost dakle termostruje ovisi od temperature tijela, koju čitaš na skali galvanometra 4. Pomoću okulara 5 usmjeriš pirometar na usijanu površinu. Izvan mjerenja je kazaljka galvanometra aretirana dugmetom 6.

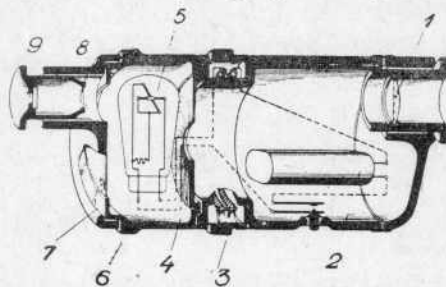


Sl. 37. — Pirometar na sveukupno isijavanje (»Ardometar«).

Optički pirometri osnivaju se na mjerenju jakosti svjetlosti crvene zrake, koju užareno tijelo zrači. Jakost svijetla zračene crvene zrake jako raste s porastom temperature, na pr. od 1000°C na 1200°C za deset puta. Svijetlost usijane crvene zrake užarenog tijela upoređujemo sa svjetlošću užarene niti baždarnе električne sijalice i jakost jedne od tih dviju zraka tako dugo mijenjamo (otpornikom, sivim klinom, Nicol-ovom prizmom i t. d.), dok ne postanu iste. Na tom principu radi na pr. Siemens-ov optički pirometar (sl. 38.). Prije mjerenja užari jednako obje ukrštene niti 5 pomoću suhe baterije 2 i promjenljivog otpornika 3 na početnu baždarnu temperaturu, koja odgovara početku mjerne skale (900°C). Zatim usmjeri pirometar na mjerenu užarenu površinu. Pomoću objektiva 1, okulara 8 i crvenog filtra 9, dobiješ u pirometru sliku užarene površine i na njoj ukrštene niti sijalice. Sada pomoću okretnog prstena 6 pomiči »sivi klin« 4 toliko, da oslabi svjetlost užarenog tijela na jakost svjetlosti ukrštenih niti, t. j. dok su ukrštene niti i

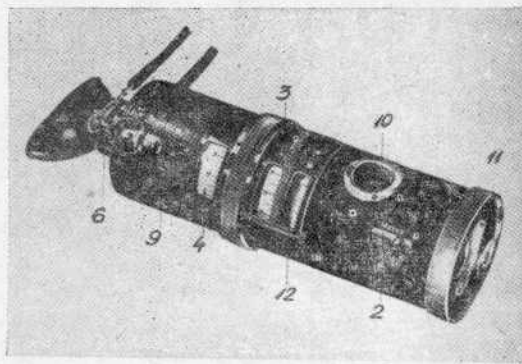
ispitivana površina jednako svijetli. Kako je sivi klin u vezi sa skalom 7, to na njoj pročitaš temperaturu u °C.

Preduslov je za mjerenje temperature gornjim pirometrima na isijavanje, da užareno tijelo potpuno isijava sve zrake, a taj



Sl. 38. — Siemens-ov optički pirometar.

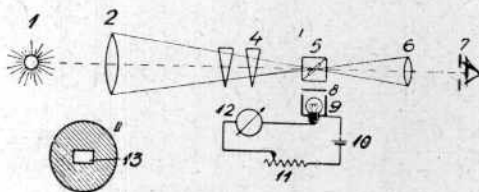
je slučaj samo kod crnih tijela. Ako usijano tijelo nije crno, zrači manje energije i mjerenje daje prenisku temperaturu (po 100 i više °C). Kao crna tijela ponašaju se zatvorene peći, koje imaju tek mali otvor za gledanje, odnosno mjerenje. Međutim to nije kod tijela, koja slobodno zrače, na pr. otvorene taline, slobodna užarena tijela, svijetleći plamen i t. d. Za takve slučajeve postoje posebne korekzione tablice uz svaki pirometar.



Sl. 39. — Optički pirometar »Biopix«.

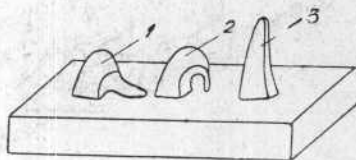
U novije doba konstruirani su pirometri, kod kojih nije potrebno gornje »crno zračenje« za mjerenje stvarne temperature užarenog tijela. Intenzitet naime zračenog svijetla može biti različit kod iste temperature užarenog tijela, već prema tome, da li je ono crno ili nije. B o j a međutim užarenog

tijela je u svakom slučaju skoro ista. Mjerenjem dakle boje užarenog tijela možemo odrediti njegovu stvarnu temperaturu. Na tom se principu osniva poznati N a e s e r-ov optički piro-



Sl. 40. — Shema optičkog pirometra »Bioprix«.

metar »B i o p t i x« (Pyro-Werk, Hannover) (sl. 39. i 40.). Pomoću objektiva 2 i okulara 6 dobiješ u pirometru sliku užarenog tijela 1. Svjetlost baždarnе sijalice 9 pada kroz dvobojni filter 8 na posrebreni dio staklene kockice 5 i odbija se u oko 7. U sredini dakle slike užarenog tijela vidiš četverokutno uporedno polje 13 osvijetljeno baždarnom sijalicom. Dvobojni filter 8 propušta samo crvenu i zelenu boju, koje se kao komplementarne boje nadopunjuju u bijelu. Prije mjerenja postavi struju, potrebnu za baždarnu sijalicu 9, na propisanu jakost pomoću baterije 10, otpornika 11 i ampermetra 12. Zatim okretanjem dvobojnog klina 3, koji također propušta samo crvenu i zelenu boju užarenog tijela, izjednači boje mjerenog i uporednog polja, te na odgovarajućoj skali pročitaj temperaturu (njemački: Farbtemperatur). Okretanjem pak sivog klina 4 izjednači jakost osvjettljenja oba polja i na odgovarajućoj skali možeš pročitati i »crnu« temperaturu.



Sl. 41. — Seger-ovi čunjevi.

Osim gore spomenutih metoda mjerenja temperature postoji još jedna, koja se naročito upotrebljava u keramičkim laboratorijima, a ta je pomoću S e g e r-ovih č u n j e v a. Moramo odmah naglasiti, da to nije nikakvo točno mjerenje temperature, ali kako se je udomaćilo u keramičkoj industriji, to se upotrebljava i u njenim laboratorijima za određivanje vatrostalnosti keramičkog materijala. Seger-ovi čunjevi (sl. 41.) jesu trostrane

piramide, visine 2,5 ili 6 cm. Sastoje se iz raznih silikatnih smjesa (mramora, glinenca, kremenca, kaolina i aluminijevog oksida) raznih točaka mekšanja. Svaki Seger-ov čunj ima svoj broj, koji odgovara određenoj točki mekšanja. Ti su brojevi od 022 do 42, gdje 022 odgovara točki mekšanja kod 600°C , a 42 odgovara 2000°C i t. d. Za mjerenje se uzmu uvijek tri čunja s rastućim brojevima, a kao rezultat mjerenja vrijedi onaj broj, koji odgovara čunju, čiji je savinuti vrh upravo dotakao podlogu. Valja naglasiti, da rezultat mjerenja ovisi i od brzine zagrijavanja peći. Rezultat mjerenja dajemo ovako: temperatura peći odgovara Seger-ovom čunju na pr. 35 i t. d.

Na koncu ćemo spomenuti još jednu fizikalnu veličinu, koja je u vezi s temperaturom, a to je količina topline. Hoćemo li naime bilo koju supstancu zagrijati na izvjesnu temperaturu, moramo joj dovesti određenu količinu topline, koju mjerimo u kalorijama. Jedna kalorija ili gramkalorija (cal) je količina topline potrebna, da se povisi temperatura jednog grama vode za 1°C (točnije od $14,5^{\circ}\text{C}$ na $15,5^{\circ}\text{C}$). Veća jedinica je kilokalorija ($\text{kcal} = 1000 \text{ cal}$); to je dakle količina topline potrebna, da se jednom kg ili jednoj litri vode povisi temperatura za 1°C .

MJERENJE TLAKA I VAKUUMA.

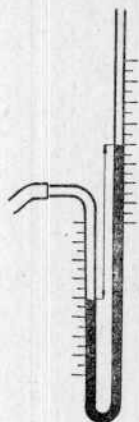
Skoro u svakom laboratoriju nalaze se bombe s komprimiranim (pod tlakom) kisikom, ugljičnim dioksidom, dušikom ili kojim drugim plinom. Kod mnogih mjerenja (na pr. analize plinova) potrebno je poznavanje barometarskog tlaka zraka. Radi toga je potrebno nešto kazati i o mjerenju tlaka. Osim toga se u laboratoriju vrlo često radi i pod vakuumom, pa je i mjerenje vakuuma jedna od važnih operacija.

Mjerenje tlaka. Za mjerenje zračnog tlaka služe barometri. Za laboratorijske se svrhe upotrebljava živin barometar, dok se za manje točna mjerenja uzima praktičniji, općenito poznati, kovinski barometar (aneroid). Živin barometar (sl. 42.) se sastoji iz staklene U-cijevi visine oko 90 cm. Kraj duljeg kraka je zatvoren i iznad Hg je vakuum, dok na Hg u otvorenom kraku tlači zrak. Visina dakle živinog stupca je mjera za zračni tlak i to visina Hg-stupca, koja odgovara razmaku između vrškova Hg u duljem i kraćem kraku manometra. Zračni tlak izražavamo dakle u milimetrima živinog stupca i kažemo, da je normalni tlak 760 mm. Prema normnim propisima je jedinica zračnog tlaka priti-

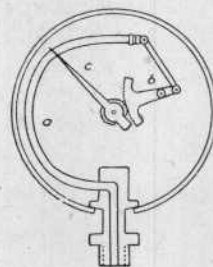
sak Hg-stupca visine 1 mm i nazivlje se »1 tor« (po Torricelli-u, pronalazaču barometra). Dakle zračni tlak od 760 mm Hg je 760 tora. Taj zračni tlak nazivljemo 1 atmosferom (at). Hoćemo li ga izraziti u gramima, odnosno kilogramima, moramo pomnožiti volumen Hg sa njenom specifičnom težinom : $1 \times 760 \times 13,6 = 1033,6 \text{ g} = 1,0336 \text{ kg}$. U tehnici se međutim radi jednostavnosti uzima tehnička atmosfera, koja je tlak od 1 kg na 1 cm^2 površine : $1 \text{ at} = 1 \text{ kg/cm}^2$.



Sl. 42. — Živin barometar.



Sl. 43. — Manometar.



Sl. 44. — Metalni manometar.

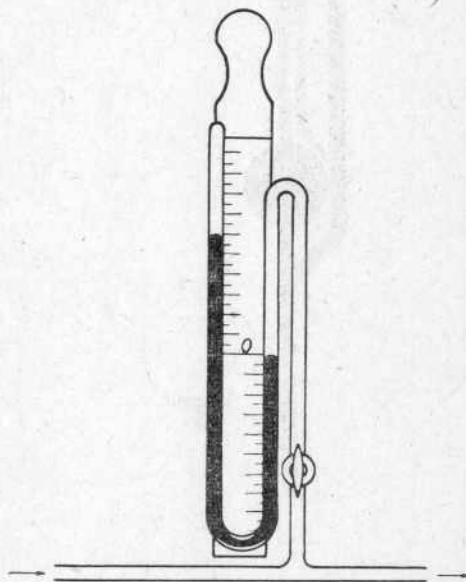
Za točno mjerenje barometarskog tlaka mora barometar da visi točno okomito i da oko kod očitavanja bude točno u visini vrška Hg-stupca. Prije nego što čitamo visinu, udarimo slabo o barometarsku cijev, jer radi trenja o stijene cijevi tek slabim drmanjem dođe Hg na pravu visinu. Kod vrlo točnih mjerenja moramo uzeti u obzir i temperaturu prostorije, radi rastezanja Hg-stupca temperaturom.

Za mjerenje pretlaka plinova, u nekom zatvorenom prostoru, služe manometri. Manje tlakove (ispod 1 at pretlaka) mjerimo manometrima u obliku U-cijevi (sl. 43.), u kojoj se nalazi kao manometarska tekućina obojena voda, glicerini, parafinsko ulje, petrolej, živa i t. d. Razlika visina stupaca ma-

nometerske tekućine je pretlak plina i izražava se u mm, na pr. pretlak od 25 mm vodenog stupca i t. d.

Za mjerenje većih tlakova služe metalni manometri (sl. 44.). Plin čiji tlak mjerimo tlači na unutarnje stijene savinute mjedene cijevi *a* jajolikog presjeka, čiji je jedan kraj u vezi s prostorom, gdje se nalazi plin, a drugi kraj je zatvoren. Ovako savinuta jajolika cijev ima svojstvo, da se proteže, ako je u njoj veći tlak nego izvana. To se protezanje cijevi prenosi preko mehanizma *b* na kazaljku *c*, koja na skali manometra pokazuje pretlak u atmosferama (kg/cm^2).

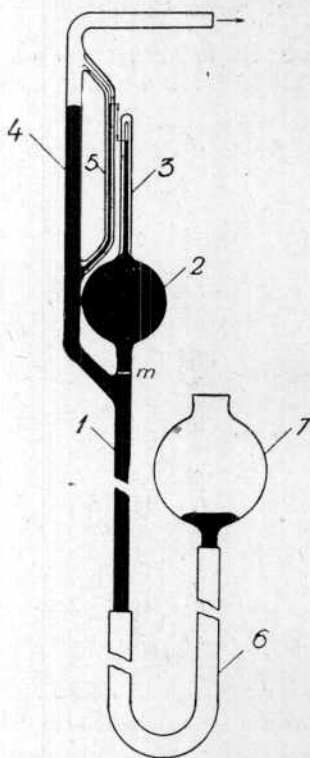
Mjerenje vakuuma. Za mjerenje vakuuma, t. j. tlaka plina ispod 760 mm Hg, služe vakuummetri, koji nisu ništa



Sl. 45. — Vakuummetar.

drugo nego živini barometri, odnosno manometri. Opada li naime tlak plina na živu u barometru (sl. 42.), opadati će i stupac Hg u mjernoj cijevi, te će nam visina Hg-stupca pokazati za koliko je tlak plina opao, t. j. koliki je vakuum izražen u milimetrima Hg-stupca. Kako vakuum između 700—200 mm Hg nije važan za praksu, to nije potrebno, da je cijev vakuummetra tako dugačka kao kod barometra, pa za vakuum ispod 200 mm Hg dovoljno je, da je dugačka 200 mm (= 20 cm). Ovakvi vakuummetri (sl. 45.) služe za mjerenje vakuuma do 1

mm Hg. Vakuum izražavamo visinom stupca žive između vrhova živinih stupaca U-cijevi. Visinu stupca u milimetrima čitaš na pomičnoj skali, čiju 0-točku postaviš na jedan ili drugi vrh živinog stupca i pročitáš broj mm, koji odgovara položaju drugog vrha. Nakon završenog mjerenja zatvori pipac vakuummetra, skini spojeve s vakuumom i vrlo opreznim otvaranjem pipca pusti polagano zrak u vakuumetar. Kod naglog otvaranja pipca udari živa takvom snagom u vrh cijevi, da ju može razbiti. Osim toga mogu ući u aparat i mjuhurići zraka.



Sl. 46. — MacLeod-ov manometar.

Za mjerenje visokog vakuuma, od 1 mm do 10^{-6} m Hg, služi MacLeod-ov manometar (sl. 46.). Prostor u kojem mjeriš vakuum, spojen je s cijevi 4. Kuglasta posuda sa živom 7 spojena je gumenom cijevi (debelih stijena) s cijevi 1. Prije mjerenja spusti posudu 7 toliko, da je nivo žive u cijevi 1 ispod odvojka u cijev 4, tako da se u manometru uspostavi vakuum,

koji mjeriš. Sada podizanjem posude 7 zatvori plin u posudu 2 i kapilaru 3, te ga daljnjim podizanjem posude 7 komprimiraj u kalibriranoj kapilari 3 na 1/100 ili 1/1000 i 1/10.000 početnog volumena. Kod toga naravno poraste pritisak komprimiranog plina u kapilari 3 za 100, 1000 ili 10.000 puta. Kako pak u kapilari 5 vlada i dalje mjereni vakuum, to nastane razlika visine stupaca u obe kapilare. Kako je početni volumen (V) određen markom m , poznat, možemo iz volumena (v) pročitano nakon kompresije na kalibriranoj kapilari 3 i razlike visine stupca žive h izračunati mjereni vakuum p prema formuli:

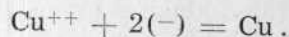
$$p = \frac{v}{V} \times h.$$

Obično je kapilara 3 već kalibrirana u odnosu volumena (v/V). Potrebno je dakle samo izmjeriti visinu h u mm, koja odgovara određenom odnosu volumena i pomnožiti ta dva broja: dobijemo vakuum izražen u mm Hg stupca, odnosno u torima.

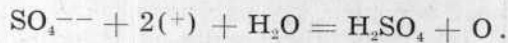
ELEKTROANALIZA.

Stavimo li u razrijeđenu rastopinu sumporne kiseline dvije platinske pločice i spojimo li ove s izvorom istosmjerne struje, na pr. s polovima jednog akumulatora, lako se možemo uvjeriti, da u tom krugu teče struja, dovoljno je zato da imamo u krugu struje ukopčan jedan ampermetar. Tako isto provode struju i rastopine lužina i rastopine neutralnih soli, na pr. NaCl ili CuSO_4 , dok čista destilirana voda struju ne provodi. Razlog je tome taj, što se prije spomenute tvari u vodi disociiraju t. j. raspadaju (potpuno ili djelomično) na vodiče struje ili *ione*, o kojima smo već prije govorili. Tako: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{--}$, $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$, $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{++} + \text{SO}_4^{--}$. Destilirana se voda ne disociira toliko, da bi mogla provoditi struju. Međutim opažamo odmah i to, da se provođenjem struje zbivaju i neke kemijske promjene. U slučaju H_2SO_4 se na pozitivnom polu (polu spojenom sa pozitivnim polom akumulatora) ili *anodi* razvija plin kisik, dok se na negativnom polu ili *katodi* razvija vodik. Kod CuSO_4 se na katodi izlučuje elementarni bakar, a na anodi kisik; kod NaCl tekućina u okolici katode postaje lužnata, dok se na anodi razvija plinoviti klor. Ove kemijske promjene prouzrokovane električnom strujom nazivljemo *elektrolizom*: električna struja naime cijepa molekule CuSO_4 , NaCl i t. d. No kod elektrolize zbivaju

se i mnoge sporedne reakcije, koje čine, da se na polovima višeput dobivaju tvari, koje ne bismo očekivali. Uzmimo slučaj CuSO_4 . U njegovoj se rastopini nalaze modri pozitivni ioni Cu^{++} i bezbojni negativni ioni SO_4^{--} . Kod ukapčanja struje negativni pol (katoda) privlači k sebi pozitivno nabite ione bakra, kod čega se njihovi suprotni naboji izjednače, t. j. pozitivno nabijen ion bakra prelazi u neutralni elementarni bakar i ovaj se izluči na elektrodi kao tvar crvene boje :



Anoda istodobno privlači ekvivalentnu količinu negativnih iona SO_4^{--} , koji na pozitivnoj anodi neutraliziraju svoje negativne naboje i morali bi se izlučiti kao neutralna tvar SO_4 . Međutim takova tvar kemijski nije postojana, pa odmah reagira s prisutnom vodom dajući sporednom reakcijom kisik :



Prema tome se elektrolizom CuSO_4 dobija na katodi elementarni bakar, a na anodi slobodni kisik i sumporna kiselina.

Elektrolizom rastopine NaCl , koja se sastoji od bezbojnih pozitivnih kationa Na^+ i bezbojnih negativnih aniona Cl^- , zbiva se slijedeće: na katodi se izlučuje elementarni natrij, ali kako znamo iz kemije on odmah reagira sa prisutnom vodom dajući lužinu i elementarni vodik : $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$; dakle rastopina oko katode postaje lužnata. Na anodi pak bezbojni anion Cl^- gubi svoj negativni naboj i prelazi u elementarni zeleni plin klor.

Kod elektrolize razr. H_2SO_4 , koja je disociirana prema jednadžbi : $\text{H}_2\text{SO} = 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{--}$, na katodi se izlučuje elementarni vodik, na anodi pak zbiva se sa ionom SO_4^{--} isto kao i u slučaju CuSO_4 , t. j. razvija se slobodni kisik i izlučuje se isto onoliko sumporne kiseline, koliko se je uslijed elektrolize raspalo. Kao konačni rezultat izgleda kao da se je uslijed električne struje raspala molekula vode : $\text{H}_2\text{O} = 2 \text{H} + \text{O}$, jer mjerimo li volumen nastalih plinova, vidjet ćemo, da se je na katodi razvilo dva puta više vodika, nego kisika na anodi.

Vidimo, da se često na anodi razvija kisik. Elektroliziramo li rastopinu u kojoj ima bakarna i olovna nitrata, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, zbiva se slijedeće: na katodi se kod danih prilika izlučuje elementarni bakar, a na anodi nastupaju ove reakcije:



a skupina NO_3 je nestalna, pa reagira s vodom dajući HNO_3 i kisik:



Kisik pak reagira sa prisutnim olovnim nitratom oksidirajući dvovalentno olovo u četverovalentno, koje se izluči na anodi kao olovni superoksid PbO_2 :



Slično se zbiva i sa manganskim solima, koje se talože na anodi kao manganov superoksid MnO_2 . Ovakove sporedne reakcije zovemo anodnim oksidacijama, a ovdje ih spominjemo, jer i one imaju primjenu u analitičkoj kemiji.

Rekli smo, da se elektrolizom NaCl ili Na_2SO_4 na katodi razvija natrijeva lužina. Ova reakcija često služi za ustanovljivanje vrsti električnih polova, na pr. akumulatora. Imamo li neki članak, a ne znamo li, koji mu je pol pozitivan, a koji negativan, stavimo ih jedan blizu drugoga na filter-papir navlažen rastopinom NaCl ili Na_2SO_4 , kojoj dodamo malo fenolftaleina. Na negativnom se polu (katodi) pojavi crvena boja, koju daje lužina sa fenolftaleinom. Kad bi umjesto fenolftaleina dodali lakmusove tinkture, onda bi u okolici katode lakmus postao plav, u okolici anode crven. Kad bi izmjenili polove, opazili bi naskoro i izmjenu boja. Kod izmjenične struje naravno ne bi mogli opaziti ništa, jer se polovi u jednoj sekundi mnogo puta izmjenjuju.

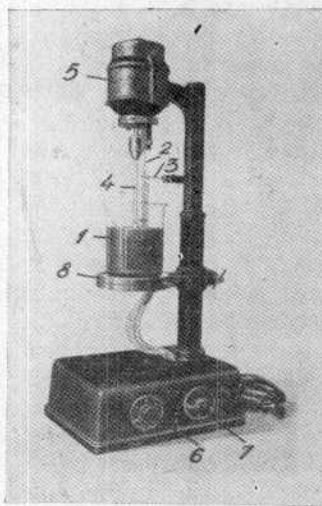
Provodimo li duže vremena električnu struju kroz rastopinu CuSO_4 , opazamo, da plava tekućina počinje blijediti, dok potpuno ne izbledi, t. j. dok iz nje ne iščeznu svi plavo obojeni ioni bakra, odnosno kad se sav Cu istaloži na katodi. Ako smo katodu prije elektrolize vagnuli, pa ako je vagnemo i nakon što se je sav bakar na njoj izlučio, možemo iz razlike težina izračunati, koliko je bakra bilo u rastopini. Eto tako se elektroliza daje primijeniti i u analitičkoj kemiji, te se ta vrsta kvantitativne analize nazivlje elektroanalizom. Metode elektroanalize su redovito točne, dosta brze i jednostavne, a osobito se upotrebljavaju za određivanje kovina.

Električna struja potrebna za elektrolizu određena je naponom, koju mjerimo u voltima i jakošću, koju mjerimo u amperima.

Za izlučivanje bilo kojeg iona iz rastopine elektrolita potrebna je neka minimalna napetost na elektrodama, koja je karakteristična za dotični ion, kao i za dotični elektrolit. Elektroliziramo li na pr. rastopinu srebrna i bakrena nitrata s naponom struje od oko 1,3 V, izlučit će se iz rastopine na

katodi samo srebro. Povećamo li zatim napetost na oko 2,5 V, izlučit će se i sav bakar. Elektroliziramo li međutim rastopinu bakarna sulfata mjesto nitrata, izlučit će se bakar već kod oko 2 V napetosti. Tu minimalnu napetost, n a p e t o s t r a s t v a r a n j a, koja je potrebna, da se stanoviti ion počne iz elektrolita izlučivati, možemo još mijenjati i dodatkom izvjesnih tvari, koje s kationom tvore kompleksne spojeve, čija je napetost rastvaranja drugačija od one slobodnih iona. Ta napetost rastvaranja služi nam za elektroanalitičko rastavljanje pojedinih elemenata jednog od drugog.

Brzina izlučivanja tvari elektrolizom ovisi od jakosti struje, koja prolazi kroz elektrolit. Što je jakost struje veća, to je brzina izlučivanja veća (Faraday-ev zakon). Elektroliziramo li na pr. rastopinu od 0,1 g bakra u HNO_3 s jakošću struje od oko 3 A, izlučit će se sav bakar za oko 20 časaka. Povećamo li jakost struje na 6 A, smanjit će se vrijeme izlučivanja na 10 časaka i t. d. Povećamo li dakle jakost struje, smanjuje se vrijeme izlučivanja.



Sl. 47. — Aparat za elektrolizu.

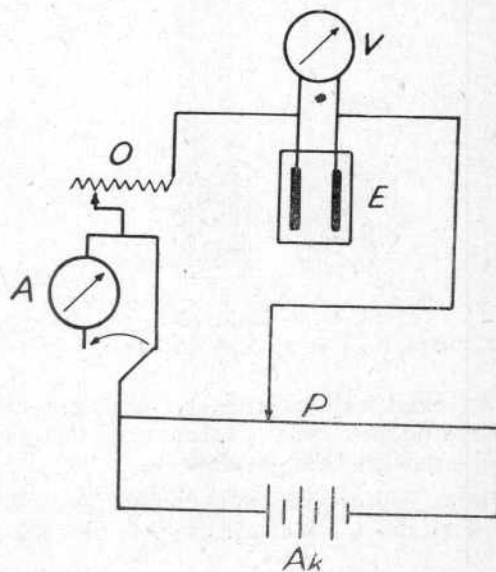
1 čaša; 2 katoda; 3 anoda; 4 mješalica; 5 elektromotor; 6 regulator brzine okretanja mješalice; 7 sklopka za grijanje; 8 grijачa ploča.

Uz jakost struje važna je za pravilnu elektroanalizu i gustoća struje, t. j. broj ampera prema površini katode. Gustoća struje daje se obično u amperima na 100 cm^2 površine elektrode (D^{100}).

Pustimo li električnu struju od oko 2 V napetosti kroz rastopinu bakarna sulfata, koja sadrži na pr. 0,25 g bakra, izlučit će se sav bakar kod obične temperature za oko 8 sati. Zagrijemo li međutim istu rastopinu na 70°C , skratit će se vrijeme izlučivanja na oko 80 časaka. Dakle što je temperatura elektrolita viša, to je i brzina izlučivanja tvari veća (do stanovite granice).

Elektroliziramo li konačno neki elektrolit bez miješanja, a drugi puta uz miješanje, vidjet ćemo, da će se tvar iz elektrolita uz miješanje brže izlučiti. Dakle za brzu elektroanalizu potrebno je miješanje elektrolita, jer na taj način dolazi elektrolit bolje u dodir s elektrodama.

Obično svaki laboratorij posjeduje kakav više manje zgodan aparat za elektrolizu, na pr. prikazan na sl. 47. U koliko ga nema, možemo ga i sami konstruirati, ako imamo sve potre-



Sl. 48. — Shema aparata za elektrolizu.

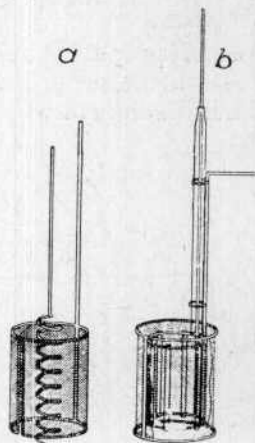
Ak baterija akumulatora; *A* ampermetar; *V* voltmetar; *O* otpornik (reostat); *P* potencijometar (regulacija napetosti); *E* elektroliza.

bite aparate: akumulator, voltmetar, ampermetar, otpornik i elektrode prema shemi prikazanoj na sl. 48.

Što se tiče izvora struje, kako ona mora biti istosmjerna, najzgodnije je uzeti bateriju od 2 ili više akumulatora, u koliko

nemamo posebni izvor istosmjerne struje. Imade i zgodnih ispravljaja, koji direktno pretvaraju izmjeničnu struju rasvjetne mreže u istosmjernu.

Najzgodnije su elektrode iz platine, a upotrebljavaju se i iz legure platine i iridija ili platine i zlata (s 90% zlata), dok za neke svrhe možemo, a za neke moramo upotrijebiti i bakrene elektrode. Međutim svaka se platinska elektroda daje lako pokriti elektrolizom rastopine CuSO_4 . Oblik elektroda može biti raznolik. Najviše se upotrebljavaju Winkler-ove i Fischer-ove elektrode (sl. 49.).



Sl. 49. — Elektrode.
a po Winkler-u; *b* po Fischer-u.

Za miješanje elektrolita predviđeno je ili posebno stakleno mješalo ili je jedna od elektroda okretna, tako da ona služi za tu svrhu (ili je elektromagnetsko po Frary-u).

Posuda u kojoj elektroliziramo, obično je visoka čaša, ne preširoka. Tekućine mora biti u njoj toliko, da upravo prekrije elektrode.

Tekućinu grijemo ili mikroplamenikom ili je na aparatu ugrađeno električno grijalo, na koje dolazi čaša. Temperaturu možemo kontrolirati termometrom, ali se češće kontrolira samo rukom.

Samu elektrolizu vršimo na slijedeći način: Čašu s elektrolitom stavi na aparat za elektrolizu, postavi elektrode i čašu pokri s dvije polovice urnih stakalca. Zatim ukopčaj struju.

reguliraj napetost i jakost struje, te stavi u pogon mješalo (ne prebrzo!). Moramo se točno držati svih propisa, koji su dani kod svakog elektroanalitičkog određivanja, tako o napetosti, jakosti i gustoći struje, grijanju, miješanju, sastavu elektrolita, t. j. posebnim dodacima i sl. Ne držimo li se samih propisa, može se desiti, da se ne izluči samo ona tvar koju želimo, nego i neka druga, tako da je rezultat elektrolize pogrješan. Ako je gustoća struje prevelika, izlučuje se uz kovinu na katodi i mnogo vodika, koji čini da kovinski sloj nije kompaktno (čvrsto), nego se kovina izlučuje u spužvastom obliku, koji se ne drži dobro elektrode, pa lako otpadaju pojedine čestice, dok katodu vadimo iz elektrolita, ili dok ju peremo, sušimo i važemo. Tako ni u tom slučaju ne dobijamo ispravan rezultat.

Kada je elektroliza završena, moramo se o tome uvjeriti. Ako je elektrolit bojadisan (kao na pr. CuSO_4), onda opažaš, da on izbljedi, ali to nije dosta. Uzmeš malo tekućine sa štapićem ili vrškom pipete, pa kušaš jednim specifičnim i osjetljivim reagensom na dotični kation, koji elektrolitički određuješ. Prema toj reakciji vidiš, da li je elektroliza završena, t. j. da li je nestalo dotičnog kationa iz elektrolita. Ili ako je izlučeni metal drugačije boje od elektrode, onda možeš elektrolitu dodati nešto destilirane vode, tako da se nivo tekućine digne za koji milimetar, pa prosljedi elektrolizom još kroz par časaka, promatrajući da li se na dijelu katode, koji je tek sada došao pod elektrolit, izlučuje još dotične kovine. Kad je elektroliza sigurno završena, zaustavi i mješalo, digni urna stakla ispravši ih vodom i zatim — bez prekidanja struje, da se ne bi izlučeni metal u elektrolitu opet rastopio — spuštaj polagano čašu, tako da elektrode iziđu iz rastopine, kod čega dobro izapireš i elektrode i mješalo destiliranom vodom. Zatim ih još jednom isperi, tako da ih uroniš u čašu punu destilirane vode. Sad prekini struju, skini elektrode, operi ih dobro alkoholom (najbolje ih uroni u čašu punu alkohola), eventualno i eterom, osuši ih u sušioniku kod $60\text{--}70^\circ\text{C}$ ili bolje toplom zračnom strujom »fen«-aparata, pa ih nakon ohlađenja vagni.

Platinske elektrode čistimo od izlučenih kovinskih slojeva tako, da ih umočimo u podesne kiseline. Tako se Cu, Zn, Ag i Ni rastapaju u razr. HNO_3 (1 : 1), Sb u HNO_3 s malo vinske kiseline, PbO_2 u HNO_3 s malo oksalne kiseline, Sn i Fe u HCl i t. d. Zatim elektrode isperemo vodom, osušimo i spremimo. Nikalj ne smijemo pokušati rastopiti u konc. HNO_3 , jer dolazi do pojave »pasiviranja« kovine, pa ga ne ćemo moći uopće rastopiti s elektrode.

KOLORIMETRIJSKA I FOTOMETRIJSKA ODREĐIVANJA

Mnoge tvari daju obojene rastopine: KMnO_4 ljubičastu, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ narančastu, K_2CrO_4 žutu, CuSO_4 modru i t. d. Mnoge pak bezbojne ili slabo obojene rastopine daju s nekim reagensima obojene odnosno jače obojene rastopine: Fe^{+++} s CNS- crvenu, Ti^{++++} s H_2O_2 žuto-smeđu, Cu^{++} s NH_3 modru i t. d. Običnim pokušom možemo se lako uvjeriti, da će rastopina tih tvari biti to jače bojadisana, što će biti u rastopini više tvari, odnosno da će kroz takvu obojenu rastopinu prolaziti to manje svjetla, što je ona koncentriranija. Ako smo dakle u stanju izmjeriti jakost (intenzitet) obojenja, odnosno jakost prolazećeg svjetla, možemo iz njih zaključiti na koncentraciju dotične obojene tvari, t. j. možemo tu tvar kvantitativno odrediti. Mjerimo li jakost obojenja uspoređenjem s bojom rastopine poznate koncentracije, imamo metodu kolorimetrije, dok je metoda mjerenja intenziteta prolazećeg svjetla fotometrija. Aparat, kojim kolorimiramo, je kolorimetar, a onaj, kojim fotometriamo, fotometar. Obim ovim metodama, iako različnim po principu mjerenja, određujemo dakle koncentraciju obojene tvari.

Lambert-Beer-ov zakon. Apsorpcija svjetla u rastopinama vrši se pod Lambert-Beer-ovom zakonu, koji kaže, da je apsorpcija prolazećeg svjetla, odnosno jakost obojenja, proporcionalna debljini sloja rastopine, odnosno koncentraciji rastopljene obojene tvari:

$$\log \frac{J_0}{J} = k \times d \times c,$$

gdje je J_0 = jakost (intenzitet) upadnog svjetla, J = jakost izlaznog svjetla, k = konstanta, d = debljina sloja rastopine, kroz koji prolazi svjetlo, i c = koncentracija obojene tvari. Izraz $\log \frac{J_0}{J}$ nazivljemo ekstinkcijom (E), te gornji zakon ima oblik:

$$E = k \times d \times c,$$

t. j. ekstinkcija ispitivane rastopine je to veća, što je debljina sloja rastopine veća i što je koncentracija obojene tvari veća. Odatle izlazi, da je tražena koncentracija obojene tvari jednaka:

$$c = \frac{E}{k \times d},$$

t. j. nepoznatu koncentraciju tvari možemo izračunati, ako izmjerimo ekstinkciju njene rastopine kod određene debljine sloja, a to možemo ili fotometriranjem ili kolorimetriranjem.

Kod fotometriranja mjerimo ekstinkciju analizirane rastopine kod određene proizvoljno uzete debljine sloja, t. j. debljina sloja rastopine je za vrijeme mjerenja konstantna. Time je cijeli izraz $k \times d$ u gornjoj formuli jedna konstantna vrijednost, te imamo:

$$c = \frac{E}{f}.$$

Poznavajući dakle konstantni faktor f ispitivane rastopine, možemo izračunati nepoznatu koncentraciju tvari iz izmjerene ekstinkcije dotične rastopine. Taj faktor f dobijemo jedamput za uvijek mjerenjem ekstinkcije na istovrsnoj rastopini poznate koncentracije kod određene debljine sloja. Kako su time ekstinkcija i koncentracija poznate, izračunamo lako f , jer je:

$$f = \frac{E}{c}.$$

Kod kolorimetriranja određujemo nepoznatu koncentraciju tražene tvari uspoređivanjem boje njene rastopine s bojom rastopine poznate koncentracije, i to obično tako, da mijenjamo debljinu sloja jedne od tih rastopina tako dugo, dok nisu obe rastopine jednako intenzivno obojene. U tom slučaju dakle prolazi kroz obe rastopine svjetlost istog intenziteta, t. j. ekstinkcije obih rastopina su jednake: $E_1 = E_2$. Kako je $E = k \times d \times c$, to je u ovom slučaju:

$$\begin{aligned} E_1 &= k \times d_1 \times c_1 = k \times d_2 \times c_2 \\ d_1 \times c_1 &= d_2 \times c_2. \end{aligned}$$

Ako je c_1 poznata koncentracija i d_1 njoj odgovarajuća poznata debljina sloja, a c_2 tražena nepoznata koncentracija i d_2 njoj odgovarajuća poznata debljina sloja, onda nepoznatu koncentraciju c_2 izračunamo iz gornjeg odnosa prema formuli:

$$c_2 = c_1 \times \frac{d_1}{d_2}.$$

Valja međutim spomenuti, da gornji Lambert-Beer-ov zakon absorpcije svjetla vrijedi samo, ako upotrijebljeno svjetlo nije bijelo, već ima jednu izvjesnu dužinu vala, t. zv. monohrom-

matsko svjetlo. To je naročito važno kod određivanja koncentracije fotometriranjem, t. j. mjerenjem ekstinkcije. Kod kolorimetriiranja međutim nije potrebno monohromatsko svjetlo, jer se kod mjerenja obe rastopine postave na istu boju, t. j. jednake ekstinkcije. To i je glavna prednost kolorimetriiranja pred fotometriranjem, dok pak kod fotometriiranja nije opet potrebna usporedna rastopina poznate koncentracije.

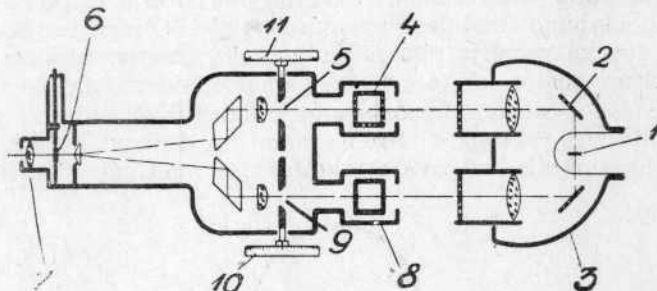
Monohromatsko svjetlo dobijemo najjednostavnije, ako iz običnog bijelog svjetla izlučimo pomoću obojenog filtra sve boje svjetla osim one kakve je boje sam filter. Za naročito točna mjerenja uzimamo t. zv. spektralne svjetiljke, na pr. živinu, natrijevu, kadmijevu i t. d. Te svjetiljke ne davaju bijelo svjetlo, već svjetlo određene duljine vala, odnosno većinom smjesu od 3 duljine vala, iz koje pomoću zgodnog filtra dobijemo samo jednu, bilo koju od te 3 duljine vala. Najviše se upotrebljava živina svjetiljka, koja daje svjetlo ove tri duljine vala: žuto (577—579 $m\mu$), zeleno (546 $m\mu$) i ljubičasto (435—436 $m\mu$). Kadmijeva svjetiljka daje također svjetlo 3 duljine vala: crveno (644 $m\mu$), zeleno (509 $m\mu$) i plavo (480 $m\mu$). Natrijeva svjetiljka daje uglavnom samo žuto svjetlo (589 $m\mu$), dok je crveno i zeleno svjetlo tako slabo, da za njihovo uklanjanje nije ni potreban filter.

Gore smo spomenuli, da je za fotometriiranje potrebno monohromatsko svjetlo, dok za kolorimetriiranje nije potrebno, ako hoćemo da vrijede gornje formule Lambert-Beer-ovog zakona za izračunavanje koncentracije obojene tvari u ispitivanoj rastopini. Međutim i kod kolorimetriiranja isto kao i kod fotometriiranja uzimljemo monohromatsko svjetlo, odnosno odgovarajući filter, da povećamo osjetljivost, a time i točnost određivanja. Točnost određivanja naime bit će to veća, što će manja promjena koncentracije obojene tvari izazvati veću promjenu ekstinkcije, odnosno što će manja promjena debljine sloja izazvati veću razliku jakosti obojenja. Ili drugim riječima: točnost određivanja je to veća, što rastopina jače apsorpira prolazeću zraku svjetla. Tako crvena rastopina najviše propušta crvene zrake svjetlosti, dok ostale boje više ili manje apsorpira. Isto tako i ostale obojene rastopine najviše propuštaju, t. j. najmanje apsorbiraju one boje zrake svjetla, kakve su i same, a ostale djelomično ili potpuno apsorbiraju. Koje boje zraku svjetlosti ispitivana rastopina najjače apsorpira (t. zv. maksimalno područje apsorpcije), možemo odrediti fotometriranjem dotične rastopine uz različite filtre, ali obično vrijedi općenito pravilo, da obojena rastopina najjače apsorpira komplementarno obojenu zraku svjetlosti. Kod fotometriiranja i kolorimetiranja dakle crveno obojene rastopine uzet ćemo zeleno svjetlo, odnosno zeleni filter, kod žute ras-

topine ljubičasti filter, kod zelene crveni filter, kod modre narančasti ili žuti filter i t. d.

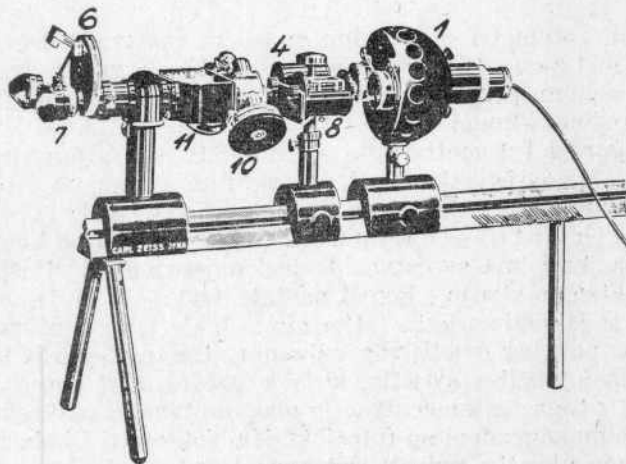
Na koncu spominjemo, da gornji Lambert-Beer-ov zakon vrijedi samo u izvjesnim granicama, kada koncentracija obojene tvari u rastopini nije niti suviše velika, niti suviše mala.

Fotometri. Aparati koji služe za mjerenje ekstinkcije obojenih rastopina, nazivlju se fotometrima, a sam postupak



Sl. 50. — Shema Pulfrich-ovog fotometra.

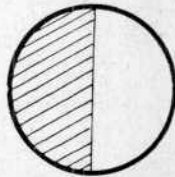
fotometrijom. Princip fotometriiranja prikazat ćemo na shematskoj slici (sl. 50.) u praksi vrlo mnogo upotrebljavanog Pul-



Sl. 51. — Pulfrich-ov fotometar.

frich-ovog fotometra (sl. 51.). Iz izvora svijetla 1 dijeli se zraka svjetlosti pomoću zrcala 2 i 3 u dva dijela. Lijeva zraka prolazi kroz kivetu 4 napunjenu obojenom ispitivanom rastopi-

nom, koja apsorbira odgovarajući dio svijetla. Oslabljena zraka svijetla prolazi zatim kroz zaslon (blendu) 5 za slabljenje svijetla, te kroz filter 6 i okular 7 u oko. Desna zraka svijetla prolazi kroz kivetu 8 napunjenu destiliranom vodom i praktički neoslabljena prolazi kroz zaslon 9, filter i okular također u oko. Ako su oba zaslona potpuno otvorena (ekstinkcija = 0), vidimo u okularu lijevo tamno polje i desno svijetlo polje (sl. 52.), jer je lijeva zraka svijetla oslabljena apsorpcijom obojene rastopine. Ako sada samo desni zaslon 9 okretanjem bubnja 10 pomalo zatvaramo, slabimo time desnu zraku svijetla. Onoga trena, kada su kod tog zatvaranja oba polja jednako tamna, prolaze kroz lijevi i desni zaslon zrake svijetla jednake jakosti. Dakle zatvaranjem desnog zaslona apsorbirano je isto toliko svijetla, koliko i od ispitivane rastopine. Prema tome na desnom bubnju pročitana ekstinkcija odgovara ekstinkciji ispitivane rastopine.



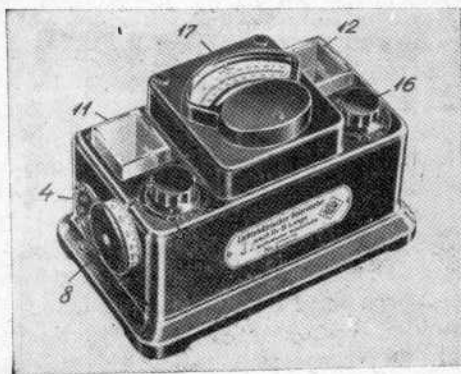
Sl. 52. — Vidno polje fotometra.

Ostali fotometri u principu su slični Pulfrich-ovom. Tako na pr. Leitz-ov »Leifo«-fotometar oslabljuje zraku svjetlosti s polarizacijom prizmom mjesto zaslonom, a Thiel-ov kolorimetar sa sivim klinom i t. d.

Svi gornji fotometri rade sa subjektivnim mjerenjem pomoću oka. U novije vrijeme ušli su međutim u praksu i fotometri s objektivnim mjerenjem pomoću t. zv. foto-ćelija i t. zv. selenovih foto-elemenata. Selen je jedan od kemijskih elemenata, koji ima svojstvo, da pod utjecajem svjetlosti daje slabu električnu struju. Jakost nastale foto-struje proporcionalna je jakosti svijetla. Mjerimo li dakle jakost proizvedene fotostruje pomoću osjetljivog galvanometra, možemo iz nje zaključiti na intenzitet svijetla, koje je prošlo kroz obojenu rastopinu, a iz toga na koncentraciju obojene tvari u rastopini. Na tom principu sagrađeni su fotoelektrični fotometri i kolorimetri. Ovdje ćemo ukratko opisati rad poznatog Lange-ovog fotoelektričnog kolorimetra (sl. 53.).

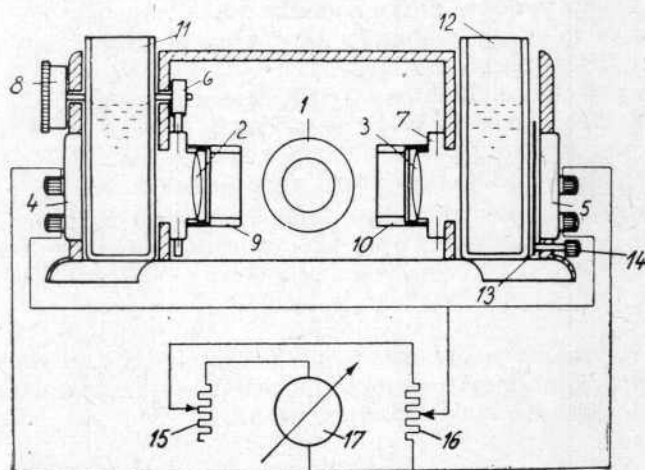
Iz izvora svijetla 1 (sl. 54.) ide zraka lijevo i desno kroz zaslone 6 i 7 i kivete 11 i 12 na fotoelemente 4 i 5. Nastala fotostruja ide preko otpornika 15 i 16 u galvanometar 17, koji je

baždaren u ekstinkcijama, odnosno postocima apsorpcije svijetla. Jedan od zaslona 6 služi također za mjerenje ekstinkcije, odnosno apsorpcije svijetla. Između zaslona i izvora svijetla mo-



Sl. 53. — Lange-ov fotoelektrični kolorimetar.

žemo staviti odgovarajuće potrebne filtre. Mjerenje ekstinkcije, odnosno apsorpcije svijetla, možemo izvršiti ili pomoću galvanometra (metoda otklona) ili pomoću bubnja mjernog zaslona 8



Sl. 54. — Shema Lange-ovog fotoelektričnog kolorimetra.

(kompenzaciona metoda) na slijedeći način. Metodu otklona radi njene brzine rada upotrebljavamo za serijske analize. Najprije stavi na lijevu i desnu stranu kivete napunjene s dest. vo-

dom i kod pune osjetljivosti galvanometra postavi kazaljku pomoću bubnja mjernog zaslona 8 na 0-točku. Zatim pomoću zaklopca 14 potpuno zasjeni desni fotoelement, što odgovara 100% apsorpcije svijetla. Kod zasjenjenog fotoelementa, t. j. 100%-tne apsorpcije, namjesti kazaljku galvanometra pomoću otpornika 15 i 16 na 100 i zatim zaklopac otpusti. Sada desnu kivetu s vodom 12 zamijeni s kivetom napunjenom obojenom ispitivanom rastopinom, koja će apsorbirati određenu količinu prolazećeg svijetla, i pročitaj na galvanometru njenu ekstinkciju. Zamijeniš li ovu kivetu s nekom trećom i t. d., možeš uvijek na galvanometru pročitati odgovarajuću ekstinkciju. Kod kompenzacione metode također postavi na obje strane kivete s destiliranom vodom. Zatim kod najveće osjetljivosti, t. j. najmanjeg otpora otpornika 15 i 16 postavi bubanj mjernog zaslona 8 na 0 i pomoću desnog zaslona 7 postavi kazaljku galvanometra na 0-točku. Mjerenje ekstinkcije obojene rastopine izvrši tako, da izvadiš desnu kivetu s destiliranom vodom i na njeno mjesto staviš kivetu s ispitivanom rastopinom. Kod toga dođe do otklona kazaljke galvanometra, jer kroz desnu kivetu prolazi sada manje svijetla nego kroz lijevu. Ako sada zatvaranjem mjernog zaslona 6 pomoću bubnja 8 dovedeš kazaljku galvanometra ponovno na 0-točku, oslabio si lijevu zraku svijetla upravo toliko, koliko je desnu zraku oslabila ispitivana rastopina. Dakle na bubnju mjernog zaslona 8 pročitana ekstinkcija odgovara ekstinkciji ispitivane rastopine.

Na principu slabljenja svijetla pomoću zaslona radi i fotoelektrični fotometar od Hilger-a, dok Kortüm-ov fotometar slabi zraku svjetlosti sivim klinom, a Havemann-ov udaljivanjem mjerne fotoćelije od izvora svijetla i t. d.

Nepoznatu koncentraciju tvari ispitivane rastopine dobivamo najjednostavnije iz pročitane ekstinkcije pomoću formule:

$$c = f \times E,$$

ako znamo faktor f . Već smo prije spomenuli, da f možeš jedanput za uvijek izračunati za izvjesno određivanje fotometriranjem rastopine poznate koncentracije, jer je:

$$f = \frac{c}{E}.$$

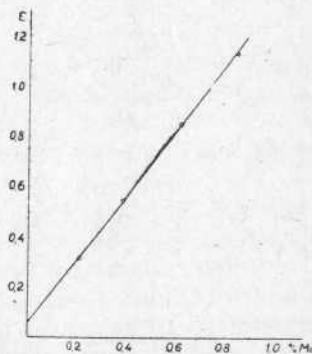
Na pr. odredimo f za fotometrijsko određivanje molibdena u čeliku po Eder-u. Normalni čelik ima 0,62% Mo; fotometriramo u Pulfrich-ovom fotometru u kiveti od 50 mm debljine sloja

sa živinom svjetiljkom uz zeleni filter Hg 546. Ekstinkcija je $E = 0,85$. Prema tome je: $f = c/E = 0,62/0,85 = 0,73$. Ako smo zatim kod nekog određivanja našli, da je $E = 1,13$, onda je sadržaj molibdena u tom čeliku: $c = f \times E = 0,73 \times 1,13 = 0,83\%$ Mo.

Gornja formula za izračunavanje koncentracije iz nađene ekstinkcije vrijedi samo, ako dotično fotometrijsko određivanje slijedi točno Beer-Lambert-ov zakon. To međutim nije uvijek slučaj. Tako na pr. nisu uvijek filteri takvi, da propuštaju samo svijetlo jedne izvjesne dužine vala. U takvim slučajevima određujemo nepoznatu koncentraciju iz nađene ekstinkcije pomoću baždarnih krivulja. Baždarnu krivulju dobijemo fotometriranjem nekoliko proba poznatih ali različitih koncentracija. Ako u koordinatni sistem stavimo kao apscisu koncentracije, a kao ordinatu pročitane ekstinkcije, dobijamo točke, koje spojene daju baždarnu krivulju. Na pr. za određivanje Mo u čeliku po Eder-u našli smo slijedeće ekstinkcije kod 4 normalna čelika (kivete 50 mm, živina svjetiljka, filter Hg 546):

% Mo	0,21	0,38	0,62	0,85
E	0,32	0,55	0,85	1,13

Ako te vrijednosti stavimo u koordinatni sistem i dobijene točke spojimo, dobijemo baždarnu krivulju za određivanje Mo u čeliku po Eder-u (sl. 55.). Vidimo da krivulja ne ide kroz 0, što znači,



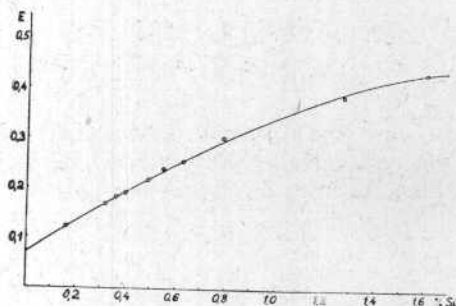
Sl. 55. — Baždarna krivulja za određivanje Mo u čeliku po Eder-u.

da sama rastopina i bez prisutnosti Mo ima stanovitu ekstinkciju ($E = 0,05$), t. j. vlastito obojenje. To vlastito obojenje kod gornjeg primjera određivanja faktora f za određivanje Mo nismo uzeli u obzir i time smo napravili malu grješku, jer ekstinkciji

$E = 1,13$ po baždarnom dijagramu odgovara $0,84\%$ Mo, a pomoću faktora $0,83\%$ Mo. Dakle točnu vrijednost možemo dobiti tako, da vlastitu ekstinkciju same rastopine odbijemo od nađene ekstinkcije i dobijenu vrijednost tek preračunamo na koncentraciju. U gornjem primjeru imamo:

$f = \frac{c}{E} = 0,62 / (0,85 - 0,05) = 0,775$, t. j. ekstinkciji $E = 1,13$ odgovara: $c = f \cdot E = 0,775 \times (1,13 - 0,05) = 0,84\%$ Mo, t. j. ista vrijednost kao i iz baždarnog dijagrama.

Vlastito obojenje rastopine možemo isključiti (kompenzirati) i na taj način, da u drugu kivetu mjesto vode stavimo istu rastopinu, ali bez dodatka reagensa (koji daje obojenje ispitivane tvari). Kako se sada u jednoj i drugoj kiveti nalazi isto vlastito obojenje rastopine, postoji i ista apsorpcija svijetla s lijeve i desne strane.



Sl. 56.

Baždarna krivulja za određivanje Si u čeliku s Lange-ovim kolorimetrom.

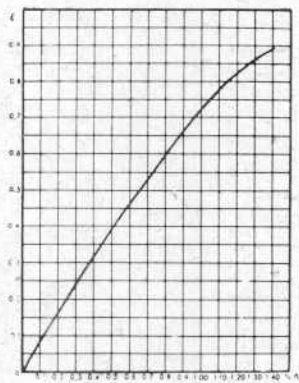
Ako baždarna krivulja uopće nije pravac, onda možemo koncentraciju fotometriране rastopine odrediti jedino pomoću baždarne krivulje. Takav slučaj imamo na pr. kod fotometrijskog određivanja silicija u čeliku s Lange-ovim fotoelektričnim kolorimetrom uz tamno-modri filter (rad s dvostrukom osjetljivošću uz sijalicu od 6 volta i 5 ampera). Za dobivanje baždarne krivulje određene su ekstinkcije kod 10 normalnih čelika:

% Si	0,16	0,32	0,36	0,40	0,49	0,55	0,63	0,79	1,27	1,60
E	0,122	0,167	0,182	0,190	0,218	0,240	0,260	0,303	0,390	0,440

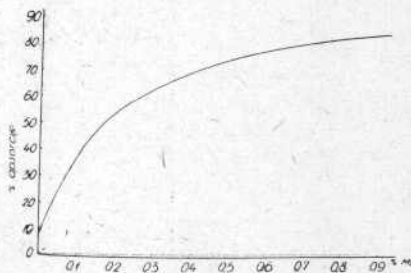
Ove vrijednosti unešene u koordinatni sistem daju zakrivljenu baždarnu krivulju (sl. 56.), koja ne ide kroz 0. Do $0,6\%$ Si kri-

vulja je skoro pravac, koji sječe ordinatu ekstinkcije na $E=0,075$. U tom dakle području do 0,6% Si mogli bi izračunati % Si i po formuli: $\% \text{ Si} = (E - 0,075) \times 3,45$, jer je $f = \frac{c}{E} = 3,45$.

Drugi slučaj imamo na pr. kod fotometrijskog određivanja magnezija u aluminijskim legurama po Kreibich-Bäumler-u s Pulfrich-ovim fotometrom (sl. 57.) i kod mnogih drugih određivanja. Općenito je najbolje za fotometrijsko određivanje u praksi napraviti baždarne krivulje, iz kojih možemo najbrže i najjednostavnije pročitati koncentraciju, koja odgovara nađenoj ekstinkciji.



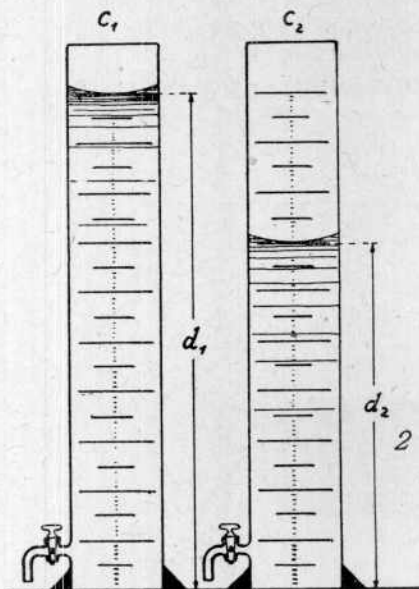
Sl. 57. — Baždarna krivulja za određivanje Mg po Kreibich-Bäumler-u.



Sl. 58. — Baždarna krivulja za određivanje Mo po Geuer-u.

Prema Beer-Lambert-ovom zakonu postoji direktna proporcionalnost između ekstinkcije i koncentracije. Posljedica je toga, da su baždarne krivulje konstruirane iz koncentracija i ekstinkcija pravci. Ako mjesto ekstinkcije unesemo na ordinatu apsorbanciju, nećemo više dobiti pravac, već zakrivljenu krivulju. Uzmimo na pr. fotometrijsko određivanje molibdena u čelicima po Geuer-u s Lange-ovim fotoelektričnim kolorimetrom po metodi otklona galvanometra. Na galvanometru pročitani postotak apsorbancije svijetla unesemo kao ordinatu, a kao apscisu odgovarajuću koncentraciju (sl. 58.). Vidimo, da je radi suviše velike zakrivljenosti baždarne krivulje očitavanje u području većeg % Mo dosta netočno, jer je mala razlika apsorbancije. Radi toga baždarne krivulje uvijek radimo s ekstinkcijom, koja daje i u slučaju zakrivljenosti strmije krivulje.

Kolorimetri. Kod kolometriranja određujemo nepoznatu koncentraciju rastopine upoređivanjem s rastopinom poznate koncentracije u kolorimetrima. Najjednostavniji kolorimetar jesu opće poznati Hehner-ovi cilindri (sl. 59.). U jedan cilindar stavimo rastopinu poznate koncentracije, a u drugi nepoznate koncentracije. Sada iz onog cilindra, čija je

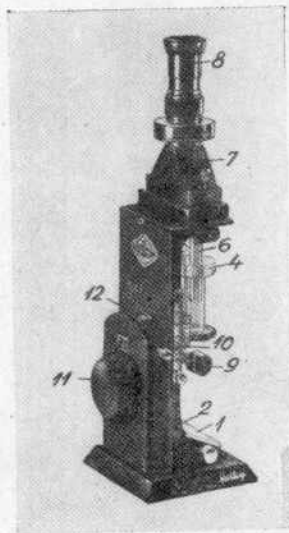


Sl. 59. — Hehner-ovi cilindri.

površina rastopine odozgo gledana tamnija, puštamo rastopinu kroz pipac tako dugo, dok površine u jednom i drugom cilindru nisu jednako intenzivno obojene. U tom trenutku prolazi kroz obje rastopine ista količina svjetla, t. j. rastopine imaju istu apsorpciju, odnosno ekstinkciju: $E_1 = E_2$, t. j. $k \times c_1 \times d_1 = k \times c_2 \times d_2$ ili $c_1 \times d_1 = c_2 \times d_2$. Ako je c_1 poznata i c_2 nepoznata koncentracija tvari, a d_1 debljina sloja rastopine poznate koncentracije i d_2 debljina sloja rastopine nepoznate koncentracije, onda nepoznatu koncentraciju dobijamo iz gornjeg odnosa prema formuli:

$$c_2 = \frac{c_1 \times d_1}{d_2}.$$

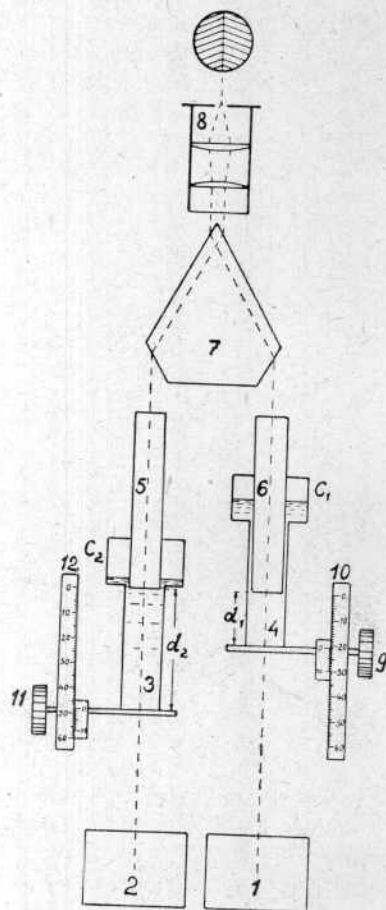
Potrebno je dakle samo izmjeriti visine slojeva u jednom i drugom cilindru (u milimetrima ili ccm) i uvrstiti ih u gornju formulu. Na pr. u jedan od Hehner-ovih cilindara stavimo do gornje marke (100 ccm) obojene rastopine titana poznate koncentracije (na pr. 0,001 g TiO_2 /ccm), a u drugi obojenu rastopinu nepoznate koncentracije TiO_2 . Neka smo iz cilindra nepoznate koncentracije morali ispustiti za izjednačenje obojenja do visine od 67 ccm. Nepoznata je koncentracija TiO_2 : $0,001 \times 100/67 = 0,0015$ g TiO_2 u 1 ccm.



Sl. 60. — Dubosq-ov kolorimetar.

Mnogo točniji u radu od Hehner-ovih cilindara je Dubosq-ov kolorimetar (sl. 60. i 61.). Sa zrcala 1 i 2 reflektira se zraka dnevnog svijetla ili spektralne svjetiljke i prolazi kroz dvije posudice 3 i 4. Desna posudica 4 napunjena je obojenom rastopinom poznate koncentracije, t. zv. standard-rastopina, a lijeva 3 obojenom rastopinom nepoznate koncentracije. Nakon prolaza kroz rastopine ulaze zrake svijetla u staklene štapiće 5 i 6, a zatim kroz prizmu 7 i okular 8 u oko. Stakleni štapići 5 i 6 su upravo s vrhom uronjeni u rastopine. U tom položaju vidimo u okularu dva različito intenzivno osvijetljena polja, jer je i apsorpcija svijetla u rastopinama različita. Potrebno je dakle napraviti oba polja jednako osvijetljena. Zato ćemo najprije pomoću zavrtnja 9 podići desnu posudicu 4 to-

liko, odnosno desni štapić 6 toliko uroniti, da je lijevo polje u okularu 8 svijetlije od desnog. U tom položaju je visina stupca d_1 rastopine poznate koncentracije c_1 pročitana na desnoj skali 10 na desetinku milimetra točno. Sada dizanjem lijeve posu-

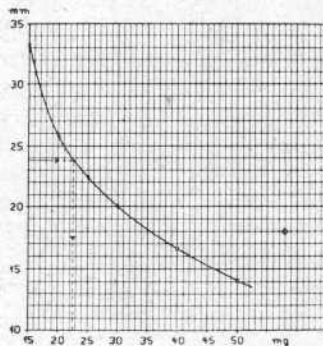


Sl. 61. — Shema Dubosq-ovog kolorimetra.

dice 3, odnosno uronjavanjem lijevog štapića 5 pomoću zavrtnja 11 dovedemo desno polje u okularu na isto osvijetljenje kao i lijevo polje i pročitamo na mjerneoj skali 12 visinu stupca d_2 rastopine nepoznate koncentracije c_2 . Time imamo sve potrebne

podatke za izračunavanje nepoznate koncentracije c_2 : c_1 , d_1 i d_2 . Na pr. neka je kod određivanja TiO_2 koncentracija standard-rastopine $c_1 = 0,001$ g/ccm i neka su desna posudica, odnosno štapić, postavljeni na visinu $d_1 = 30,0$ mm, a lijeva posudica, odnosno štapić, za izjednačenje osvjetljenja polja na visinu $d_2 = 41,2$ mm, onda je nepoznata koncentracija: $c_2 = c_1 \times d_1/d_2 = 0,001 \times 30,0/41,2 = 0,000728$ g TiO_2 u 1 ccm ispitivane rastopine.

Za slučajeve gdje ne vrijedi Beer-Lambert-ov zakon, a time ni gornja jednostavna formula, napravimo baždarne krivulje. Baždarnu krivulju dobijamo i opet pomoću rastopina različitih poznatih koncentracija na slijedeći način. U desnu posudicu 4



Sl. 62.

Baždarna krivulja kod kolorimetriranja s Dubosq-ovim kolorimetrom.

stavimo standard-rastopinu i posudicu dignemo, odnosno štapić uronimo, na pr. na 20,0 mm. Sada u lijevu posudicu 3 stavljamo rastopine raznih poznatih koncentracija i na mjernoj skali 12 pročitamo odgovarajuće visine nakon izjednačenja osvjetljenja polja u okularu. Ako poznate koncentracije (na pr. u mg ili g) i njima odgovarajuće visine (u mm) stavimo u koordinatni sistem, dobijamo odgovarajuću baždarnu krivulju za taj slučaj kolorimetriranja (sl. 62.). Nepoznatu rastopinu zatim kolorimiramo tako, da i opet u desnu posudicu stavimo istu standard-rastopinu, te ju postavimo na 20,0 mm visine, a u lijevu posudicu ispitivanu rastopinu i nakon izjednačenja osvjetljenja polja pročitamo odgovarajuću visinu na mjernoj skali. Iz te visine dobijamo u baždarnom diagramu odgovarajuću nepoznatu koncentraciju. Ako smo na pr. našli visinu 23,8 mm, onda iz diagrama (sl. 62.) izlazi, da je nepoznata koncentracija tvari 22,5 mg.

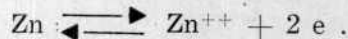
I kod kolorimetriranja imamo foto-električne kolorimetre, kao po Lange-u, Hirschmüller-u i t. d. Međutim za praksu, gdje nije potrebna suviše velika točnost, jednostavniji je rad s Dubosq-ovim kolorimetrom (bilo koje firme: Hellige, Leitz i t. d.).

Osjetljivost današnjih fotometara i kolorimetara je velika, tako da možemo mjeriti i male apsorpcije svijetla. Zato je kod fotometriranja i kolorimetriranja važna naročita čistoća mjernih posudica. Svaka naime nečistoća na stijenama kiveta apsorbira i sama svijetlo i time kvari rezultat mjerenja. Isto tako i mjehurići zraka i bilo kojeg drugog plina ne smiju biti prisutni u kiveti, jer djeluju na apsorpciju. Posudice za fotometriranje i kolorimetriranje ne podnašaju velike promjene temperature i pucaju, ako ih prenapro zagrijemo ili ohladimo. Kako stijene posudica nisu jako kiselostalne, ne smijemo ih dugo ispirati kromsumpornom kiselinom.

Kolorimetrijska i fotometrijska određivanja vrlo se mnogo upotrebljavaju u kvantitativnoj tehničkoj analizi radi svoje svestranosti, brzine i točnosti. Kod kemijskog ispitivanja ruda i kovina možemo kolorimetrijski, odnosno fotometrijski, odrediti u glavnom slijedeće elemente : Al, Bi, Cu, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, N, Ni, P, Si, Ti, V, W.

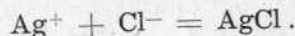
POTENCIOMETRIČKA TITRACIJA.

Iz fizike znamo, da se električna struja može dobiti i iz t. zv. galvanskih članaka. U galvanskom članku nalaze se dvije različite kovine (na pr. Cu i Zn) uronjene obično u rastopine svojih soli (na pr. CuSO_4 i ZnSO_4). Rastopine su međusobno odijeljene glinenom dijafragmom, da se ne miješaju, a ipak da može prolaziti struja kroz dijafragmu. Kako nastaje električna struja u takvom članku? Fizikalna kemija nas uči (Nernst-ova teorija), da svaka kovina uronjena u rastopinu svoje soli nastoji u nju slati svoje pozitivno nabijene ione (katione). Posljedica je toga, da se sama kovina nabije negativno od preostalih elektrona. Najmanji naime djelić negativnog elektriciteta zove se elektron (označujemo ga slovom e). Na pr. štap cinka uronjen u rastopinu cinkovog sulfata šalje u nju pozitivno nabijene ione cinka, a sam prima kod toga oslobođene elektrone, koji ga nabiju negativno. Ovaj elektro-kemijski proces, koji se odigrava na štapu cinka, kažemo elektrodi, možemo dakle prikazati ovako:

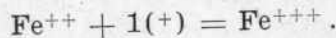


Radi toga svaka kovina uronjena u rastopinu svoje soli, posjeduje izvjestan električni potencijal (t. zv. pojedinačni potencijal). Ovaj je za svaku kovinu drugačiji. Ako dakle dvije kovine različitog potencijala (na pr. Cu i Zn) spojimo na način kako je to u galvanskom članku, teći će električna struja s kovine višeg potencijala na kovinu nižeg potencijala. Taj prijenos električne energije vrše na elektrodama oslobođeni elektroni.

U isto vrijeme međutim nastoje u rastopini već postojeći ioni da se izluče na kovini (zato u gornjoj jednadžbi znak \leftarrow). Oni dakle djeluju suprotno »tlaku rastapanja« kovine, t. j. nastoje ga smanjiti. Prema tome tlak rastapanja, a time i potencijal kovine, zavisi i od koncentracije njenih iona u rastopini. Mjerenjem dakle potencijala kovine možemo odrediti i koncentraciju njene soli u rastopini, t. j. odrediti sol kvantitativno. Kako kod toga mjerimo potencijal kovine, t. j. potencijal elektrode, nazivljemo ovu metodu potencijometrijom. Izračunavanje koncentracije iz izmjerene veličine potencijala kovine bilo bi za praksu iz više razloga nezgodno. Mnogo bolje i jednostavnije je pratiti promjenu koncentracije tokom titracije pomoću promjene potencijala elektrode uronjene u rastopinu i na temelju toga odrediti ekvivalentnu točku, t. j. konac titracije. Odatle naziv potencijometrička titracija. Kako to, da dolazi do promjene potencijala kovine tokom titracije? Titracijom mijenjamo koncentraciju iona, kojeg titracijom određujemo. Na pr. kod titriranja rastopine srebrna nitrata AgNO_3 s rastopinom natrijeva klorida NaCl stvara se talog srebrna klorida AgCl :

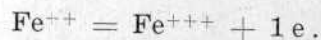


Kod toga dakle tokom titracije nestaje srebrnih iona Ag^+ , t. j. mijenja se njihova koncentracija. Isto se tako kod titracije rastopine dvovalentnog željeza Fe^{++} s KMnO_4 oksidira dvovalentno u trovalentno željezo Fe^{+++} :



Dakle tokom titracije nestaje dvovalentnih željeznih iona, t. j. mijenja se njihova koncentracija. Ako u prvom slučaju u rastopinu AgNO_3 uronimo srebrnu žicu i pratimo promjenu njenog potencijala tokom titracije (na način kako će biti kasnije opisano), vidjet ćemo, da se u početku titracije potencijal slabo mijenja, jer se i koncentracija iona obzirom na preostale ione malo mijenja. Međutim onoga trena, kada je postignuta ekvi-

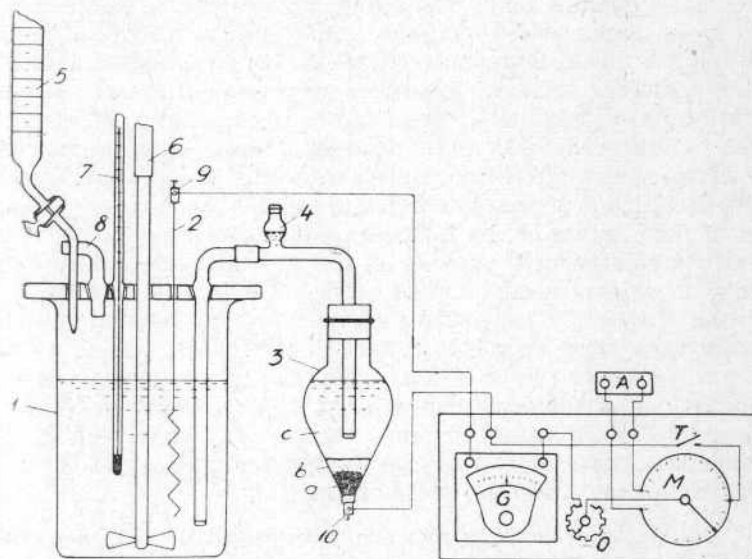
valentna točka, doći će do velike promjene potencijala. U tom trenutku naime došlo je i do najveće promjene koncentracije tokom titracije, jer je dodatkom svega 1 kapi NaCl nestalo iz rastopine srebrnih iona (točnije rečeno u rastopini se nalazi samo vrlo malo srebrnih iona, koliko odgovara topivosti AgCl). Time je maksimalna promjena potencijala, kažemo »skok potencijala« indicirao ekvivalentnu točku. Srebrna žica je kod toga bila indikator i zato ju nazivljemo indikatorskom elektrodom. Indikatorskom elektrodom nazivljemo u potenciometričkoj analizi svaku kovinsku i nekovinsku elektrodu uronjenu u titriranu rastopinu, koja indicira promjenu potencijala tokom titracije. U slučaju titracije Fe(II) s KMnO_4 morali bi kao indikatorsku elektrodu uzeti željeznu žicu. To je međutim nemoguće zato, jer se željezna žica rastapa u kiseloj rastopini tokom titracije. Moramo dakle uzeti jednu drugu kovinu i to najbolje platinu. Kod svih naime kemijskih procesa oksidacije i redukcije, t. j. primanja i otpuštanja pozitivnih naboja, odnosno otpuštanja i primanja elektrona, posjeduje u rastopinu uronjena platinska žica izvjestan potencijal, jer prima na sebe tokom elektrokemijskog procesa oslobođene elektrone i obratno, kao na pr. :



Ako dakle u rastopinu Fe(II) uronimo kao indikatorsku elektrodu platinsku žicu i titriramo s KMnO_4 , mijenjat će se potencijal elektrode, jer se mijenja koncentracija Fe(II) i Fe(III). Postignućem ekvivalentne točke doći će do velikog skoka potencijala, jer je nestalo Fe(II) (ili točnije ravnoteža između Fe^{++} i Fe^{+++} pomaknuta je skoro sasvim prema Fe^{+++}). Odmah vidimo, da potencijal platinske elektrode ovisi od odnosa koncentracija dvovalentnih i trovalentnih željeznih iona ($\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$). Nestane li iz rastopine jednog od njih, mora doći do skoka potencijala. To znači, da platinsku elektrodu možemo uzeti kao indikatorsku elektrodu i kod metode redukcije. Općenito dakle ovisi potencijal platinske elektrode od odnosa koncentracije iona nižeg i višeg oksidacionog stupnja, pa kod svih titrimetrijskih metoda oksidacije i redukcije služi kao indikatorska elektroda platina. Platinsku elektrodu moramo prije upotrebe uvijek uroniti na kratko vrijeme u toplu kromsumpornu kiselinu i izapirati destiliranom vodom, jer se na ovakvoj Pt-elektrodi mnogo brže uspostavljaju elektrokemijske ravnoteže i tok titracije može se mnogo bolje pratiti.

Za potenciometričku titraciju važan je dakle skok potencijala u ekvivalentnoj točki. Što je skok potencijala veći, bit će i indicacija ekvivalentne točke lakša. Skok potencijala je to

veći, što je volumen titrirane rastopine manji i što je titraciona rastopina koncentrovanija, pa će $n/10$ rastopina dati veći skok od one $n/50$ i t. d. To je potpuno razumljivo, jer je i promjena koncentracije dodakom 1 kapi koncentrovanije rastopine veća nego kod razređenije rastopine. Kod oksidacionih i redukcionih procesa ovisi skok potencijala i od koncentracije vodikovih iona H^+ (str. 215.). Radi toga se moramo kod potenciometričkih titracija strogo držati svih propisa ne samo titracije, već i pripreme rastopine, koju želimo titrirati.



Sl. 63. — Shema aparature za potenciometričku titraciju.

Ako se u rastopini nalaze dva aktivna iona, koja reaguju s titracionom rastopinom, onda možemo jednom titracijom odrediti oba, ako se kemijske reakcije titracije vrše jedna iza druge. U tom slučaju dobit ćemo dva skoka potencijala. Na pr. kod titracije rastopine, koja sadrži bakar i molibden, s rastopinom $TiCl_3$, reducira se najprije bakar dajući prvi skok potencijala, a zatim molibden uz drugi skok potencijala.

Promjene potencijala indikatorske elektrode možemo pratiti, ako je spojimo s nekom drugom pomoćnom elektrodom u galvanski članak i mjerimo promjenu nastale električne struje (elektromotorne sile). Mijenjamo li naime titracijom potencijal indikatorske elektrode, mijenja se i elektromotorna sila cijelog članka. Kao pomoćna elektroda u potenciometričkoj analizi služi

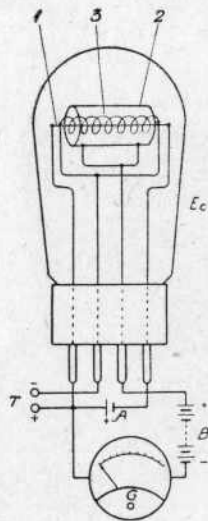
t. zv. »kalomelova elektroda«. To je živa u dodiru s rastopinom merkuroklorida (Hg_2Cl_2 nazivlje se i kalomel). Njenu pripremu vidi niže. Prema tome galvanski članak za potencimetričku titraciju (sl. 63.) sastoji se iz dva polučlanka, od kojih je kalomelova elektroda 3 uvijek stalan, dok se titrirana rastopina 1 s indikatorskom elektrodom 2 mijenja, već prema vrsti titracije. Oba polučlanka spojena su sa spojnom cijevi 4 u galvanski članak. Spojna cijev ima na oba kraja filter vrlo slabo propustan za rastopine, ali propustan za električnu struju, a napunjena je s konc. rastopinama KNO_3 ili K_2SO_4 , koje dobro vode električnu struju. Za vrijeme dodavanja titracione rastopine iz birete 5, snažno miješamo titriranu rastopinu električnim miješalom 6, da se što brže uspostavi stalan potencijal indikatorske elektrode. Ako je tokom titracije potrebna izvjesna određena temperatura, mjerimo ju termometrom 7. Kod titracija bez pristupa zraka uvađamo kroz cijev 8 indiferentni plin (dušik ili CO_2). Spone indikatorske elektrode 9 i kalomelove elektrode 10 spojene su s aparatom za mjerenje potencijala, t. zv. p o t e n c i o m e t r o m.

Za vrijeme mjerenja potencijala tokom potencimetričke titracije ne smije kroz članak teći električna struja, da ne dođe do polarizacije elektroda, t. j. do stvaranja električne struje suprotne onoj samog članka, što bi onemogućilo njeno mjerenje. Takvo mjerenje »bez struje« možemo izvršiti t. zv. kompenzacionom metodom (po Poggendorff-u) i pomoću cijevnih potencimetara, odn. voltmetara.

Potencijometar za kompenzacionu metodu. On se sastoji (sl. 63.) iz galvanometra G , mjernog mosta M i akumulatora A . Električna struja titracionog članka, nastala promjenom potencijala titracijom, kompenzira (uništi) se pomoću nasuprotne struje akumulatora A pomicanjem mosta M . Da li je struja kompenzirana, pokazuje galvanometar G , čija kazaljka u tom slučaju stoji na 0-točki. Stoga nakon svakog dodatka titracione rastopine odmah kompenziramo nastalu struju pomicanjem mosta M . Što je nastala struja veća, bit će potreban i veći pomak mosta za njenu kompenzaciju. U ekvivalentnoj točki je najveća promjena potencijala, a time i najveća promjena struje. Zato moramo u ekvivalentnoj točki za 1 kap dodane titracione rastopine najviše pomaknuti most za kompenzaciju. Dakle maksimalni pomak mosta za kompenzaciju indicira ekvivalentnu točku. Otpornik O služi za mijenjanje osjetljivosti galvanometra.

Cijevni potencijometar. Druga mogućnost mjerenja promjene potencijala indikatorske elektrode je pomoću cijev-

nog potencijometra (sl. 64.). Glavni su mu dijelovi elektronska cijev Ec i miliampermetar G . Elektronska cijev Ec , kakva se upotrebljava i u radioaparatu, ima u evakuiranoj staklenoj kruški 3 elektrode: anodu 1, katodu 2 i mrežicu 3. Katoda se pomoću struje akumulatora A usije i otpušta (emitira) elektrone. Ako sada spojimo katodu s negativnim polom, a anodu s pozitivnim polom anodne baterije B , teče između njih posredovanjem emitiranih elektrona t. zv. anodna struja, koju mjerimo miliampermetrom G . Između katode i anode nalazi se t. zv. mrežica 3 u obliku spirale ili



Sl. 64. — Shema cijevnog potencijometra.

mrežastog valjka oko katode, kroz koju dakle moraju proći elektroni emitirani s katode. Na mrežicu i katodu ukopčan je titracijski galvanski članak T , i to na mrežicu je ukopčan negativni pol, a na katodu pozitivni pol tog članka. Time je mrežica dobila negativni naboj, t. j. isti naboj, kakav imaju i od katode emitirani elektroni. Kako se istoimeni naboji odbijaju, to mrežica u tom slučaju odbija elektrone katode i time smanjuje anodnu struju. Ako negativni naboj, potencijal, mrežice mijenjamo promjenom potencijala titracionog članka uslijed titracije, mijenja se onda proporcionalno i anodna struja, čiju promjenu pratimo na miliampermetru. U ekvivalentnoj točki doći će do skoka potencijala titracionog članka, t. j. do najveće promjene anodne struje. Na svršetku titracije će se stoga najviše

pomaknuti kazaljka miliampermetra i time indicirati ekvivalentnu točku. Kako su i katoda i mrežica negativno nabijene, ne teče između njih struja titracionog članka, t. j. mjerenje promjene potencijala indikatorske elektrode je »bez struje«, čime je isključena polarizacija elektroda.

Da se može iskoristiti cijelo mjerno područje skale galvanometra za mjerenje samo promjene anodne struje tokom titracije, konstruirani su cijevni potenciometri tako, da prije mjerenja kompenziramo početnu anodnu struju nasuprotno ukopčanom strujom pomoću ugrađenog potenciometra i otpornika (sl. 68. *d* i *e*).

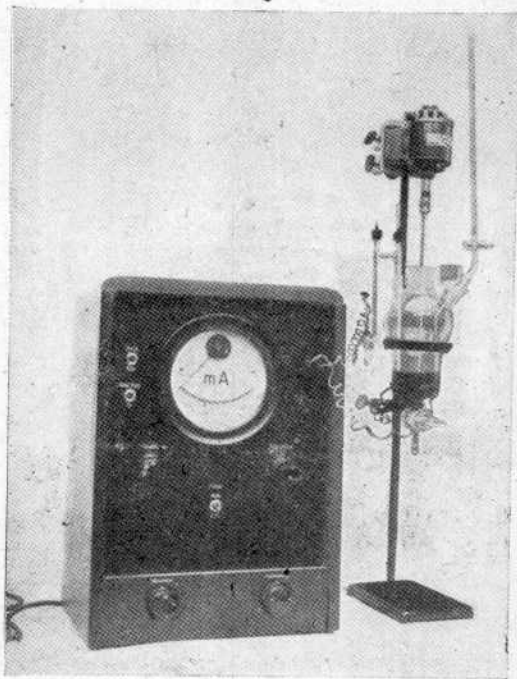


Sl. 65. — Cijevni voltmetar po Hiltner-u.
Ec elektronska cijev; *G* galvanometar.

Prednost cijevnih pred kompenzacionim potenciometrima je dakle u tome, što nije potrebna kompenzacija struje titracionog članka tokom titracije uz potpunu sigurnost od polarizacije. Time možemo mnogo brže titrirati, jer skok potencijala direktno čitamo na miliampermetru. Prednost pak kompenzacionih potenciometara je njihova jednostavna izvedba i manja mogućnost smetnja kod rada. I jedni i drugi dolaze u trgovinu u najrazličitijim izvedbama, ali su u principu isti, na pr. cijevni voltmetar po Hiltner-u (sl. 65.), triodomtar po Ehrhardtu (sl. 66.), cijevni voltmetar po Willard-Hager-u, kompenzacioni potenciometri po Dickens-Thanheiser-u (slika 67.).

Hahn-u, Trénel-u, »Pehavi« od Hartmann & Braun-a (sl. 76.) i t. d.

Potenciometrička titracija. Potenciometrički titriramo ovako: Nakon priključka titracionog članka kompenziraj početnu struju kod rada s kompenzacionim potencio- metrom. Zatim pomalo dodavaj titracione rastopine uz snažno miješanje i stalno kompenziraj otklon galvanometra.

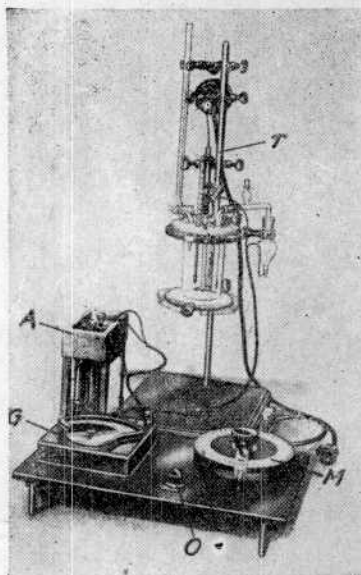


Sl. 66. — Tridometer po Ehrhardt-u.

Kada pomak mosta za kompenzaciju počne jače rasti, dodavaj rastopinu kap po kap i kompenziraj pomicanjem mosta. Onoga trenu kad dodana kap izazove najveći pomak mosta za kompen- zaciju, postignuta je ekvivalentna točka. Zatim dodaj još par kapi, pri čemu mora pomak mosta ponovno opadati.

Kod rada s cijevnim potencio metrom, prije kompenziranja anodne struje, pusti ukopčan aparat 10—15 minuta, da se katoda ravnomjerno i dobro zagrije i na taj način daje konstantnu struju elektrona, odnosno anodnu struju.

S cijevnim voltmetrom po Hiltner-u (sl. 68.) postupak je slijedeći: Priključi akumulator (4 V) i anodnu bateriju (80—100 V) i uključi struju postavljanjem sklopke *a* na oznaku »T Ch«. Okretanjem otpornika *b* za $\frac{1}{4}$ okretaja uključi galvanometar *G*, čija se kazaljka otkloni na desno. Nakon 10—15 min. priključi elektrode titracionog članka i uključi ih u krug elektronske cijevi stavljanjem sklopke *c* na oznaku »x«. Zatim okreni otpornik *b* sasvim na desno, čime si dao galvanometru punu osjetljivost, te konačno namjesti najprije grubo potencijometrom *d* (»grob«), a zatim fino otpornikom *e* (»fein«) kazalj-



Sl. 67. — Kompenzacioni potencijometar po Dickens-Thanheiser-u.
A akumulator; *G* galvanometar; *M* mjerni most; *O* otpornik; *T* stativ.

ku galvanometra i to ili na početak ili na konac mjerne skale, već prema tome na koju se stranu otklanja kazaljka tokom titracije.

Kako kod cijevnog potencijometra otpada kompenzacija struje za vrijeme titriranja, možemo s njime mnogo brže titrirati. Kada počne otklon kazaljke jače rasti, titriramo kap po kap, dok jedna kap ne izazove maksimalni otklon, koji nakon toga opet opada. Time je postignuta ekvivalentna točka, pročitamo potrošeni volumen titracione rastopine, koji odgovara maksimalnom otklonu, i titracija je završena.

Ako je otklon galvanometra ili pomak mosta u ekvivalentnoj točki tako malen, da se dovoljno ne ističe, onda indiciramo ekvivalentnu točku ovako. Kad otklon galvanometra ili pomak kompenzacionog mosta počinje rasti, zabilježimo svaki puta dodani volumen titracione rastopine i njemu odgovarajući otklon galvanometra, odnosno pomak mosta. Ako otklon galvanometra, odnosno pomak mosta, podijelimo s odgovarajućim dodanim volumenom, dobijamo otklon, odnosno pomak, na jedinicu volumena, a taj je kvocijent najveći u ekvivalentnoj točki. Nalaženjem dakle maksimalnog kvocijenta indicirali smo ekvivalentnu točku. U tablici je naveden jedan primjer potenciometričke titracije uz izračunavanje kvocijenta.

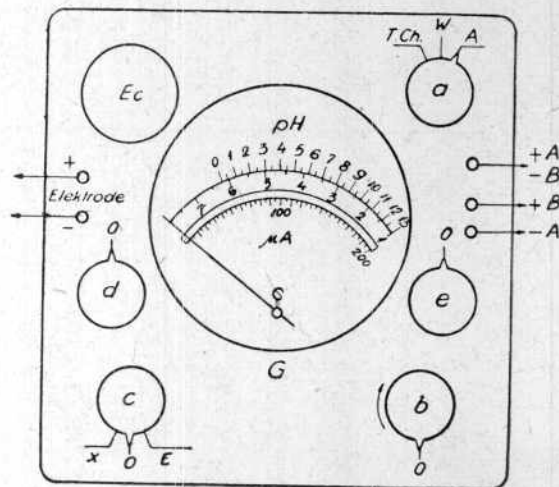
ccm titracione rastopine	dodani volumen:	otklon galvanometra:	kvocijent:
19,00	19,00	6	0,3
19,30	0,30	3	10
19,50	0,20	4	20
19,60	0,10	3	30
19,70	0,10	4	40
19,75	0,05	3	60
19,80	0,05	5	100
19,85	0,05	7	140
19,90	0,05	15	300
19,95	0,05	23	460
20,00	0,05	29	580
20,05	0,05	23	460
20,10	0,05	18	360
20,15	0,05	7	140
20,20	0,05	4	80
20,30	0,10	6	60
20,50	0,20	7	35
21,00	0,50	10	20

Vidimo, da je maksimalni kvocijent 580 kod potroška 20,00 ccm titracione rastopine. Dakle na titraciju je potrošeno 20,00 ccm.

Prikažemo li rezultat gornje titracije grafički u koordinatnom sistemu, stavivši ccm titracione rastopine kao apscisu, a odgovarajuće otklone kazaljke galvanometra (ili pomake kompenzacionog mosta) kao ordinatu, dobijemo t. zv. »k r i v u l j u

titracije» (sl. 69.). Iz nje vidimo najbolje skok potencijala indikatorske elektrode u ekvivalentnoj točki.

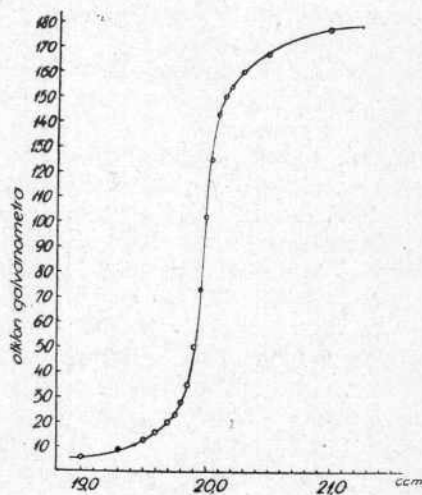
Potenciometrički titriramo kao i obično, jedino nešto polaganije. Dodavanjem naime titracione rastopine moramo prije novog dodatka pričekati, da se uspostavi stalni potencijal indikatorske elektrode, što zahtjeva izvjesno vrijeme. Ako na to ne pazimo, možemo rastopinu vrlo lako pretitrirati.



Sl. 68. — Cijevni voltmetar po Hiltner-u.

Kod serijskih potenciometričkih titracija, kod kojih su uslovi titracije i priprema rastopine, koju titriramo, uvijek isti, možemo pojednostavniti i ubrzati određivanje na slijedeći način. U ekvivalentnoj točki ima indikatorska elektroda neki određeni potencijal. Ako je sastav rastopine, koju titriramo, uvijek približno isti, onda je i taj potencijal ekvivalentne točke uvijek približno isti. Odredimo li jedamput za uvijek kod neke potenciometričke titracije položaj mosta kompenzacionog potenciometra, u kom je kompenziran skok potencijala, određen je tim položajem mosta potencijal ekvivalentne točke. Kod budućih serijskih titracija istovrsne rastopine namjestimo dakle prije titracije kompenzacioni most na potencijal ekvivalentne točke i zatim tako dugo dodavamo titracionu rastopinu, dok kazaljka galvanometra ne dođe na O-točku. U tom trenu je postignut potencijal ekvivalentne točke i titracija je završena. Kako za vrijeme takve potenciometričke titracije nije struja članka kompenzirana, moglo bi doći do polarizacije elektroda.

Da to izbjegnemo, mora biti indikatorska elektroda velike površine, najbolje u obliku mrežice, a spoj članka s potenciometrom mora biti prekinut prekidačem na pero (tipkalom, tastrom, sl. 63 T). U tom slučaju teče struja samo ono kratko vrijeme, kada prekidač pritisnemo, a to vršimo u kratkim razmacima tokom titracije samo toliko, da nakon svakog dodatka titracione rastopine možemo pratiti položaj kazaljke galvanometra. Kako smo kod ove vrste potenciometričke titracije odmah na njenom početku nasuprot potencijala indikatorske elektrode namjestili potencijal ekvivalentne točke, nazivlje se to »metoda nasuprotnog ukapčanja potencijala ekvivalentne točke«.



Sl. 69. — Krivulja potenciometričke titracije.

Kod rada s cijevnim potenciometrom, gdje skok potencijala, odnosno potencijal ekvivalentne točke, čitamo direktno na galvanometru, postupamo po ovoj metodi ovako. Na skali galvanometra označimo masnom olovkom potencijal ekvivalentne točke određen jedamput za uvijek titracijom na skok potencijala. Sada titriranjem dodavamo toliko titracione rastopine, dok igla galvanometra ne dođe, odnosno pređe, preko oznake. Time je postignut potencijal ekvivalentne točke i titracija je završena.

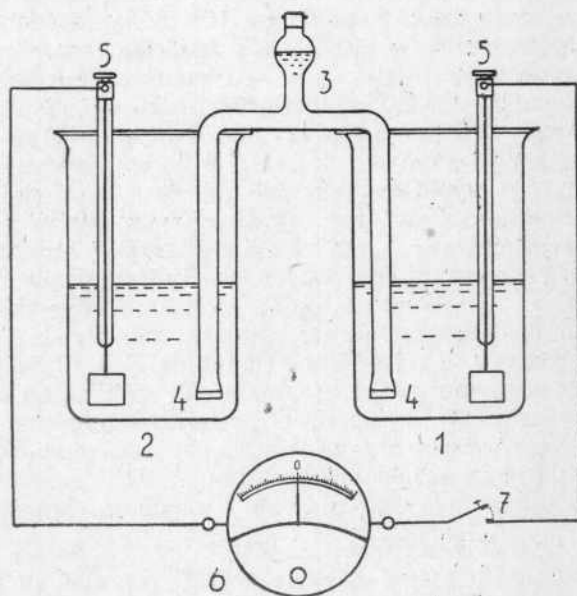
S cijevnim voltmetrom po Hiltner-u (sl. 68.) postupamo ovako: Ukopčaj akumulator i anodnu bateriju, otpornik b okreni za $\frac{1}{4}$ okretaja i nakon 10—15 min. kompenziraj anodnu

struju postavivši pomoću potenciometra d (»grob«) i otpornika e (»fein«) kazaljku galvanometra na 0-točku (crvenu crtu). Zatim izbaždari mjernu skalu galvanometra pomoću normalnog Weston-elementa (ugrađenog u aparaturu) tako, da postaviš sklopku c na oznaku »Eichen« i okretanjem otpornika b postaviš kazaljku galvanometra na konac mjerne skale (zelenu crtu). Time je baždarenje gotovo (cijeli otklon kazaljke odgovara 396 milivolta) i sklopku c stavi na oznaku »0«. Za vrijeme daljnjeg mjerenja ne smiješ mijenjati položaj potenciometra d i oba otpornika. Sada priključi titracioni članak, stavi sklopku c na »x« i titriraj do skočka potencijala, te položaj kazaljke označi masnom olovkom. Kod daljnjih titriranja izvedi najprije baždarenje mjerne skale kao gore, zatim priključi titracioni članak i titriraj, dok kazaljka ne pređe oznaku masne olovke, što je znak, da je titriranje završeno.

Još jednostavnija metoda potenciometričke titracije je sljedeća: Ako su potencijali indikatorske i pomoćne elektrode titracionog članka isti, ne može dati članak nikakve struje, t. j. kazaljka galvanometra ukopčanog na titracioni članak je na 0-točki. Uzmemo li dakle kao pomoćnu elektrodu takvu, koja ima isti potencijal kao i indikatorska elektroda u ekvivalentnoj točki, onda će tokom titracije kazaljka galvanometra polagano putovati prema 0-točki, a u ekvivalentnoj točki biti će točno na 0-točki ili će ju naglo preći. Ovo je najjednostavnija metoda potenciometričke titracije, jer je uz indikatorsku elektrodu potrebna samo pomoćna elektroda potencijala ekvivalentne točke i galvanometar. Nezgodna joj je strana, da za svaku vrstu titracije trebamo drugu pomoćnu elektrodu. Radi li se o serijskim titracijama, kao što je slučaj u pogonskim laboratorijima, onda je to najpogodnija potenciometrička metoda radi svoje jednostavnosti i brzine, te se u praksi i dosta upotrebljava. Najjednostavnija pomoćna elektroda potencijala ekvivalentne točke je upravo istitirana istovrsna rastopina, u koju je uronjena žica iste kovine kao i indikatorska elektroda. Uronjena naime žica ima potencijal ekvivalentne točke. Da ne moramo uvijek prije titracije pripremati ovakvu istitiranu rastopinu, dat je za svaki pojedini slučaj sastav rastopine takve pomoćne elektrode, te ju možemo vrlo brzo pripremiti pred samu titraciju, kao na pr. kod potenciometričkog određivanja vanadija u čeliku.

Na sl. 70. šematski je prikazana ova metoda. U čaši 1 nalazi se rastopina koju titriramo i indikatorska elektroda 5. Čaša 2 je pomoćna elektroda potencijala ekvivalentne točke i sastoji se iz određene rastopine i u nju uronjene elektrode 5. Obje čaše spojene su u titracioni članak pomoću spojne cijevi 3 napunjene

zasićenom rastopinom K_2SO_4 , koja je preko filtra 4 u dodiru s rastopinama u čašama. Obje elektrode 5 spojene su s galvanometrom 6 (na pr. onim od termoelektričnog pirometra). Da izbjegnemo mogućnost polarizacije elektroda, dobro je spoj galvanometra s elektrodama prekinuti s već gore spomenutim prekidačem na pero 7 (tipkalom, tasterom). Titriramo kao obično, da titracionu rastopinu dodajemo u čašu 1 uz snažno miješanje (nije potrebno električno mješalo, već je dovoljan običan stakleni štapić). Kako na početku titracije postoji razlika potencijala elektroda 5, to je igla galvanometra 6 otklonjena. Za vrijeme titracije igla putuje pomalo prema 0-točki i titracija je završena, kada igla galvanometra naglo pređe 0-točku. Sada je potrebno samo izmijeniti čašu 1 s drugom čašom slijedeće probe i ponovno titrirati i t. d.



Sl. 70.

Potenciometrička titracija pomoću elektrode potencijala ekvivalentne točke.

Kako kod potenciometričke titracije kao pomoćnu elektrodu isključivo upotrebljavamo kalomelovu elektrodu, to je naročito zgodan slučaj gornje metode onaj, u kom možemo samu kalomelovu elektrodu uzeti kao elektrodu potencijala ekvivalentne točke. Taj slučaj imamo kod potenciometričkog određivanja mo-

libdena u čeliku po S c h a e f e r-u titracijom s $TiCl_3$. Zasićena kalomelova elektroda ima približno isti potencijal kao i platinska mrežica uronjena u rastopinu molibdena, istitiriranu s $TiCl_3$. Radi toga je moguća ta titracija po gornjoj metodi, samo moramo pripremiti rastopinu za titiranje točno po propisu, jer samo u tom slučaju imaju indikatorska i kalomelova elektroda u ekvivalentnoj točki isti potencijal.

Rekli smo, da kao pomoćnu elektrodu isključivo upotrebljavamo kalomelovu elektrodu. To je metalna živa u dodiru s rastopinom svojih jednovalentnih iona (Hg^+), koji su nastali rastapanjem teško topivog kalomela (merkuro-klorida Hg_2Cl_2) u rastopini kalijeva klorida. Iz onog, što smo gore spomenuli, zavisi potencijal živine elektrode od koncentracije njenih iona (Hg^+), a ova pak zavisi od koncentracije KCl u rastopini. Dakle kalomelova elektroda točno određenog potencijala mora imati i rastopinu KCl točno određene koncentracije. Upotrebljava se $n/10$, $n/1$ i zasićena rastopina KCl , pa se i elektroda zove: $n/10$ —, n — i zasićena kalomelova elektroda. Potencijali tih kalomelovih elektroda kod $18^\circ C$ jesu slijedeći: 338 mV, 286 mV i 250 mV. Obično upotrebljavamo zasićenu kalomelovu elektrodu, koju pripremamo na slijedeći način: U posudicu elektrode (sl. 63.) stavi oko 1 cm visoki sloj kemijski čiste žive (Hydrargyrum vivum pro anal.). Na živu a zatim stavi $\frac{1}{2}$ cm visoki sloj smjese b dobivene vrlo dobrim miješanjem čistog kalomela (Hydrargyrum chloratum praecip.), žive i zasićene rastopine kemijski čistog kalijeva klorida (Kalium chloratum p. a.) u gustu sivu masu. Konačno u posudicu oprezno dodaj zasićene rastopine KCl c i nešto krutog KCl . Zatim posudicu zatvori gumenim (ili staklenim) čepom namazanim vazelinom (da spriječiš prelaženje zasićene rastopine KCl kraj čepa). Kroz čep je uronjena u rastopinu KCl spojna cijev $\frac{1}{4}$ napunjena zasićenom rastopinom KCl . Ako ovako pripremljena kalomelova elektroda stoji mirno, ne će se pokvariti

Potenciometrička titracija upotrebljava se mnogo u praksi, a pogotovo za slučajeve, gdje ne postoji pogodan indikator za običnu titraciju. Za pogon joj je nezgodna strana upotreba komplicirane aparature, a prednost veća točnost i veća svestranost od obične titracije, te mogućnost istovremenog određivanja više elemenata (na primjer istovremeno određivanje Cr , V i Mn). Potenciometrički možemo titrirati skoro po svim spomenutim metodama volumetrije, no najraširenija je oksidaciona i redukciona metoda. U laboratorijima metalurških poduzeća određuju se potenciometrički obično: Cr , V , Mn , Mo , Ni , Co , Ti , Cu i Zn .

ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE VODIKOVIH IONA, pH.

Više puta je u analitičkom laboratoriju potrebno odrediti koncentraciju vodikovih iona neke rastopine, kao na pr. vode, galvanotehničke kupke, rudne suspenzije kod procesa flotacije, glinene suspenzije u keramičkoj industriji, kupke za štavljenje kože, kupke u tekstilnoj i bojadisarskoj industriji, rastopina u industriji papira i celuloze, šećernog soka u industriji šećera i t. d.

Svaka vodena rastopina sadrži vodikovih iona, jer se i sama voda disociira na vodikove i hidroksilne ione:



Koncentracija H^+ i OH^- -iona u vodi vrlo je mala i raste s temperaturom. Kod 22°C sadrži 1 litra vode samo 0,0000001 g H^+ i 0,0000017 g OH^- , t. j. u 10 milijuna litara vode nalazi se 1 g H^+ i 17 g OH^- -iona. 1 g H^+ -iona je jedan gramion, jer je atomska težina vodika jednaka 1, a isto je tako 17 g OH^- -iona 1 gramion OH^- -iona, jer je molekularna težina OH -skupine 17. Možemo dakle kazati, da se u 10 milijuna litara vode nalazi 1 gramion H^+ -iona i 1 gramion OH^- -iona. Ili 1 litra vode sadrži: $1/10,000,000 = 10^{-7}$ gramiona H^+ -iona i 10^{-7} gramiona OH^- -iona. Koncentracije H^+ -iona i OH^- -iona označujemo uglavim zagradama: u vodi je dakle koncentracija H^+ -iona $= [\text{H}^+] = 10^{-7}$ gramiona na litru i koncentracija OH^- -iona $= [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ gramiona/l. Prema tome je koncentracija H^+ i OH^- -iona u vodi jednaka. Već smo prije kazali (str. 57.), da H^+ -ioni daju rastopini kiselu reakciju, a OH^- -ioni lužnatu. Kako su u vodi koncentracije obih iona jednake, to je voda neutralna.

Kod određene temperature je koncentracija H^+ i OH^- -iona konstantna, t. j. postoji ravnoteža između iona i nedisociiranih molekula vode. Prema zakonu o djelovanju masa izražavamo tu ravnotežu jednadžbom:

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K \times [\text{H}_2\text{O}]$$

Kako je koncentracija nedisociiranih molekula vode spram H^+ i OH^- -iona vrlo velika (i kako se općenito vrše kemijske reakcije u razrijeđenim vodenim rastopinama, kod kojih se dakle voda nalazi u velikom suvišku), možemo je smatrati konstantnom i gornju ravnotežu prikazati jednadžbom:

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = K_v,$$

t. j. produkt koncentracije H^+ i OH^- -iona vode je konstantna vrijednost i nazivamo je konstantom disocijacije vode (K_v). Njenu vrijednost dobijamo za $22^\circ C$, ako uvrstimo prednje vrijednosti koncentracija H^+ i OH^- -iona:

$$K_v = [H^+] \times [OH^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Konstanta disocijacije raste s porastom temperature:

temperatura:	$10^\circ C$	$22^\circ C$	$31^\circ C$	$50^\circ C$	$100^\circ C$
Kv:	$0,38 \times 10^{-14}$	$1,00 \times 10^{-14}$	$1,89 \times 10^{-14}$	$5,66 \times 10^{-14}$	48×10^{-14}

Dodamo li sada vodi neke jake kiseline, na pr. HCl, koja se u njoj potpuno disociira na H^+ i Cl^- -ione, povećali smo time koncentraciju H^+ -iona. Radi toga se je ravnoteža između H^+ i OH^- -iona u vodi poremetila. Da se ponovno uspostavi na vrijednost $K_v = 10^{-14}$, mora se smanjiti koncentracija OH^- -iona za isto toliko, koliko se je koncentracija H^+ -iona povećala, a to se zbiva tako, da se dio OH^- -iona spoji s H^+ -ionima u nedisociirane molekule H_2O . Time se nakon uspostave ravnoteže nalazi u rastopini mnogo više H^+ -iona nego OH^- -iona i rastopina je kisela. Uzmimo na pr. da smo dodali toliko HCl, da je rastopina postala n/10 na HCl, t. j. da se u 1 l vode nalazi 1/10 gram-ekvivalenta = 1/10 gramiona = 10^{-1} gramiona H^+ -iona. Uvrstimo li tu koncentraciju H^+ -iona u gornju jednadžbu, imamo:

$$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14},$$

$$10^{-1} \times [OH^-] = 10^{-14},$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13},$$

t. j. u n/10-rastopini HCl, u kojoj je koncentracija H^+ -iona 10^{-1} , koncentracija OH^- -iona jednaka je 10^{-13} .

Dodamo li vodi neke jake lužine, na pr. NaOH, koja se potpuno disociira na OH^- i Na^+ -ione, ulaze u rastopinu OH^- -ioni, t. j. povećala se njihova koncentracija i poremetila ravnotežu između H^+ i OH^- -iona. Da se ravnoteža, odnosno konstanta disocijacije, ponovno uspostavi, mora se smanjiti koncentracija H^+ -iona za isto toliko, koliko se je koncentracija OH^- -iona povećala. Neka je na pr. dodatkom NaOH nastala n/100 rastopina NaOH, koja u 1 litri ima 1/100 gramekvivalenta = 1/100 gram-

iona = 10^{-2} gramiona OH^- -iona. Uvrštavanjem te vrijednosti u gornju jednadžbu dobijamo:

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

$$[\text{H}^+] \times 10^{-2} = 10^{-14},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}.$$

Dakle u n/100-rastopini NaOH, u kojoj je koncentracija OH^- -iona = $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$, koncentracija je H^+ -iona = $[\text{H}^+] = 10^{-12}$. Prema tome i u lužnatoj rastopini postoje H^+ -ioni, ali je njihova koncentracija manja od 10^{-7} gramiona na litru.

Iz gornja dva primjera vidimo, da je rastopina kisela, ako je koncentracija H^+ -iona veća od 10^{-7} gramiona/l, odnosno ako je koncentracija OH^- -iona manja od 10^{-7} gramiona/l. Isto tako je rastopina lužnate reakcije, ako je $[\text{H}^+]$ manje vrijednosti od 10^{-7} , odnosno ako je $[\text{OH}^-]$ veća od 10^{-7} gramiona/l. Možemo dakle uvijek i kiselu i lužnatu reakciju rastopine izraziti koncentracijom H^+ -iona ili OH^- -iona. U praksi se isključivo izražava reakcija rastopine koncentracijom H^+ -iona: rastopina reagira kiselo, ako je $[\text{H}^+]$ veća od 10^{-7} (na pr. 10^{-3}), a lužnato, ako je $[\text{H}^+]$ manja od 10^{-7} (na pr. 10^{-13}), dok je rastopina neutralna, ako je $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, sve izraženo u gramionima na litru rastopine.

Da se brojačano pojednostavni izražavanje koncentracije vodikovih iona neke rastopine, uveo je Sørensen t. zv. eksponent koncentracije vodikovog iona, koji je označio kraticom pH. Umjesto cijele brojčane vrijednosti koncentracije H^+ -iona uzimamo samo eksponent ili potenciju baze 10, t. j. negativni logaritam koncentracije H^+ -iona. Dakle mjesto $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ imamo $\text{pH} = 7$, ili kod $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ je $\text{pH} = 1$, ili kod $[\text{H}^+] = 10^{-13}$ je $\text{pH} = 13$ i t. d.:



Postoje dakle ovi matematički odnosi:

$$\times \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{i} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}.$$

Pomoću ovih dviju formula možemo uvijek izračunati pH iz poznate koncentracije H^+ -iona i obratno. Evo dva primjera:

Ako je $[\text{H}^+] = 2,8 \times 10^{-4}$, onda je: $\text{pH} = -\log 2,8 \times 10^{-4} = -0,447 + 4 = 3,55$.

Ako je $\text{pH} = 5,63$, onda je: $\log [\text{H}^+] = -5,63 = 0,36 - 6$, t. j. $[\text{H}^+] = 2,35 \times 10^{-6}$.

Da izbjegnemo ta izračunavanja, jednostavnije je da se poslužimo logaritmičkim tablicama od Küster-Thiela, gdje ćemo u tablici 22/VII (izdanje od 1941. god.) naći za svaku vrijednost pH (crveni brojevi) odgovarajuću vrijednost za $[\text{H}^+]$ (crni brojevi) i to za decimalna mjesta. Neka je na pr. $\text{pH} = 3,25$: za prvu decimalu imamo u okomitom stupcu crveni broj 2, a u vodoravnom stupcu za drugu decimalu crveni broj 5; njima odgovara crni broj 0,562, t. j. tražena $[\text{H}^+] = 0,562 \times 10^{-3}$. Ili obratno na pr. za $[\text{H}^+] = 0,617 \times 10^{-8}$ odgovara crnom broju 0,617 u okomitom stupcu crveni broj 2 kao prva decimala i u vodoravnom stupcu crveni broj 1 kao druga decimala, te je $\text{pH} = 8,21$.

Već smo prije vidjeli (str. 216.), da je na pr. n/10 rastopina neke kiseline ona, koja u 1 litri sadrži 1/10 gramekvivalenta vodika, t. j. 1/10 g vodika. Ako je dotična kiselina jaka kiselina (kao HCl, HNO₃, H₂SO₄ i t. d.), disociirana je u vodenoj rastopini potpuno na svoje ione. Zato se i vodik nalazi u takvoj rastopini kao vodikov ion. n/10 rastopina jake kiseline sadrži dakle u 1 litri vode 1/10 g H^+ -iona. Prema gornjem je koncentracija H^+ -iona te rastopina $[\text{H}^+] = 1/10 = 10^{-1}$ odnosno $\text{pH} = 1$. Ako je rastopina jake kiseline n/100, ona sadrži 1/100 g H^+ -iona, t. j. njena $[\text{H}^+] = 1/100 = 10^{-2}$, odnosno $\text{pH} = 2$. Kod n/1000 rastopine jake kiseline je $[\text{H}^+] = 1/1000 = 10^{-3}$, odnosno $\text{pH} = 3$ i t. d. Dakle kod jakih kiselina (potpuno disociiranih) možemo lako izračunati koncentraciju H^+ -iona, odnosno pH, iz poznatog normaliteta rastopine dotične kiseline i obratno. Ako je na pr. pH neke rastopine jake kiseline 1,40, onda je njen normalitet:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1,40, \\ \log [\text{H}^+] &= -1,40 = 0,60 - 2, \\ [\text{H}^+] &= 4,0 \times 10^{-2} = 4/100 = 1/25, \end{aligned}$$

t. j. dotična je rastopina n/25.

Drugi je međutim slučaj kod rastopine slabih kiselina (kao CH_3COOH , H_3BO_3 , H_2S , H_2CO_3 i t. d.), koje se tek djelomično disociiraju na svoje ione. Kod tih rastopina je dakle koncentracija H^+ -iona manja i ovisi od veličine disocijacije. Uzmimo na pr. octenu kiselinu CH_3COOH . Ona se disociira prema jednadžbi:



Kod određene temperature postoji dakle ravnoteža između koncentracije disociiranih iona i nedisociiranih molekula prema zakonu o djelovanju masa:

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

K je konstanta disocijacije octene kiseline i iznaša kod sobne temperature $1,8 \times 10^{-5}$.

Iz gornje jednadžbe ravnoteže možemo izračunati pH na pr. $n/10$ rastopine octene kiseline na slijedeći način. U rastopini octene kiseline mora biti koncentracija H^+ -iona jednaka koncentraciji CH_3COO^- -iona, t. j. $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$:

$$[\text{H}^+] \times [\text{H}^+] = [\text{H}^+]^2 = K \times [\text{CH}_3\text{COOH}].$$

Kako se octena kiselina slabo disociira na svoje ione, možemo uzeti, da je koncentracija nedisociirane kiseline $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ praktički jednaka sveukupnoj koncentraciji kiseline u rastopini. Dakle u našem slučaju kod $n/10$ rastopine je $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1/10 = 10^{-1}$. Uvrstivši sve te vrijednosti imamo:

$$[\text{H}^+]^2 = 1,8 \times 10^{-5} \times 10^{-1} = 1,8 \times 10^{-6},$$

$$[\text{H}^+] = (1,8 \times 10^{-6})^{1/2}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (1,8 \times 10^{-6})^{1/2}$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} (\log 1,8 + 10^{-6}),$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} (0,255 - 6),$$

$$\text{pH} = 2,87.$$

Dakle kod $n/10$ rastopine octene kiseline je $\text{pH} = 2,87$, dok je kod $n/10$ rastopine solne kiseline $\text{pH} = 1$. I ako obe rastopine sadrže ekvivalentne količine kiseline, ipak nemaju isti pH, t. j. nemaju jednaku kiselost (aciditet). Radi toga razlikujemo titracionu ili potencijalnu kiselost i stvarnu ili aktuelnu kiselost. Titracionu kiselost dobijemo titracijom kisele rastopine s poznatom rastopinom lužine. Ona nam daje ukupnu

koncentraciju u rastopini prisutne kiseline i neovisna je od toga, da li kiselost potiče od jake ili slabe kiseline. Stvarna kiselost rastopine pak ovisi od koncentracije slobodnih H^+ -iona, koja je tim veća, što je disocijacija kiseline veća, t. j. što je kiselina jača. Prema tome pH (stvarna kiselost) i količina kiseline (titraciona kiselost) neke rastopine nisu dva ista pojma i ne smijemo ih poistovjetiti. Kako je za mnoge kemijske reakcije važna baš stvarna kiselost rastopine, to je bezuvjetno potrebno odrediti koncentraciju H^+ -iona, odnosno pH.

Kod čistih rastopina kiselina, odnosno lužina, možemo, kako smo prije vidjeli, izračunati pH rastopine poznavajući njen normalitet i konstantu disocijacije kiseline, odnosno lužine. Međutim kod rastopina, u kojima se nalazi smjesa raznih kiselina, odnosno lužina, pa uz njih i razne soli (kisele i bazične), izračunavanje pH je vrlo otežano i većinom nemoguće. U takvim slučajevima određujemo pH mjerenjem. Za praksu su važne dvije metode: elektrometrička ili potenciometrička i kolorimetrička.

Elektrometričko određivanje pH. Na str. 201. smo vidjeli, da svaka kovina uronjena u rastopinu bilo koje svoje soli, t. j. u rastopinu svojih iona, dobije izvjestan električni potencijal. Veličina potencijala ovisi od koncentracije kovinskih iona u rastopini. Isto tako ima i t. zv. vodikova elektroda, uronjena u rastopinu H^+ -iona, izvjestan potencijal ovisan od koncentracije H^+ -iona. Ako smo dakle u mogućnosti izmjeriti veličinu tog potencijala, možemo iz njega odrediti koncentraciju H^+ -iona, odnosno pH, ispitivane rastopine.

Vodikova elektroda je platinska elektroda zasićena plinovitim vodikom. Platina naime, ako je na svojoj površini provučena vrlo fino razdijeljenom platinom (t. zv. platinsko crnilo), rastapa vodik i ovaj se ponaša kao kovina, t. j. šalje u rastopinu pozitivno nabijene H^+ -ione, a platina se kod toga nabije suprotnim negativnim nabojem.

Ako ovakvu vodikovu elektrodu ($Pt-H_2$ -elektrodu) t. zv. mjernu elektrodu, spojimo u članak s nekom drugom uporednom elektrodom (str. 203.), ima članak izvjesnu elektromotornu silu. Elektromotorna sila članka nastaje radi razlike potencijala vodikove i uporedne elektrode. Uzmemo li uporednu elektrodu stalnog potencijala, to elektromotorna sila članka zavisi samo od potencijala vodikove elektrode. Dakle elektromotorna sila članka ovisi od koncentracije H^+ -iona, odnosno od pH, ispitivane rastopine, u koju je uronjena vodikova elektroda. U praksi skoro isključivo upotrebljavamo kao uporednu elektrodu zasićenu kalomelovu elektrodu (str. 214.).

Odnos između elektromotorne sile (E) članka Pt-H₂-elektrode sa zasićenom kalomelovom elektrodom i pH daje nam formula:

$$\text{pH} = \frac{E - 250,3}{57,7}$$

Moramo dakle odrediti elektromotornu silu (E) u milivoltima, uvrstiti nađenu vrijednost u gornju formulu i izračunati traženi pH. Gornja formula vrijedi za temperaturu od 18°C. Ako je mjerenje izvršeno kod bilo koje temperature t°C, možemo izračunati traženi pH iz formule:

$$\text{pH} = \frac{E - 250,3 + 0,71 (t - 18^\circ)}{57,7 + 0,2 (t - 18^\circ)}$$

Ako je na pr. izmjerena elektromotorna sila članka E = 475 mV kod 24°C, onda je pH ispitivane rastopine:

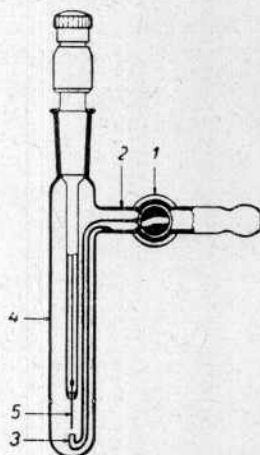
$$\text{pH} = \frac{475 - 250,3 + 0,71(24 - 18)}{57,7 + 0,2(24 - 18)} = 3,89.$$

Da ne moramo uvijek izračunavati pH iz izmjerene elektromotorne sile, postoje i gotove tablice, iz kojih možemo za svaku E naći odgovarajući pH, obično za 18°C (na pr. pH-tablice po Dr. A. Hock-u). Isto tako postoje i korekzione tablice ili diagrami za korigiranje pH, ako je mjerenje izvršeno kod temperature niže ili više od 18°C.

Jedan od mnogobrojnih oblika vodikove elektrode prikazan je na sl. 71. (Jena Nr. 9150). Elektrodu uroni u ispitivanu tekućinu toliko, da je Pt-elektroda 5 do polovice u njoj. Pomoću dvosmjernog pipca 1 provodi 1—2 min. vodik kroz cijev 2 u prostor 4 iznad Pt-elektrode, a zatim kroz cijev 3 ispod Pt-elektrode do zasićenja (3—5 min.). Brzina strujanja vodika je 2—4 mjehurića u sekundi. Nakon toga izmjeri pH priključivši elektrode na aparat za mjerenje pH (vidi niže).

Pt-elektroda mora imati na površini tanki sloj vrlo sitne platine (platinско crnilo). Taj se sloj nanaša na površinu Pt-elektrode elektrolizom, t. zv. platiniranjem. U tu svrhu očisti površinu elektrode stavivši ju kroz 1 sat u toplu rastopinu kromsumporne kiseline, operi i oprezno izari na nesvijetlećem plamenu. Zatim je stavi kao katodu (— pol) u rastopinu platiniskog klorida (2 g PtCl₄ + 0,01 g Pb-acetata rastopi u 100

ccm H_2O), a Pt-žicu kao anodu (+ pol). Elektroliziraj kod 4 V napetosti kroz 1—2 min., dok ne postane površina Pt-elektrode upravo crna. Suviše debeli ili spužvati sloj ne smije biti, jer smeta brzom postavljanju potencijala. Zatim izaperi elektrode i ponovno elektroliziraj u 2—5%-tnoj H_2SO_4 kroz 5 min. Nakon izapiranja je elektroda spremna za mjerenje. Izvan upotrebe ču-



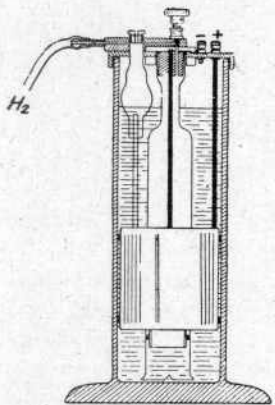
Sl. 71. — Vodikova elektroda.

vamo je u $n/10$ HCl. Ako elektroda nije par tjedana u upotrebi, moramo je uvijek prije mjerenja platinirati, a također i dnevno, ako se mnogo upotrebljava kod mjerenja nečistih tekućina.

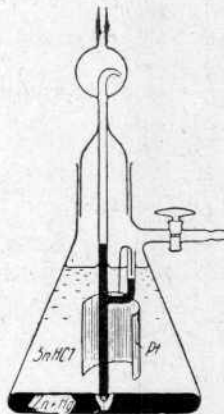
Potreban vodik mora biti potpuno čist. Čistimo ga provođenjem kroz 4 boce za pranje plina: prva sadrži 5%-tnu rastopinu $KMnO_4$ (oksidira sumporne i arsenske spojeve), druga sadrži 5%-tnu rastopinu pirogalola u 15%-tnoj NaOH (apsorbira tragove kisika), treća sadrži 5%-tnu rastopinu $HgCl_2$ (apsorbira As-spojeve) i konačno četvrta sadrži čistu vodu. Vodik razvijamo u Kipp-ovom aparatu ili elektrolizom (jakost struje do 5 A) 25%-tne rastopine KOH (sl. 72.) ili još bolje unutar njom elektrolizom razr. HCl u »hidrogenogen«-aparatu (sl. 73.). Na dnu boce nalazi se cinkov amalgam ($Zn + Hg$), kao elektrolit služi 5 n HCl, iz koje se na Pt-limu razvija vodik. Ako pritisak H_2 suviše naraste, tlači H_2 na živu u spojnoj cijevi, prekine spoj Pt-lima s cinkovim amalganom i vodik se prestane razvijati.

Vodikovu elektrodu možemo upotrebiti za mjerenje pH i kiselih i lužnatih tekućina (0—14 pH). Ne možemo je uzeti (ili

uz naročite opreze), ako tekućina sadrži jaka oksidaciona i redukciona sredstva (CrO_4^{--} , MnO_4^- , ClO_3^- , SO_3^{--} i t. d.), kovine plemenitije od vodika (Cu, Ag, Hg, Bi) i t. zv. »otrove za platinu« (As-spojevi, H_2S , NH_3 , HCN, Cl_2 , Br, J i t. d.)



Sl. 72. — Aparat za razvijanje vodika elektrolizom.



Sl. 73. — Hidrogenogen-aparat.

Radi nezgodnog rukovanja mjesto vodikove elektrode u praksi se mnogo više upotrebljavaju kinhidronova, antimonova i staklena elektroda.

Kinhidronova elektroda. Dodamo li tekućini, kojoj određujemo pH, nešto kinhidrona (organski spoj sastava $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) i uronimo u nju Pt-žicu, dobije ova stanoviti potencijal, koji ovisi od pH dotične tekućine, te je za 704,4 mV pozitivniji od potencijala vodikove elektrode (kod 18°C). Kinhidronova elektroda ponaša se dakle kao vodikova elektroda i to iz slijedećeg razloga. Kinhidron se raspada u vodenoj rastopini na svoje sastavne dijelove: kinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ i hidrokinon $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$. U prisutnosti H^+ -iona postoji slijedeća ravnoteža između ova dva spoja:



t. j. ravnoteža između kinona i hidrokinona ovisi od koncentracije H^+ -iona, odnosno pH, dotične rastopine. Uronjena Pt-žica indicira svojim potencijalom stanje ravnoteže i time pH rastopine.

Spojimo li dakle kinhidronovu elektrodu u galvanski članak s kalomelovom kao uporednom elektrodom, dobijemo elektromotornu silu (E), koja ovisi od pH rastopine:

$$\text{pH} = \frac{704,4 - 250,3 - E}{57,7},$$

ili za bilo koju temperaturu:

$$\text{pH} = \frac{454,1 - 0,1(t - 18^\circ) - E}{57,7 + 0,2(t - 18^\circ)}.$$

Postoje također tablice i diagrami, iz kojih možemo za svaku nađenu E odmah pročitati odgovarajući pH.

Kinhidronova elektroda se vrlo mnogo upotrebljava radi svoje jednostavnosti. Potrebno je samo u malu čašicu staviti ispitivanu tekućinu, dodati na svakih 10 cm oko 0,05 g kinhidrona, dobro promiješati s Pt-elektrodom, uroniti spojnu cijev kalomelove elektrode i izmjeriti E, odnosno pH (str. 226.). Kod tekućina, koje sadrže CO_2 , dodamo parafinskog ulja, koje pokriva površinu tekućine i priječi izlaženje CO_2 .

Kinhidronova elektroda može se upotrebiti samo u području pH od 0—8. U lužnatijim tekućinama oksidira se kinhidron kisikom iz zraka. Ne može se upotrebiti u prisutnosti jakih oksidacionih i redukcionih sredstava (vidi kod vodikove elektrode).

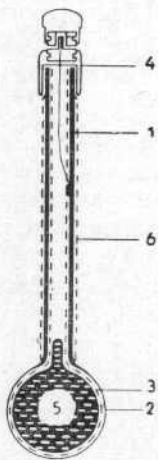
Staklena elektroda se sve više upotrebljava kod elektrometričkog određivanja pH. Prednost joj je pred vodikovom i kinhidronovom elektrodom, što se može upotrebiti i u prisutnosti oksidirajućih i reducirajućih tvari, uz »platinske otrove«, uz teške kovine i t. d. Nezgodna joj je pak strana, što se mora prije mjerenja baždariti tekućinom poznatog pH. Mjerno joj je područje 1—10 pH.

Glavni dio staklene elektrode (sl. 74., Jena Nr. 9050) je vrlo tanka staklena membrana 2. U dodiru s vodenim rastopinama prima membrana molekule vode (uslijed bubrenja), koje se disociiraju uz otpuštanje H^+ -iona. Kako su H^+ -ioni najmanji od svih iona, to se mogu najlakše kretati iz membrane i u membranu. Na taj način daju staklenoj membrani izvjestan potencijal ovisan od pH tekućine, u koju je uronjena. Potencijal membrane odvodi na spojku elektrode 4 kovinski oblog 3, a mehaničku čvrstoću joj daje elastična masa 5. Radi izoliranja membrane od spojke prevučen je stakleni držak elektrode 1 izolirajućim materijalom 6, parafinom ili lakom.

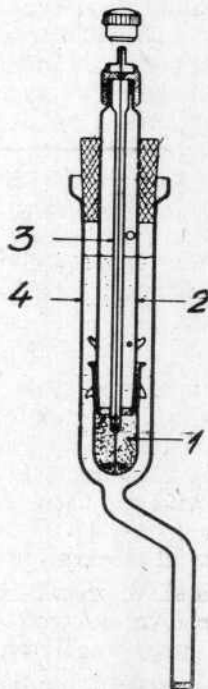
Kuglasti dio staklene elektrode moramo uvijek čuvati u destiliranoj vodi. Naizmjenično sušenje i kvašenje membrane je štetno za elektrodu. Kod upotrebe kuglasti dio elektrode stavimo najprije u tekućinu poznatog pH (str. 230.) i pomoću kalomelove elektrode izmjerimo elektromotornu silu (E) u milivol-tima. Zatim isperemo elektrode vodom i stavimo ih na isti način u ispitivanu tekućinu, te izmjerimo elektromotornu silu (E_x). Traženi pH_x izračunamo sad pomoću formule:

$$\text{pH}_x = \text{pH} + \frac{E - E_x}{57,7 + 0,2(t - 18^\circ)}$$

gdje je t temperatura ispitivane tekućine (najviše 40°C). Mje-
renje je točnije, što je pH baždarne tekućine bliži vrijednosti
pH ispitivane tekućine.



Sl. 74. — Staklena elektroda.



Sl. 75. — Kalomelova elektroda.

U praksi se isključivo upotrebljava kao uporedna elektroda
zasićena kalomelova elektroda. Naročito zgodan

oblik kalomelove elektrode prikazan je na sl. 75. (Jena Nr 9100). Posudica 1 sadrži na dnu nešto žive a iznad nje smjesu žive, kalomela i zasićene rastopine KCl (str. 214.). Ona je zatvorena ubrušenom cijevi 2, koja ima porozno dno (stakleni filtar), a kroz sredinu prolazi cijev s Pt-žicom 3. Kukice posudice 1 i cijevi 2 povezane su tankom Pt-žicom ili voštanim koncem. Posudica 1 i cijev 2 utaknute su preko gumenog čepa u cijev 4, čiji donji, uži dio ima također porozno dno (stakleni filtar). U cijevi 4 nalazi se zasićena rastopina KCl, koja kroz donju rupicu ulazi u cijev 2 i preko njene diaframe je u vezi s kalomelovom elektrodom u posudici 1. Da ne dođe do izlaza KCl preko poroznog dna cijevi 4, namazan je donji, uži dio rastopinom parafina u CCl_4 , ali tako, da se filtar ne začepi. Najbolje čuvamo kalomelovu elektrodu prije i poslije mjerenja uronjenu u zasićenu rastopinu KCl.

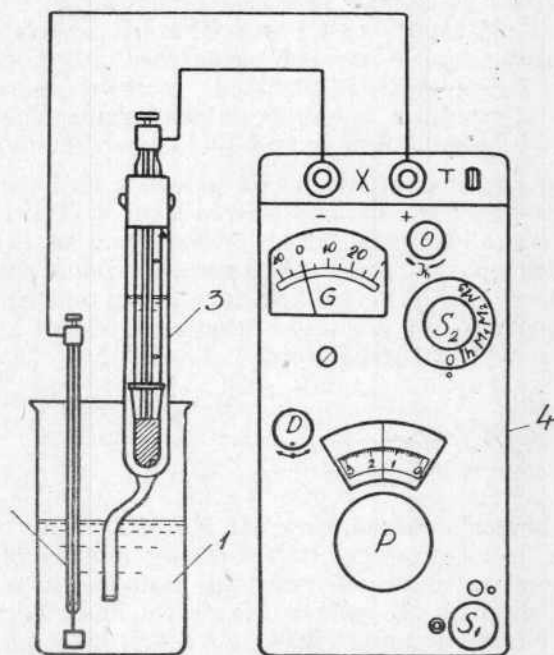
Mjerenje elektromotorne sile vršimo ili kompenzacionim ili cijevnim potenciometrima. Svi potenciometri za potenciometričku titraciju (str. 204.) mogu služiti i za mjerenje pH. Kod određene kombinacije mjerne i uporedne elektrode (na pr. vodikova el. — zasićena kalomelova el.) odgovara izvjesnoj elektromotornoj sili uvijek isti pH (kod konstantne temperature). Dakle mjesto da su aparati za mjerenje pH baždareni samo u milivoltima, mogu biti neposredno baždareni i u vrijednostima pH. Zato skoro svi imaju uz mjernu skalu u milivoltima još obično dvije skale za neposredno čitanje pH. Jedna (od 0—14 pH) je za vodikovu, a druga (od 0—8 pH) za kinhidronovu elektrodu, obično uz zasićenu kalomelovu kao uporednu elektrodu.

Kompenzacioni potenciometar. Princip mjerenja: na mjerni most ukopčamo određenu, poznatu elektromotornu silu (akumulatora); ovoj nasuprot ukopčamo mjerenu elektromotornu silu i kompenziramo je pomicanjem mosta, dok kazaljka galvanometra ne dođe na 0, t. j. dok su mjerena elektromotorna sila i ona, koja je potrebna da je kompenzira, jednake (Poggendorff-ova metoda). Sada na mostu pročitamo milivolte ili direktno pH.

Na sl. 76. prikazano je mjerenje pH neke tekućine 1 pomoću kinhidronove elektrode 2 i kalomelove elektrode 3 s kompenzacionim potenciometrom »Pehavi« 4.

Na spojke x ukopčaj ispitivani članak (pazi na tačno ukapčanje polova!). Pomoću sklopke S_1 ukopčaj suhu bateriju (u unutrašnjosti aparata) ili akumulator, stavi sklopku S_2 na oznaku Jh, pritisni tipkalo T i pomoću otpornika O namjesti kazaljku galvanometra G na crveni znak. Time si na mjerni most

P stavi određenu, za mjerenje potrebnu elektromotornu silu. Zatim pomoću dugmeta D stavi na prozorčić mjernog mosta potrebnu skalu, ukopčaj mjerenu elektromotornu silu stavljanjem sklopke S_2 na oznaku M_1 , kratko pritisni tipkalo T i pomicanjem mjernog mosta P kompenziraj struju, t. j. postavi kazaljku galvanometra na 0. Zatim povećaj osjetljivost galvanometra stav-



Sl. 76. — Mjerenje pH kompenzacionim potenciometrom.

ljanjem sklopke S_2 na oznaku M_2 i M_0 i konačno točno kompenziraj. Sada pročitaj na prozorčiću milivolte ili pH ispitivane tekućine.

Cijevni potenciometar. Princip mjerenja: mjerne skalu galvanometra cijevnog potenciometra izbaždarimo pomoću normalnog elementa (na pr. Weston-ov n. el.) ili pomoću tekućine poznatog pH (vidi niže), zatim ukopčamo mjerenu elektromotornu silu i iz otklona galvanometra pročitamo milivote, odnosno pH.

S cijevnim potenciometrom po Dr. Hiltner-u (sl. 68.) postupaj ovako (princip cijevnog potenciometra vidi na str.

205.). Priključi akumulator Ak i anodnu bateriju Ab , uključi struju stavljanjem sklopke a na oznaku W (kod mjerenja s vodikovom elektrodom) ili Ch (kod mjerenja s kinhidronovom elektrodom), okreni otpornik b za četvrtinu okretaja i pomoću potencijometra d i otpornika e namjesti kazaljku galvanometra G na crvenu oznaku. Nakon 10 min. (da se elektronska cijev Ec dobro zagrije) priključi na mrežice normalni elemenat stavljanjem sklopke c na oznaku »Eichen« (=baždariti) i pomoću potencijometra d i otpornika e postavi kazaljku galvanometra na zelenu oznaku, čime je izvršeno baždarenje mjerne skale galvanometra. Zatim priključi elektrode mjernog članka, postavi sklopku c na oznaku x i pročitaj na skali galvanometra traženi pH (od 0—8 za kinhidronovu i od 0—14 za vodikovu elektrodu).

Kod baždarenja mjerne skale galvanometra pomoću tekućina poznatog pH (na pr. kod mjerenja pH s »Triodometrom«) postupaj ovako: Najprije odredi otklon kazaljke (a) kod mjerenja tekućine poznatog pH (pH_1) manjeg od nepoznatog; zatim odredi otklon kazaljke (b) kod tekućine poznatog pH (pH_2) većeg od nepoznatog i konačno otklon kazaljke (c) kod ispitivane tekućine nepoznatog pH (pH_x). Traženi pH_x je:

$$pH_x = pH_1 + \frac{(a-c) \times (pH_2 - pH_1)}{a - b}$$

X Kolorimetričko određivanje pH . Kolorimetričko određivanje pH osniva se na promjeni boje dodanog indikatora (str. 57.) u određenom području pH . Područje promjene boje indikatora obuhvaća oko dvije pH -jedinice. Na pr. timolno modrilo je ispod pH 1,6 ljubičasto-crveno, a iznad pH 3,4 je žuto, te je njegovo područje promjene boje 1,6—3,4 pH , t. j. 1,8 pH -jedinica. Alizarinsko žutilo je kod pH manjeg od 10,4 žuto, a iznad 12,2 crveno, t. j. područje promjene boje je 10,4—12,2 pH i t. d.

U području promjene boje postepeno mijenja indikator boju s promjenom pH tekućine iz kisele u alkalnu boju. Dakle svakoj vrijednosti pH unutar područja promjene boje indikatora odgovara određena boja indikatora, t. j. iz boje indikatora možemo zaključiti na pH ispitivane tekućine. Postoji veliki broj indikatora s najrazličitijim područjima promjene boje, tako da možemo kolorimetrički mjeriti pH od 0,1—14.

Neki postupci kolorimetričkog određivanja pH jednostavniji su od elektrometričkih. Zato se u praksi dosta upotrebljavaju, ako nije potrebna točnost mjerenja veća od 0,1—0,2 pH . Za veću točnost potrebni su naročiti kolorimetri (na pr. H e l l i-

ge—Duboscq-ov kolorimetar, Bjerrum—Arrhenius-ov kolorimetar, Pulfrich-ov fotometar, Langee-ov fotoelektrični kolorimetar i t. d.), te se u tom slučaju rađe upotrebljava potencimetrička metoda.

Jednostavniji su postupci kolorimetričkog određivanja pH s indikatorskim papirom, s indikatorskom rastopinom i Wulff-ov postupak s indikatorskim folijama.

Postupak s indikatorskim papirom je najjednostavniji, ali i najmanje točan, s pogrješkom oko 0,5 pH-jedinica. Indikatorski papir je vrpca filter-papira natopljena rastopinom indikatora i posušena, a od kupljenih su najpoznatiji: Merck-ov universalni indikatorski papir s mjernim područjem od 1 do 10 pH i Kloz-ovi »Lyphan«-papiri s više mjernih područja, koja leže između 0 i 14 pH. Postupak mjerenja: Vrpca indikatorskog papira uroni u ispitivanu tekućinu, ili kod obojenih, mutnih i gustih tekućina kapni jednu kap na indikatorski papir. Nakon $\frac{1}{2}$ min. usporedi nastalu boju mokrog dijela papira s priležećom skalom boje i pročitaj odgovarajući pH.

Indikatorski papir obično služi samo za prvu orijentaciju, u kojem se području kreće pH ispitivane rastopine, iako s »Lyphan«-papirom možemo i dosta točno odrediti pH.

Postupak s indikatorskom rastopinom. Najprije odredi predpokusom pomoću univerzalnog indikatora približnu vrijednost pH ispitivane tekućine (vidi gore). Zatim izaberi 2 indikatora, u čijim područjima promjene boje leži nađena približna vrijednost pH, na pr.:

Indikator	Područje promjene boje (pH)
0.04%-tne alkoholne rastopine	
Kiselo timolno modrilo	1,2 — 2,8
Bromfenolno modrilo	2,8 — 4,6
Bromkrezolno zelenilo	3,8 — 5,4
Metilno crvenilo	4,4 — 6,3
Bromkrezolni purpur	5,1 — 6,7
Bromtimolno modrilo	5,8 — 7,6
Fenolno crvenilo	6,7 — 8,4
Krezolno crvenilo	7,1 — 8,8
Alkalno timolno modrilo	8,0 — 9,6

Ovo je serija njemačkih indikatora, a ima i engleskih i američkih, kod kojih može biti i neke razlike prema ovima. Postupak:

u kušalicu ili malu porculansku zdjelicu stavi 8—10 ccm ispitivane tekućine, dodaj 2—3 kapi rastopine dotičnog indikatora i promješaj. Nastalu boju usporedi sa skalom boja, koja odgovara uzetom indikatoru i pročitaj odgovarajući pH. Ili u pomanjkanju skale boja uzmi tekućine poznatog pH (vidi niže), čiji se pH kreću u granicama pH ispitivane tekućine, obradi ih kao i ovu, te usporedi dobijene boje: isto obojene tekućine imaju i isti pH. Točnost određivanja je oko 0,2 pH. Rezultat određivanja dajemo uz naznaku upotrebljenog indikatora, na primjer »pH = 6,5 uz bromtimolno modriilo«.

✓ Wulff-ov postupak s indikatorskim folijama (listićima) je univerzalniji od gornjih postupaka, jer omogućuje određivanje pH obojenih i jako mutnih tekućina. Indikatorski listići su iz prozirne celuloze, koja sadrži adsorbiran indikator. Stavimo li takav indikatorski listić u ispitivanu tekućinu 1—2 min., uđu u njega najbrže H^+ -ioni, jer su manji od svih iona i molekula tekućine. Radi toga je nakon kratkog vremena pH u listiću i u tekućini isti, dok ostale, na pr. obojene, tvari tekućine radi velikih molekula ne mogu za to vrijeme ući u listić, te ne smetaju određivanje. Indikator u listiću poprimi odgovarajuću boju, koju usporedimo s priležećim skalama boja i pročitamo pH ispitivane tekućine. Točnost određivanja je 0,1—0,2 pH.

✓ Područje mjerenja s Wulff-ovim kolorimetrom je 1,6 do 12,2 pH (8 vrsta listića). Postupak: Najprije odredi pomoću listića s univerzalnim indikatorom približnu vrijednost pH tako, da ga uroniš kroz 1—2 minute u ispitivanu tekućinu i usporediš boju sa odgovarajućom priležećom skalom boja. Zatim uzmi odgovarajući indikatorski listić i postupi na isti način. Ako je ispitivana tekućina jako mutna ili obojena, isperi listić vodom i zatim usporedi boju listića s odgovarajućom priležećom skalom boja. Možeš raditi i bez skale boja pomoću tekućina poznatog pH (vidi niže).

✗ Standard-rastopine. To su rastopine poznatog pH, a najpoznatija je standard-acetat po Michaelis-u: pomiješaj 1000 ccm normalne rastopine CH_3COOH , 50 ccm normalne rastopine $NaOH$ i 350 ccm dest. vode. Ova rastopina ima pH 4,62. Od ostalih standard-rastopina spomenut ćemo zatim:

✗ McIlvaine-ove standard-rastopine: pomiješaj slijedeće količine rastopina limunove kiseline (21,008 g limunove kiseline rastopi u 1 litri vode) i natrijeva fosfata (35,62 g Na_2HPO_4 po Sørensen-u rastopi u 1 litri vode):

ccm Na_2HPO_4	ccm lim. kis.	pH	ccm Na_2HPO_4	ccm lim. kis.	pH
0,40	19,60	2,2	10,72	9,28	5,2
1,24	18,76	2,4	11,15	8,85	5,4
2,18	17,82	2,6	11,60	8,40	5,6
3,17	16,83	2,8	12,09	7,91	5,8
4,11	15,89	3,0	12,63	7,37	6,0
4,94	15,06	3,2	13,22	6,78	6,2
5,70	14,30	3,4	13,85	6,15	6,4
6,44	13,56	3,6	14,55	5,45	6,6
7,10	12,90	3,8	15,45	4,55	6,8
7,71	12,29	4,0	16,47	3,53	7,0
8,28	11,72	4,2	17,39	2,61	7,2
8,82	11,18	4,4	18,17	1,83	7,4
9,35	10,65	4,6	18,73	1,27	7,6
9,86	10,14	4,8	19,15	0,85	7,8
10,30	9,70	5,0	19,45	0,55	8,0

X Smjese borata po Sörensen-Clark-u: pomi-
ješaj slijedeće količine rastopina natrijeva tetraborata ($19,1 \text{ g Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ rastopi u 1 litri vode) i $n/10 \text{ HCl}$, odnosno $n/10 \text{ NaOH}$:

ccm $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	ccm $n/10\text{-HCl}$	pH	ccm $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	ccm $n/10\text{-NaOH}$	pH
52,2	47,8	7,6	87,0	13,0	9,4
53,8	46,2	7,8	74,0	26,0	9,6
55,9	44,1	8,0	65,0	35,0	9,8
58,5	41,5	8,2	59,5	40,5	10,0
62,0	38,0	8,4	56,0	44,0	10,2
67,5	32,5	8,6	53,9	46,1	10,4
75,0	25,0	8,8	52,1	47,9	10,6
85,0	15,0	9,0	51,0	49,0	10,8
96,3	3,7	9,2	50,2	49,8	11,0

X Gornje standard-rastopine nazivlju se još i p u f e r r a s t o p i n e, jer se razređivanjem i dodatkom kiselina, odnosno lužina, njihov pH tek neznatno mijenja, t. j. štite od promjene pH. Dodamo li na pr. 1 litri čiste vode ($\text{pH} = 7$) $1/10$ gramekvivalenta HCl , nastaje $n/10$ rastopina HCl , čiji je $\text{pH} = 1$. Dakle pH se je promijenio za 6 jedinica. Dodamo li međutim isto toliko HCl na pr. 1 litri standard-acetata, promijenit će se pH od 4,6 na 4,1, t. j. samo za 0,5 pH-jedinica. Isto tako razrijedimo li $n/10 \text{ HCl}$ ($\text{pH} = 1$) deseterostrukom količinom vode, mijenja se pH od 1 na 2, t. j. za 1 pH-jedinicu. Istim razrijeđenjem standard-acetata mijenja se pH samo za 0,02 pH-jedinice.

POLAROGRAFSKA ODREĐIVANJA

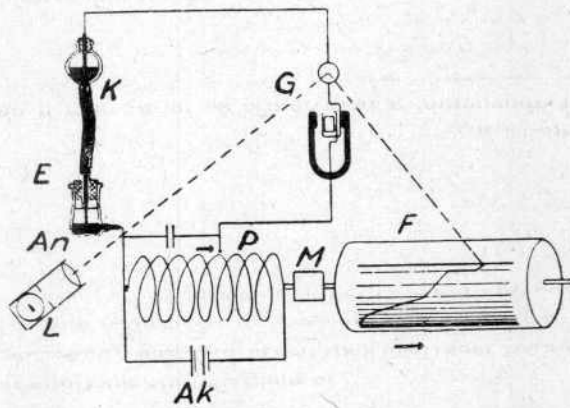
Jedna od najmladih fizikalno-kemijskih metoda je polarografija, pa radi toga još nije ušla u praksu u onoj mjeri kao ostale fizikalno-kemijske metode. Međutim baš u najnovije vrijeme pokazalo se je, da vrlo važna tehnička svojstva kovina i legura ne ovise samo od primjesa, koje su sadržane u relativno velikoj količini (par postotaka), te se mogu lako i brzo odrediti običnim metodama kvantitativne analize, već i od onih, koje se nalaze i u vrlo malim količinama (od par tisućinka postotka). Pogotovo to vrijedi za čiste kovine, koje se mnogo upotrebljavaju u tehnici, a čije su primjese samo u »tragovima«. U tom području kvantitativnog određivanja vrlo malih količina primjesa tehničkih sirovina i produkata igrat će veliku ulogu polarografija kao izrazito mikrokemijska metoda. Zapreka polarografiji kao pogonskoj metodi je danas još i u visokoj nabavnoj cijeni i kompliciranosti potrebne aparature, koja zahtjeva više školovane laborante. Zato je potrebno da se s njome u kratkim potezima upoznamo, a detaljnije se može naći u opširnoj specijalnoj literaturi.

Princip polarografije. Na dvije elektrode (malih dimenzija), koje se nalaze uronjene u rastopini neke soli, ukopčamo preko potencijometra izvor električne struje (na pr. akumulator) i jedan vrlo osjetljivi galvanometar. Povećamo li polagano napetost na elektrodama pomoću potencijometra od 0 volta na više, opazit ćemo na galvanometru, da ne će u početku s povećanjem napetosti teći kroz elektrolitičku ćeliju nikakva (odnosno vrlo mala) struja. Tek kada napetost na elektrodama dostigne izvjesnu vrijednost, počet će naglo teći struja. Uzmemo li soli različitih kovina, primjetit ćemo, da će i potrebna minimalna napetost, da struja uopće teče kroz rastopinu, biti različita. Ta minimalna napetost određena je i karakteristična za svaki kation.

Razlog, da struja ne teče kroz elektrolit i prije postignuća tog minimalnog potencijala, je u polarizaciji elektroda. Naime vanjski izvor električne struje, koji smo ukopčali na elektrode, polarizira ih, t. j. na katodi izluči vrlo male količine kovine i time promijeni njenu površinu: iz dviju istovrsnih elektroda nastale su elektrode dviju različitih kovina, t. j. dva pola jednog galvanskog članka, čija je struja jednaka, ali suprotna struji, koja je izazvala polarizaciju. Ta dakle polarizaciona struja djeluje nasuprot polarizirajućoj struji i one se ukidaju. Tek kada polarizirajuća struja postane postignućem izvjesnog minimalnog potencijala veća od polarizacione struje, nestaje djelovanje polarizacione struje i kroz elektrolit počinje teći struja. Radi toga

se taj minimalni potencijal zove depolarizacioni potencijal.

Određivanjem dakle depolarizacionog potencijala određen je dotični kation *kvantitativno*. Postignućem depolarizacionog potencijala počinje izlučivanje, odnosno redukcija, kationa na katodi (pozitivno nabijen kation neutralizira svoj pozitivni naboj na negativno nabijenoj katodi, a gubitak pozitivnog naboja je redukcija). Radi toga nestaje u okolici katode iona, t. j. nastane neka vrsta vakuuma na ionima. Stoga putuju, difundiraju, ioni iz rastopine prema elektrodi i tako daju električnu struju, koja prolazi kroz rastopinu. Od veličine te difuzije ovisi jakost prolazeće struje. Što je koncentracija iona u rastopini veća, veća je i difuzija, a time i prolazeća struja. Kako struja

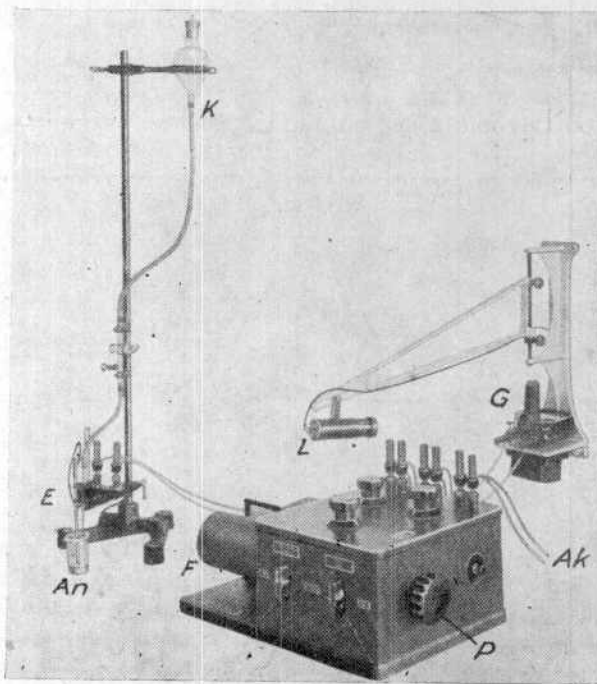


Sl. 77. — Shema polarografa.

nastaje difuzijom iona, naziva se difuzionom strujom i ona je proporcionalna koncentraciji dotičnog iona. Prema tome iz veličine difuzione struje nekog iona možemo ovaj odrediti *kvantitativno*. Dakle kod kvantitativnog određivanja iona mora kroz rastopinu prolaziti samo struja izazvana difuzijom. Međutim na ion djeluje privlačno suprotno nabijena elektroda, t. j. u istom smjeru kao i difuzija, te time povećava difuzionu struju. Da isključimo to privlačno djelovanje elektrode na difundirajući ion, moramo dodati rastopini veliki suvišak nekog drugog iona, koji prima na sebe privlačno djelovanje elektrode. Dodani ion međutim mora imati viši depolarizacioni potencijal od onog, kojeg određujemo, da mu ne smeta. U obzir dolaze soli kalija, natrija, litija, kalcija, magnezija, amonija i t. d. Njihove

rastopine nazivljemo »osnovnim rastopinama« i dodajemo ih prije mjerenja ispitivanoj rastopini.

Polarograf. Određivanje depolarizacionog potencijala i difuzione struje nazvao je Heyrovsky polarografijom, a za to potreban aparat polarografom. Na sl. 77. je šematski prikazan polarograf. Iz akumulatora *Ak* ide struja preko valjkastog potenciometra *P* i zrcalnog galvanometra *G* u ćeliju za elektrolizu *E*, u kojoj se nalazi ispitivana rastopina. Ćelija za elektrolizu sastoji se iz posudice za elektrolizu obično u obliku sličnom maloj erlenmajerici (sl. 83a), u kojoj se na dnu nalazi sloj žive kao anoda *An*. Kao katoda *K* služi kapajuća živa, koja kroz vrlo usku cijev (kapilaru) ravnomjerno kapa u sitnim kapljicama kroz elektrolit. Zrcalni galvanometar *G* ima mjesto ka-

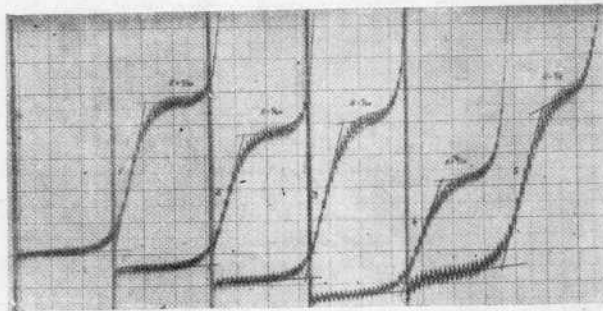


Sl. 78. — Polarograf (Leybold).

zaljke malo zrcalo, na koje pada zraka svjetlosti galvanometarske sijalice *L*. Ako kroz galvanometar prolazi struja, okreće se zrcalo galvanometra, a time putuje i zraka svjetlosti, pa iz veličine njenog otklona zaključujemo na jakost struje. Zraka

svjetlosti sa zrcala galvanometra pada kroz otvor bubnja F na osjetljivi fotografski papir i na njemu crta svoj pomak. Potenciometar P i registrirajući bubanj F ravnomjerno se okreću pomoću elektromotora M . Na taj način, kako god okretanjem potenciometra P raste potencijal na elektrodi K , tako se u isto vrijeme okreće i bubanj s fotografskim papirom F , te se na njemu crta pomoću zrake svjetlosti u vodoravnom smjeru jakost struje, a u smjeru okretanja bubnja rastući potencijal. Kao rezultat toga dobijamo krivulju jakosti struje u odnosu na potencijal, t. j. polarografsku krivulju ili polarogram. U polarograf je još ugrađen i jedan otpornik, kojim mijenjamo osjetljivost zrcalnog galvanometra (od 1/1 do 1/10.000). Na taj način možemo polarografirati rastopine vrlo različitih koncentracija, jer pomoću tog otpornika uzmemo takvu osjetljivost galvanometra, da zraka svjetlosti i kod velikih koncentracija, t. j. velike difuzione struje, ostane u granicama otklona širine registrirajućeg bubnja.

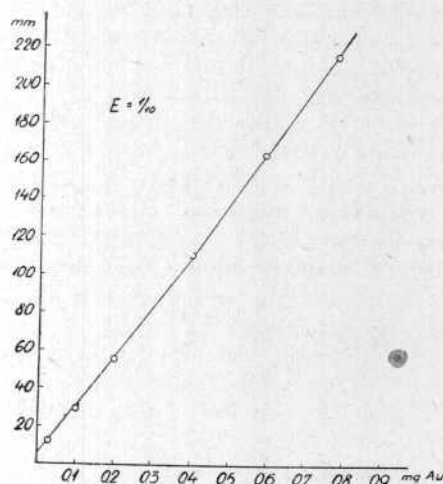
Na gornjem principu sagrađeni su najrazličitiji modeli polarografa (od Leybold-a, Nejedlý-a, Geissler-a, Sargent-a i t. d.), od kojih je na sl. 78. prikazan Leybold-ov model 38, zgodan za rad u pogonskim laboratorijima. Oznake na njemu odgovaraju onima naprijed opisanim na šematskoj slici 77. Još je jednostavniji mikropolarograf od Heyrovskog, sagrađen za pogonske analize, jer se u maloj kutiji polarografa nalaze ugrađeni svi potrebni dijelovi. Na taj način možemo mikropolarograf po volji lako prenašati i vrlo brzo staviti u pogon.



Sl. 79. — Polarogram (određivanje zlata).

Polarografska krivulja. Jedan polarogram (određivanje zlata) prikazan je na sl. 79. Vidimo, da polarografska krivulja ide najprije skoro vodoravno, zatim se postignućem depolarizacionog potencijala naglo diže i ponovno postaje

skoro vodoravna. Polarografska krivulja ima dakle oblik stepenice, čija je visina proporcionalna koncentraciji. Hoćemo li odrediti koncentraciju polarografiranog iona, moramo izmjeriti visinu stepenice, i to najjednostavnije, kako je to prikazano na slici. Kroz sredinu zubaca donjeg i gornjeg vodoravnog dijela stepenice položimo s krivuljom paralelne pravce, a isto tako i kroz okomiti dio stepenice. Sjecišta tih triju pravaca određuju visinu stepenice, koju izmjerimo u milimetrima. Dobijenoj visini stepenice odgovarajuću koncentraciju pročitamo iz baždarnog dijagrama (sl. 80.). Njega dobijemo pola-



Sl. 80. — Baždarni dijagram za čitanje polarograma.

rografiranjem rastopina poznatih koncentracija, ako koncentracije unesemo u koordinatni sistem kao apscisu, a njima odgovarajuće visine stepenica, preračunate na istu osjetljivost galvanometra (E), kao ordinatu. Kod budućeg određivanja nepoznate koncentracije moramo uvijek izmjerenu visinu stepenice preračunati na istu osjetljivost, kakvom je konstruiran i baždarni dijagram. Radi toga iza svakog polarografiranja zabilježimo pokraj polarografske krivulje osjetljivost, s kojom je snimana (na pr. $E = 1/5$ ili $E = 1/20$ i t. d.), a isto tako i na baždarnom dijagramu označimo, za koju osjetljivost vrijedi.

Difuziona struja, odnosno visina polarografske stepenice, proporcionalna je koncentraciji iona, koji određujemo. Ona dakle ne ovisi od apsolutne količine iona. Kako je koncentracija neke tvari njena količina u određenom volumenu rastopine, to mora

biti kod polarografiranja poznat i određen volumen ispitivane rastopine.

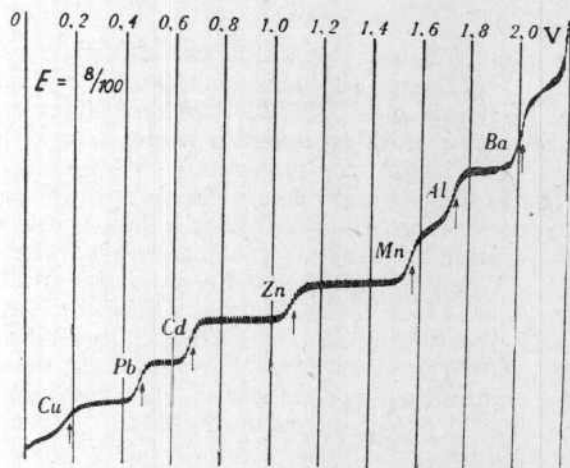
Najvažnija je primjena polarografije u kvantitativnoj analizi, t. j. mjerenje veličine difuzione struje, odnosno visine polarografske stepenice. Veličina difuzione struje ovisi — osim od koncentracije — i od temperature rastopine, koju polarografiramo ($1-2^{\circ}\text{C}$ razlike temperature praktički ne smeta), kao i od brzine kapanja i veličine kapi živine katode, te konačno od udaljenosti galvanometra od registrirajućeg bubnja. Hoćemo li dakle, da visina stepenice polarografske krivulje ovisi samo od koncentracije ispitivane tvari, moraju biti svi ostali utjecaji stalni, naime i kod određivanja i kod baždarenja isti. Radi toga se polarografska metoda i upotrebljava isključivo za serijska ispitivanja, kakva u glavnom i dolaze u pogonskim laboratorijima.

Kod pojedinačnih polarografskih određivanja zgodna je za izračunavanje rezultata slijedeća metoda baždarnog dodatka, kod koje nije potreban baždarni diagram. Polarografiranoj rastopini, koja se nalazi u maloj odmjernoj tikvici (25–50 ccm), dodaj »osnovne rastopine« i nadopuni do marke. Zatim od toga otpipetiraj određeni volumen u dvije posudice za polarografiranje i jednoj dodaj određeni volumen rastopine ispitivane tvari poznate koncentracije, a drugoj isti volumen destilirane vode. U jednoj dakle posudici imamo samo ispitivanu tvar, a u drugoj tu tvar i poznatu dodanu količinu te tvari. Sada polarografiraj obje rastopine. Dobijamo dvije polarografske krivulje, od kojih jedna ima stepenicu nepoznate koncentracije h_x , a druga nepoznate i dodane poznate koncentracije h . Od visine stepenice h odbijemo visinu stepenice h_x i dobijemo $h-h_x$. Iz ove dvije vrijednosti h i $h-h_x$ izračunamo traženu količinu tvari (a) u otpipetiranom volumenu iz dodane poznate količine tvari (b) prema formuli:

$$a = \frac{b \times h_x}{h - h_x}.$$

Na pr. neka je visina stepenice nepoznate koncentracije 20 mm, a one poznate i nepoznate 25 mm, onda je visina stepenice poznate koncentracije $25 - 20 = 5$ mm. Ako smo dodali na pr. 0,001 g tvari u drugu posudicu, onda je tražena količina tvari: $0,001 \times 20/5 = 0,004$ g. Dakle u otpipetiranom volumenu imamo 0,004 g ispitivane tvari.

Glavna prednost polarografije pred ostalim metodama kvantitativne kemijske analize je u mogućnosti određivanja više tvari iz jedne te iste rastopine u isto vrijeme na istom polarogramu. Ako su naime u rastopini prisutna dva ili više iona, čiji su depolarizacioni potencijali dovoljno razmaknuti (oko 0,3 V), onda ćemo postignućem najmanjeg depolarizacionog potencijala dotičnog iona dobiti njegovu polarografsku stepenicu. Kako napetost raste, postignut će se i depolarizacioni potencijal drugog iona, koji će također dati svoju stepenicu. Ako je prisutan i treći ion s još višim depolarizacionim potencijalom, doći će do stvaranja i njegove stepenice i t. d. Dakle kod polarografiranja ćemo dobiti polarogram s više stepenica, čije visine određuju koncentracije dotičnih iona (sl. 81.). Praktički međutim ne mo-



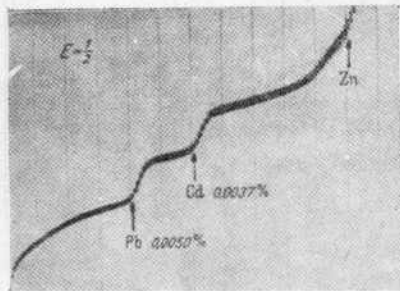
Sl. 81. — Polarogram s više polarografskih stepenica.

žemo iz smjese dvaju i više iona odrediti ione s višim depolarizacionim potencijalom, ako je koncentracija iona najnižeg depolarizacionog potencijala suviše velika prema onim višeg potencijala. U tom naime slučaju zauzme već prva stepenica svu visinu polarograma. U obrnutom slučaju, ako nas interesiraju ioni nižih depolarizacionih potencijala u prisutnosti velike količine iona viših potencijala, moguće je polarografiranje. To i jeste najvažniji slučaj za polarografska određivanja, jer omogućuje brzo određivanje vrlo malih količina nekih primjesa u tvarima višeg depolarizacionog potencijala. Na pr. na sl. 82. imamo polarogram dobijen polarografiranjem rastopine čistog cinka. Do-

biju se izrazite stepenice olova i kadmija prije nego što počne stepenica cinka.

Za praksu nezgodna strana polarografskih određivanja je u tome, što se u većini slučajeva mora iz rastopine prije polarografiranja ukloniti kisik. Kisik naime i sam daje dvije polarografske stepenice, a ove bi smetale ostalim stepenicama. Uklanjanje ga provođenjem vodika, dušika ili CO_2 kroz rastopinu prije polarografiranja. U tu svrhu su i polarografske posudice tako napravljene, da imaju sa strane do dna posudice cijev za dovod plina (sl. 83.).

Od mnogobrojnih polarografskih posudica prikazane su na sl. 83. one, koje se u praksi najviše upotrebljavaju. Posudica *a* je najobičniji oblik, dok se posudica *b* upotrebljava u slučaju polarografiranja manjih količina rastopine (1 ccm i manje). Za serijska ispitivanja naročito je zgodna po-

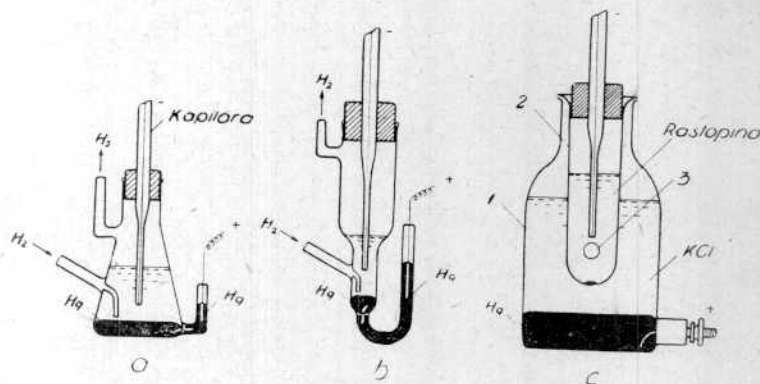


Sl. 82. — Polarogram rastopine čistog cinka: tragovi Pb i Cd.

sudica *c*, koja se sastoji iz dviju posudica. U posudici 1 nalazi se na dnu živa, a iznad ove konc. rastopina KCl. Posudica 2, u kojoj se nalazi polarografirana rastopina, ima u donjem dijelu porculanski filter, koji propušta struju, a ne dozvoljava miješanje obih rastopina. Na taj način nije potrebno kod serijskih određivanja kod svakog polarografiranja uzeti novu živu za anodu, već se samo mijenjaju polarografirane rastopine s posudicom 2.

Veličina depolarizacionog potencijala iona zavisi i od reakcije rastopine (neutralna, kisela ili lužnata), kao i od toga, da li sadrži neke spojeve, koji daju s dotičnim ionom kompleksne ione. To je i razumljivo, jer se kompleksnim vezanjem nekog iona stvara novi kompleksni ion, koji će sigurno trebati više električne energije za svoje izbijanje na elektrodi, t. j. imat će viši depolarizacioni potencijal od slobodnog iona. Ako depolarizacione potencijale, i to one, koji odgovaraju polovini visine ste-

penice (t. zv. polustepenični ili poluvalni potencijal) najvažnijih kationa postavimo jedan do drugoga po rastućem potencijalu, dobijamo neku vrstu »polarografskog spektra« (sl. 84.). Iz njega vidimo, da je moguće kompleksnim vezanjem mnoge depolarizacione potencijale razmaknuti i na taj način polarografski odrediti jedan uz drugi i one ione, čiji poluvalni potencijali padaju u običnim rastopinama zajedno ili su tako blizu (manje od 0,2 V), da stepenice nisu odijeljene. No ne samo to, već možemo neke ione tako jako kompleksno vezati, da uopće nemaju depolarizacionog potencijala i polarografske stepenice u mogućem mjernom području, kao na pr. Al u rastopini NaOH ili KOH, te Cu, Zn i Fe u cijanidnim rastopinama i t. d. Takvi kompleksno vezani ioni ne smetaju kod polarografiranja drugim ionima, te nije potrebno njihovo pret-

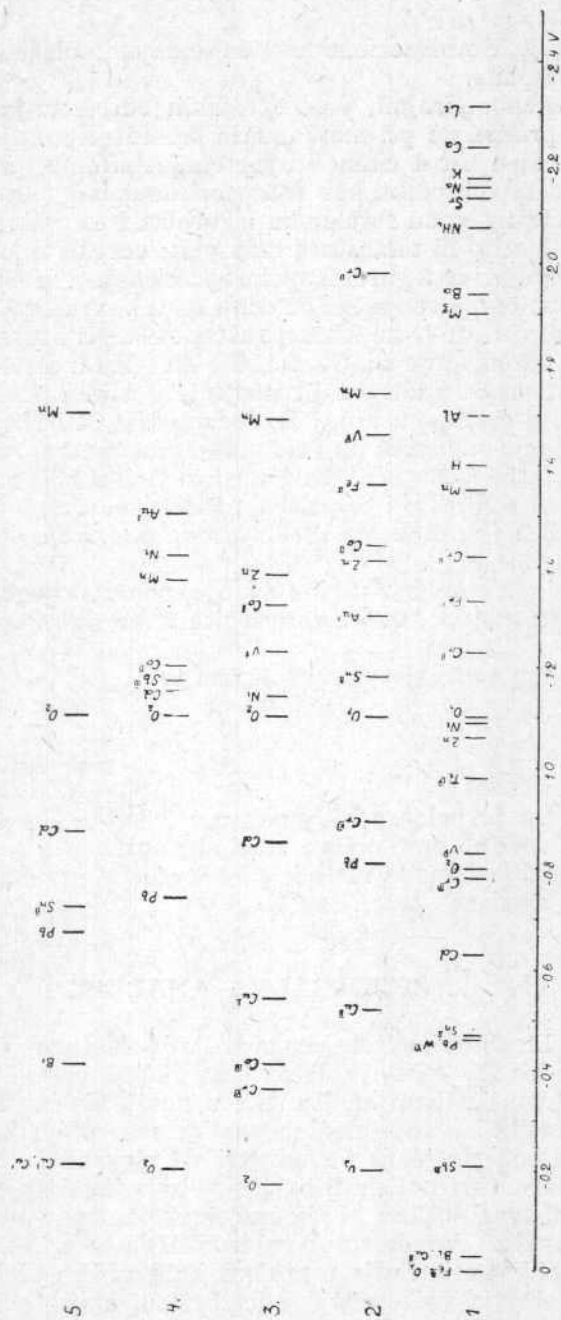


Sl. 83. — Polarografske posudice.

hodno odjeljivanje. Tako možemo na pr. u cijanidnoj rastopini bakra odrediti Cd, Ni, Co i Mn, i ako bi bez prisutnosti KCN najprije dao Cu svoju stepenicu i onemogućio određivanje.

Da dobijemo što bolje izražene polarografske krivulje, dodajemo polarografiranoj rastopini neke koloidne tvari: želatine, celulozne tvari (Colloresin FS i Tylose S) i t. d. O djelovanju tih t. zv. stabilizacionih koloida su podijeljena mišljenja, no najvjerojatnije je slijedeće tumačenje. Kapljica žive djeluje na difundirajući ion i adsorpcionim silama, t. j. povećava difuzionu struju i stvara na stepenici t. zv. »maksimum«. Ako je u rastopini prisutan koloid, adsorbirat će se on na kapljici i na taj način ukloniti njeno adsorpciono djelovanje na ispitivani ion. Osim toga dodatkom koloidnih tvari postaje polarografirana rastopina i viskozija (gušća), te je kapanje živine katode rav-

1. neutralna ili kisele rastopine
2. alkalna rastopina
3. amonijakalna rastopina
4. cijanidna rastopina
5. tartaralna ili citratna rastopina



Sl. 84. — Polarografski spektar.

nomjernije. Stabilizacione koloide dodajemo obično već »osnovnoj rastopini«.

Od mnogobrojnih polarografskih određivanja ušla su zasa da u praksu na pr. metalurških laboratorija slijedeća: Određivanje Pb i Cd u cinku i njegovim legurama, pri čemu služi sama rastopina cinka kao osnovna rastopina; određivanje Bi i Pb u bakru i cinku i njihovim legurama i to polarografitanjem u solno kiseloj ili tartratnoj rastopini; određivanje Zn u aluminiju i njegovim legurama polarografitanjem u amonijakalnoj rastopini; određivanje Bi, Pb, Zn i Ni u bakru i to Pb i Bi polarografitanjem u solno kiseloj rastopini, a Ni i Zn u prisutnosti KCNS; određivanje Bi, Cu, Ni, Co, Zn i Mn u olovu i to polarografitanjem Bi u citratnoj rastopini, a ostalih primjesa u amonijakalnoj rastopini, kojoj je dodano NH_4Cl i Na_2SO_3 , dok za rastavljanje stepenica Zn i Co polarografitamo u rastopini, koja sadrži NaOH i Na_2SO_4 . Kod analize čelika bilo bi od interesa određivanje Ni i Co i to polarografitanjem u rastopini, koja sadrži NH_4Cl (po Maassen-u), ili u rastopini, koja sadrži piridina (po Lingane-u).

Što se tiče točnosti određivanja, odnosno pogrješaka, polarografske metode, možemo općenito reći:

maksimalni sadržaj polarografitane tvari	0,1	%	±	3 %
„ „ „ „	0,01	%	±	5 %
„ „ „ „	0,001	%	±	10 %
„ „ „ „	0,0001	%	±	20 %

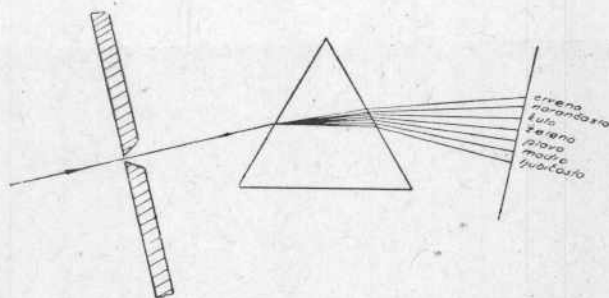
Kod sadržaja polarografitane tvari iznad 1% granice su pogrješke veće od onih obične kemijske analize, te je prema tome polarografija izrazita metoda za određivanje malih količina sastojaka spitivane tvari.

SPEKTRALNA ANALIZA.

Spektralna analiza poznata je već dugo (Bunsen i Kirchhoff, 1859.), ali je kao fizikalno-kemijska metoda ušla u kvantitativnu analizu tek u novije doba. Kao izrazito brza metoda služi spektralna analiza sve više u kemijskim laboratorijima metalurških industrija i sigurno je, da će u tom pravcu sve više potisnuti ostale metode kemijske analize. Velika nabavna cijena i kompliciranost aparature za spektralnu analizu dosada su glavni uzroci, da ta vrlo važna metoda nije u tolikoj mjeri ušla u praksu, koliko bi se očekivalo. Kako praksa stavlja veće zahtjeve na brzinu, a uz to i na točnost

kvantitativnih određivanja, sigurno je, da će se i spektralna analiza s vremenom sve više upotrebljavati. Ovdje ćemo samo ukratko opisati princip spektralne analize, a za opširnije podatke upućujemo na specijalnu literaturu.

Princip. Bacimo li zraku sunčanog svjetla (sl. 85.) kroz usku pukotinu na staklenu prizmu, zraka će promijeniti svoj smjer, prelomit će se i na bijelom zaslonu iza prizme dobit ćemo rastegnutu sliku pukotine u duginim bojama, t. zv. **spektr** (Newton, 1666.). Jasno razabiremo sedam boja: crvenu, narančastu, žutu, zelenu, plavu, modru i ljubičastu. Boje postepeno prelaze jedna u drugu, te je to **neprekidani** ili **kontinuiran** spektr. Najmanje se lomi crvena svjetlost, a najviše ljubičasta. Ako mjesto staklene uzmemo kremenu

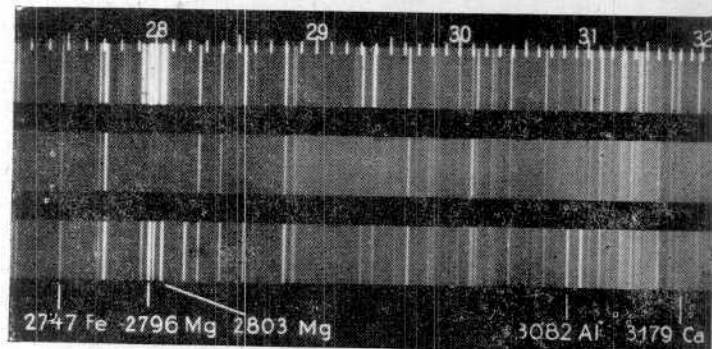


Sl. 85. — Lom zrake svjetla u prizmi.

(kvarcnu) prizmu, a mjesto bijelog zaslona specijalnu spektralnu fotografsku ploču, dobit ćemo na njoj, iza razvijanja, sliku spektra, koji će ići još dalje u ljubičastom i crvenom području, nego što možemo okom primjetiti. Područje ispred crvenog dijela spektra nazivlje se **ultracrveno**, a ono iza ljubičastog **ultraljubičasto**.

Iz gornjega vidimo, da je bijelo sunčano svjetlo smjesa razno obojenih svjetlosti, **spektralnih boja**, koje možemo pomoću prizme rastaviti jednu od druge. Razlika u boji dolazi radi toga, što svaka od njih ima drugu **duljinu vala**. Duljine valova svjetlosti mjerimo u milimikronima ($m\mu$) ili u Angström-ovim jedinicama (A): $1 m\mu = 1/1,000.000 \text{ mm} = 10^{-6} \text{ mm}$, $1 \text{ A} = 1/10 m\mu = 1/10,000.000 \text{ mm} = 10^{-7} \text{ mm}$. Vidljivi dio spektra, t. j. onaj od crvenog do ljubičastog, leži između 780 do 360 $m\mu$ ili 7800 do 3600 A. Dakle što je duljina vala svjetlosti manja, to je spektralna boja više pomaknuta prema ljubičastom dijelu spektra. Prema tome možemo pomoću prizme rastaviti svjetlosti raznih duljina valova jedne od drugih,

t. j. svaka od njih ima u spektru mjesto određeno svojom duljinom vala. Ako dakle mjesto bijele svjetlosti uzmemo crvenu, nećemo dobiti gornji kontinuirani spektar, već će se crvena zraka u prizmi samo prelomiti i dati usku crvenu sliku pukotine na onom mjestu, koje joj u spektru pripada obzirom na njenu duljinu vala. Uzmemo li smjesu na pr. crvene, žute i modre svjetlosti, dobit ćemo na mjestu spektra tri uske slike pukotine: crvenu, žutu i modru. I to crvena slika će biti u odgovarajućem crvenom, žuta u žutom, a modra u modrom dijelu spektra. Dobijene spektralne boje su dakle udaljene jedna od druge i rastavljene tavnim prostorom, tako da je taj spektar isprekidan svijetlim linijama (slike pukotine), pa se nazivlje isprekidan ili diskontinuiran ili linijski spektar. Diskontinuiran spektar dobit ćemo dakle, ako je ispiti-



Sl. 86. — Linijski spektar.

vano svjetlo sastavljeno iz različitih duljina valova. Što su različite duljine valova veće, biti će i spektralne linije međusobno udaljenije.

Svako usijano kruto i tekuće tijelo zrači svjetlost, koja daje kontinuirani spektar (na pr. usijana platinska žica, usijana rastaljena kovina, plamen plinske svjetiljke, t. j. usijani dijelci ugljika itd.). Pretvorimo li međutim kruto ili tekuće tijelo kod još više temperature u usijane pare, dobit ćemo diskontinuirani spektar. Ako na pr. u bezbojni plamen plamenika stavimo na vršku platinske žice malo, bilo koje natrijeve soli, obojadisat će se plamen intenzivno žuto, a ta žuta svjetlost dat će u spektru samo dvije uske žute linije. Uzmemo li sol kalija, dobit ćemo dvije crvene i jednu ljubičastu liniju. Sol kalcija dat će cijeli niz linija od crvenog do modrog dijela spektra i t. d. Općenito

svaki elemenat daje svoj karakteristični linijski spektar, koji je sastavljen iz spektralnih linija točno određene duljine vala i koje su svojstvene samo tom elementu. Smjesa elemenata daje diskontinuirani spektar, koji pokazuje sve spektralne linije svakog pojedinog elementa, koji se u smjesi nalazi. Nađemo li dakle u nekom spektru spektralne linije one duljine valova, koje odgovaraju nekom elementu, odredili smo taj elemenat kvalitativno. Na taj način nam spektar može poslužiti u kemijskoj analizi i tu vrstu analize nazivljemo spektralnom analizom. Na sl. 86. prikazana su tri linijska spektra: srednji spektar je od čistog elektrolitičkog bakra, a donji od legure bakra s aluminijem (5% Al). U spektru legure vidimo uz linije osnovne kovine (Cu) jasno izražene linije legirane kovine (Al) i nečistoća (Mg, Fe i Ca). Čak u spektru čistog bakra još dobro opažamo linije magnezija i željeza, i ako je njihov sadržaj svega 0,0001% Mg i 0,002% Fe. Radi tako velike osjetljivosti određivanja upotrebljava se spektralna analiza (isto kao i polarografija) u glavnom za određivanje malih količina i tragova pojedinih elemenata.

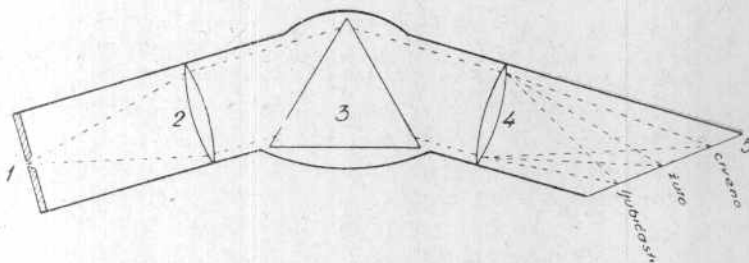
Pogledamo li dobro oba spektra, vidimo, da su linije magnezija i željeza u spektru legure svijetlije od onih u čistom bakru. Sadržaj Mg i Fe u leguri je 0,08% Mg i 0,003% Fe, dok je onaj u čistom bakru 0,0001% Mg i 0,002% Fe. Dakle intenzitet svijetla pojedinih spektralnih linija ovisi od koncentracije elementa kome dotična spektralna linija pripada, pa mjerenjem intenziteta svijetla spektralnih linija možemo odrediti dotični elemenat kvantitativno. Za praksu je važna baš ta kvantitativna spektralna analiza, te ćemo se niže ukratko upoznati s njezinim metodama.

Spektralni aparati. Za dobijanje spektra služe spektralni aparati. Ako je spektralni aparat konstruiran tako, da se spektar može motriti samo okom, nazivlje se spektroskop. Spektralni aparat, kod kojeg se može spektar i fotografirati, nazivlje se spektrograf. Ima i kombiniranih spektralnih aparata, koji omogućuju i motrenje spektra okom i fotografiranje. Za točna kvantitativna određivanja dolaze u obzir isključivo spektrografi. Na sl. 87. šematski je prikazan spektralni aparat. Snop zraka ispitivanog svijetla ulazi u spektrograf kroz pukotinu 1, koja se nalazi u žarištu (fokusu) sabirne leće 2, t. zv. kolimatora. Kolimator baca paralelni snop svijetla na prizmu 3, gdje se svijetlo lomi i pada na sabirnu leću objektivu 4. U žarištu objektiva nalazi se fotografska ploča 5, na koju baca objektiv sliku nastalog spektra. Nakon razvijanja, fiksiranja i pranja fotografske ploče nalazimo na njoj sliku spektra

ispitivanog svijetla. Kod spektroskopa nalazi se na mjestu fotografske ploče okular.

Prizma spektralnog aparata je ili iz stakla ili iz kremenata (kvarca). Staklenu prizmu imaju aparati, koji daju vidljivi spektar (7.800 do 3.600 Å). Međutim baš najkarakterističnije linije spektra mnogih elemenata nalaze se u nevidljivom ultraljubičastom dijelu spektra. Kako staklo absorbira ultraljubičaste zrake, moramo uzeti prizmu iz kremenata, koja ih propušta. Takvi kremeniti spektrografi upotrebljavaju se za spektralno područje od 2000 do 4500 Å. Naravno da su u kremenom spektrografu i sve leće iz kremenata.

Uz spektralni aparat potreban je za dobivanje spektara i uređaj za zračenje svijetla ispitivane tvari. Malo je elemenata za čije je zračenje spektra dovoljna temperatura običnog plinskog plamenika. To su alkalijski i zemnoalkalijski elementi (K, Na, Ca, Sr, Ba i t. d.). No i oni daju bolji spektar



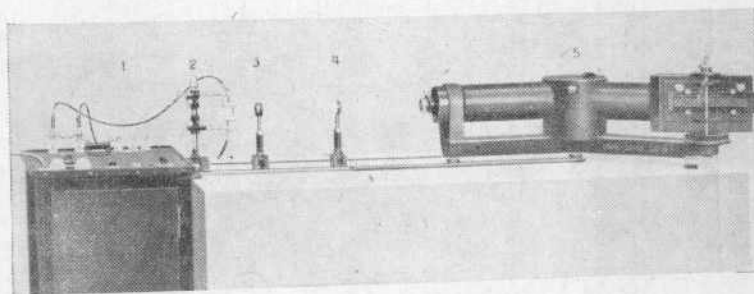
Sl. 87. — Shema spektralnog aparata.

upotrebom plamena smjese acetilena i kisika, čija je temperatura oko 3000°C. Kod te temperature uz gornje elemente daju spektar i Cu, Mn, Cr i dr. No tvar, koju ispitujemo, mora biti u tom slučaju u rastopini. Vidimo dakle, da je za zračenje spektra nekog elementa potrebna vrlo visoka temperatura. Izvor najviše temperature imamo u električnom luku i električnim iskrama, koje daju temperaturu i do 7000°C. Zato se u spektralnoj analizi upotrebljavaju za zračenje spektra najviše električni luk i električna iskra.

Električni luk nastaje, ako dvije elektrode iz ugljena ili kovine međusobno dotaknemo i zatim polagano nešto odmaknemo. Između elektroda pojavi se vrlo jaka svjetlost električnog luka. Ako dakle kao elektrode upotrebimo ispitivanu kovinu, ili ako u udubljenje jednog od ugljena stavimo ispitivanu

tvar, nalazi se u plamenu električnog luka i para te kovine, odn. tvari, koja na vrlo visokoj temperaturi luka zrači svoj karakteristični spektar. Ako je ispitivana kovina legura, odn. ako ispitivana tvar sadrži više elemenata, nalaze se u plamenu luka pare svih elemenata, t. j. zračeni spektar ima spektralne linije svih elemenata legure, odn. ispitivane tvari. Da se uklone neke mane običnog kontinuiranog električnog luka, upotrebljava se danas u spektralnoj analizi periodični električni luk (njem. Abreissbogen), koji se automatski neprekidno gasi i pali (4—10 puta u sekundi).

Električna iskra nastaje između dvije kovinske elektrode pod vrlo visokim električnim naponom od 10.000 do 50.000 V. Taj visoki električni napon dobijamo pretvaranjem (transformiranjem) struje niske napetosti (220 V izmjenične struje) u posebnom transformatoru. Razmak elektroda je 2—3 mm. Električna iskra se najviše upotrebljava u spektralnoj analizi kovina.



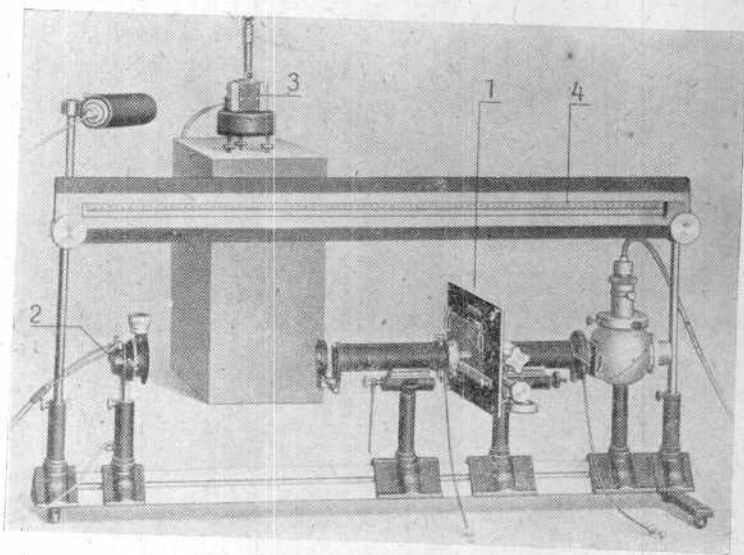
Sl. 88. — Uređaj za spektralnu analizu (Zeiss).

Na sl. 88. je prikazan uređaj za spektralnu analizu od Zeissa. U proizvođaču električne iskre 1 transformira se električna struja u struju visoke napetosti, koja ide u stativ 2, na kome su učvršćene dvije elektrode iz ugljena ili iz ispitivane kovine. Svjetlost nastale električne iskre ili luka ide kroz kremene kondenzore 3 i 4 u spektrograf »Qu 24« 5, gdje se pomoću kremene prizme rastavi u spektar i ovaj fotografira na spektralnoj ploči. U isto vrijeme se fotografira iznad spektra i skala baždarena u duljinama valova, koja omogućuje lako nalazjenje potrebnih spektralnih linija.

Osim Zeiss-ovog kremenog spektrografa »Qu 24« upotrebljavaju se u praksi spektrografi od Fuess-a, Hilger-a (autokolimacioni spektrograf po sistemu Littrow), Bausch &

Lomb-a, kao i Fuess-ov spektralni aparat za direktno vizuelno mjerenje s fotometrom u vidljivom dijelu spektra i t. d.

Fotometriiranje spektralnih linija. Za kvantitativno određivanje moramo odrediti intenzitet svijetla određene spektralne linije. Što je linija svijetlija, to je njeno zacrnenje na fotografskoj ploči jače. Dakle iz jakosti zacrnenja spektralne linije na fotografskoj ploči možemo zaključiti na količinu traženog elementa u ispitivanoj tvari. Zacrnjenje mjerimo fotometriranjem (vidi str. 186.), t. j. odredimo, koju količinu svijetla apsorbira, odnosno propušta, fotometriрана spektralna linija. Za tu svrhu postoje posebni fotometri za spektralne linije (Zeiss, Bausch & Lomb i t. d.), od kojih je na sl. 89. prikazan



Sl. 89. — Fotometar za fotometriiranje spektralnih linija (Zeiss).

Zeiss-ov. Na stativ 1 postavimo ispred električne svjetiljke fotografsku ploču s ispitivanim spektrom, tako da na otvor fotoelementa 2 projiciramo samo jednu od ispitivanih spektralnih linija. Već prema zacrnenju linije past će na fotoelement više ili manje svijetla, koje će proizvesti odgovarajuću fotostruju. Ova ide u zrcalni galvanometar 3 i otklanja zrcalo galvanometra. Time se otklanja i sa zrcala projicirana zraka svjetlosti, čiji otklon čitamo na skali 4. Prema tome, što je zacrnenje spektralne linije jače, past će manje svijetla na fotoelement, a time će biti fotostruja i otklon galvanometra manji i obratno.

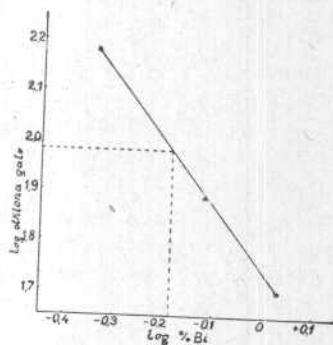
Postupci mjerenja. Intenzitet svijetla neke spektralne linije proporcionalan je koncentraciji elementa, koji zrači tu liniju. Kako je zacrtnjenje linije na fotografskoj ploči proporcionalno intenzitetu svijetla, to je zacrtnjenje proporcionalno koncentraciji i to se zacrtnjenje linearno mijenja s logaritmom koncentracije. T. j. unesemo li u koordinatni sistem kao apscisu logaritam koncentracije, a kao ordinatu zacrtnjenje, odnosno logaritam otklona galvanometra, dobijemo kao baždarnu krivulju pravac. Da izbjegnemo logaritmička preračunavanja, možemo uzeti mjesto običnog dvostruko logaritmički papir, na kojem čitamo direktno otklone galvanometra i koncentracije. Ili možemo uzeti običan milimetarski papir i logaritmičko računalo (Rechenschieber), te pomoću logaritmičke skale računala konstruirati baždarni pravac, a iz njega pročitati traženu koncentraciju (vidi niže). Količinu traženog elementa dobijamo dakle iz odgovarajućeg baždarnog dijagrama. Postoji više postupaka mjerenja i sastavljanja baždarnog dijagrama, koji svi idu za tim, da se sve moguće nejednakosti i nepravilnosti kod mjerenja što više isključe. U praksi se upotrebljavaju slijedeća dva postupka.

Postupak mjerenja triju linija po Scheibe-Schnettler-u (njem. Dreilinienvorfahren). U svakom spektru legure možemo naći ispitivanoj spektralnoj liniji legiranog elementa jednako zacrtnjenu jednu susjednu liniju osnovne kovine. Takve dvije spektralne linije istog zacrtnjenja nazivlju se homologni par linija. Na pr. u olovnoj leguri s 0,46% Bi je Bi-liniji 3025 homologna Pb-linija 3240; dok je kod 1,06% Bi istoj Bi-liniji 3025 homologna Pb-linija 3221. Nađemo li dakle na pr. u spektru neke olovne legure, da je Bi-linija 3025 jednako zacrtnjena kao i Pb-linija 3221, znamo, da je sadržaj Bi u leguri 1,06%. Isto tako, ako je Bi-linija 3025 neke druge olovne legure istog zacrtnjenja kao i Pb-linija 3240, onda je sadržaj Bi u leguri 0,46%. Ako smo konačno u nekoj trećoj olovnoj leguri našli, da zacrtnjenje Bi-linije 3025 leži između zacrtnjenja Pb-linija 3240 i 3221, onda sadržaj Bi u leguri leži između 0,46 i 1,06%. Dakle zacrtnjenja Pb-linije 3240 i Pb-linije 3221 služe kao fiksne točke, koje odgovaraju zacrtnjenjima Bi-linije 3025 kod 0,46% i 1,06% Bi. Između tih dviju fiksnih točaka mora ležati svako zacrtnjenje Bi-linije 3025, ako ispitivana legura sadrži od 0,46% do 1,06% Bi. Prema tome je postupak slijedeći. Najprije fotografiramo spektar ispitivane olovne legure, koja sadrži 0,46 do 1,06% Bi. Zatim odredimo fotometriranjem zacrtnjenja, odnosno otklone galvanometra, od Pb-linija 3221 i 3240 kao i od Bi-linije 3025. Neka su ovi na pr.: za Pb-liniju 3240 153 mm, za Pb-liniju

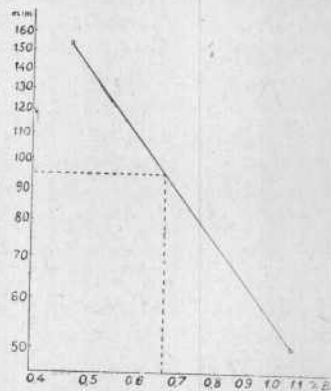
3221 50 mm i za Bi-liniju 3025 95 mm. U tablici imamo izračunate odgovarajuće logaritme otklona galvanometra i koncentracija.

% Bi		Otklon galvanometra	
	log		log
0,46	-0,34	153	2,18
1,06	0,03	50	1,70
?	?	95	1,98

Dobijene vrijednosti unesemo u koordinatni sistem i to ili u običan kao logaritme (sl. 90.), ili u dvostruko logaritmički kao direktne vrijednosti (sl. 91.). Dobijamo odgovarajući baždarni pravac. Iz njega vidimo (sl. 90.), da logaritm 1,98 otklona galvanometra ispitivane Bi-linije 3025 odgovara logaritam koncentracije $-0,19 = 0,81 - 1$, t. j. sadržaj Bi je 0,65%. Ili u diagramu s logaritmičkom skalom (sl. 91.) odgovara otklonu galvanometra od 95 mm također sadržaj bismuta 0,65%.



Sl. 90. — Baždarni dijagram za Bi u običnom koordinatnom sistemu.



Sl. 91. — Baždarni dijagram za Bi u dvostruko logaritmičkom koordinatnom sistemu.

Kako homologne i ispitivanu spektralnu liniju određujemo u istoj probi i u isto vrijeme, kao i na istoj fotografskoj ploči i uz iste fotografske uslove, onda smo time eliminirali eventualne nejednakosti kod mjerenja. Ovaj postupak mjerenja poboljšana za praksu od Owens-a (Metals & Alloys 9 (1938) 15/19) upotrebljava se mnogo u Americi (Fordove tvornice).

Potrebne homologne parove spektralnih linija za pojedine legure i koncentracione intervale možemo naći u specijalnim spektralnim tablicama. Ti homologni parovi linija tako su odabrani, da su što više invariantni, t. j. njihovo zacrnjenje mora

biti što manje ovisno od uslova mjerenja. Osim toga homolognost nekog para linija postoji samo uz izvjesne električne uslove, koji su određeni istim zacrnjenjem t. zv. fiksnog para linija (njem. Fixierungspaar). Uz određene naime električne uslove određeni par spektralnih linija osnovne kovine ima jednako zacrnjenje. Dakle pomoću određenog fiksnog para možemo kontrolirati, da li su ispunjeni uslovi za homologni par linija. U gornjem primjeru olovne legure fiksni par linija jesu Pb-linija 2562 i Pb-linija 2657.

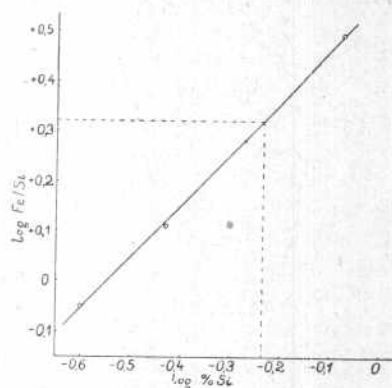
Ovdje ćemo još ukratko spomenuti t. zv. postupak mjerenja dviju linija (njem. Zweilinienvorfahren) po Scheibe-Schöntag-u, kod kojeg je potrebna samo jedna linija osnovne i legirane kovine. Jedan dio pukotine spektralnog aparata pokriven je odgovarajućim sivim filtrom. Na taj način su sve spektralne linije, na pr. na donjem svojem dijelu, oslabljene, t. j. manjeg zacrnjenja. Sada je potrebno da jedamput za uvijek odredimo pomoću normalnih proba, kojem sadržaju legiranog elementa odgovara zacrnjenje neoslabljenog, a kojem oslabljenog dijela određene spektralne linije osnovne kovine. Time dobijamo potrebne dvije fiksne točke, kojima je određen baždarni pravac. Kod budućeg ispitivanja istovrsne legure postupamo dakle tako, da u snimljenom spektru odredimo fotometriranjem zacrnjenje neoslabljenog i oslabljenog dijela homologne linije, kao i zacrnjenje neoslabljenog ili oslabljenog dijela (t. j. onog dijela, kojeg smo uzeli i kod baždarenja) linije ispitivane legirane kovine. Pomoću zacrnjenja linije osnovne kovine i odgovarajućih koncentracija konstruiramo baždarni pravac (kao gore), a zatim odredimo na njemu točku, koja odgovara zacrnjenju ispitivane linije i pomoću ove pročitamo traženu koncentraciju.

Postupak uspoređivanjem zacrnjenja po Gerlach-u. Ima i takvih slučajeva, da u izvjesnom koncentracionom intervalu ne možemo naći za gornji postupak mjerenja homologne parove. U tom slučaju dolazi u obzir postupak uspoređivanjem zacrnjenja. On se osniva na činjenici, da se razlika zacrnjenja jedne spektralne linije osnovne kovine i jedne spektralne linije legirane kovine mijenja linearno s koncentracijom legirane kovine. Međutim moraju biti ispunjeni slijedeći uvjeti kod mjerenja: isti električni uslovi, isti oblik elektroda, ista širina pukotine spektralnog aparata, ista vrsta fotografskih ploča (po mogućnosti istog broja emulzije), jednako vrijeme osvjetljenja i konačno potpuno isti uslovi razvijanja fotografske ploče. Kod današnjeg stanja tehnike mogući su gornji uvjeti, tako da se ta vrlo jednostavna metoda može u praksi s dovoljnom točnošću upotrebljavati i za serijska ispitivanja.

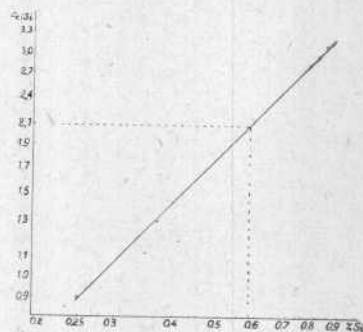
Potrebno je dakle da napravimo najprije baždarni dijagram. U tu svrhu uzmemo nekoliko normalnih proba i njihove spektre snimimo na fotografskoj ploči. Sada uzmemo jednu spektralnu liniju ispitivanog legiranog elementa i jednu susjednu liniju osnovne kovine, te u svakom spektru odredimo njihovo zacrnjenje, odnosno otklone galvanometra. Na pr. (Zeiss, Mess 745/II) za spektrografsko određivanje Si u čeliku uzete su tri normalne probe čelika s 0,25%, 0,37% i 0,87% Si. Za fotometriiranje je uzeta Si-linija 2516 i Fe-linija 2497. Neka su otkloni galvanometra i odgovarajući brojevi odnosa otklona Si-linije i Fe-linije slijedeći:

% Si	Otklon galvanometra		Broj odnosa		
	log	Si-linija	Fe-linija	Fe/Si	log
0,25	-0,60	126,0	113,5	$113,5/126,0 = 0,9$	-0,05
0,37	-0,43	81,5	106,5	$106,5/81,5 = 1,3$	0,11
0,85	-0,07	53,5	168,0	$168,0/53,5 = 3,1$	0,49

Unesemo li u koordinatni sistem kao apcisu logaritme % Si, a kao ordinatu odgovarajuće logaritme broja odnosa, dobijemo



Sl. 92. — Baždarni dijagram za Si u običnom koordinatnom sistemu.



Sl. 93. — Baždarni dijagram za Si u dvostruko logaritmičkom koordinatnom sistemu.

baždarni dijagram (sl. 92.); ili unesemo u dvostruko logaritmički sistem direktne vrijednosti (sl. 93.). Neka smo zatim kod ispitivanja neke probe čelika našli otklone galvanometra na pr.:

za Si-liniju 2516 46,5 mm, a za Fe-liniju 2497 97,5 mm. Odgovarajući broj odnosa je $97,5/46,5 = 2,1$, t. j. njegov logaritam je 0,32. Tom logaritmu broja odnosa odgovara u baždarnom dijagramu (sl. 92.) logaritam koncentracije $-0,235 = -0,765 - 1$, t. j. sadržaj Si u ispitivanom čeliku je 0,58%. Istu vrijednost dobijamo i iz logaritmičkog dijagrama (sl. 93.).

Kod analize pojedinačnih proba dobijemo tačnije rezultate ovom metodom, ako na istu fotografsku ploču u isto vrijeme snimimo i ispitivanu probu i normalne probe, u čijem koncentracionom intervalu leži sadržaj traženog elementa. Dalje postupamo prema gornjem.

Spektralnom analizom mogu se u praksi među ostalim kvantitativno određivati:

1. U željezu i čeliku: Al, C, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, Si, Ta, V, W.
2. U aluminiju i legurama: Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti, Zn.
3. U magneziju: Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Ni, Si.
4. U bakru: As, Bi, Sb.
5. U cinku: As, Bi, Cu, Fe, Sb, Sn.
6. U olovu: Ag, As, Bi, Cu, Fe, Sb, Sn, Zn

VI. O ANALIZI PLINOVA

Materija dolazi u tri agregatna stanja: krutom, tekućem, i plinovitom. Kruto stanje predstavlja materiju u najkoncentriranijem obliku, pa su molekule kod krutina međusobno najbliže. Plinovi opet predstavljaju materiju u najrazredjenijem obliku i njihove se molekule mogu slobodno kretati, pa ispunjaju svaki prostor u koji dođu. Prema tomu, dok krutine imaju stalni oblik i stalni volumen, a tekućine samo stalni volumen, dotle plinovi nemaju ni stalni oblik ni stalni volumen.

Radi ovog njihovog svojstva može biti jasno, da s plinovima moramo postupati drukčije nego s krutinama ili tekućinama. Vaganje plinova — i ako je moguće — naravno bit će nepraktično radi njihove malene težine. S druge strane moramo raditi s plinovima u zatvorenim posudama, jer bi nam oni iz otvorenih posuda »pobjegli« u vanjsku atmosferu, a osim toga, kako su obično i nevidljivi, bilo bi ih teško mjeriti na pr. u menzurama.

Stoga se kod analize plinova služimo nekom posebnom aparaturom i operacijama, koje ovdje moramo potanje opisati. Reći ćemo najprije, da razlikujemo ekzaktnu (naučnu) i tehničku analizu plinova. Tehnička radi s razmjerno jednostavnim sredstvima, brza je i dovoljno točna, pa ćemo se ovdje samo njome pozabaviti. Ona daje kemijski sastav plinova, njihovu kaloričnu moć, specifičnu težinu i sl.

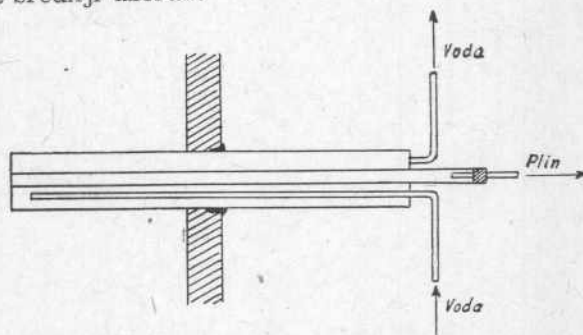
Tehničke plinove možemo podijeliti u glavnom u tri tipa.

Prvi su gorivi plinovi. Oni se u tehnici općenito upotrebljavaju kao gorivo i kao takvi imaju svakim danom sve veću važnost. Gorivi plinovi su na pr.: grotleni plin, koji se dobija iz visoke peći, generatorski plin, koji se umjetno dobija u generatorima iz ugljena ili koksa, i zemni plin, metan, koji se dobija iz zemlje kod nas u dosta velikoj količini, pa će svakim danom biti sve važniji.

Drugi su tip dimni plinovi. Oni nastaju sagorijevanjem nekog krutog, plinovitog ili tekućeg goriva, pa su zapravo otpadni plinovi, te se jedino još može iskorišćavati njihova toplina. Njih se u većim pogonima stalno kontrolira, jer se iz njihova sastava vidi, kako i kojom rentabilnošću teče pogon loženja. On će biti tim bolji i rentabilniji čim je u dimnim plinovima veći postotak CO_2 , jer je to znak, da se sagorijevanje vrši sa malim suviškom zraka. Naravski da u dimnim plinovima ne bi smjelo biti CO , jer je to dokaz, da je izgaranje nepotpuno.

Treće su svi ostali tehnički plinovi. Oni ne služe kao gorivi plinovi (makar to i bili), a niti su otpadni plinovi (makar bili i sagorjevni). Tako na pr. SO_2 iz piritnih peći i ako je sagorjevni plin, opet nije otpadni.

Uzimanje uzoraka plinova. Uzorke plinova uzimamo ili iz plinovoda ili iz bomba ili iz samih peći, ali uvijek s mjesta gdje su oni sigurno dobro smiješani (na pr. na naglim zaokretima kanala) i gdje njihov sastav nije promijenjen zrakom, koji eventualno ulazi kroz vrata ognjišta ili pukotine i sl., tako da imamo zbilja srednji uzorak.



Sl. 94. — Naprava za uzimanje uzorka vrućih plinova.

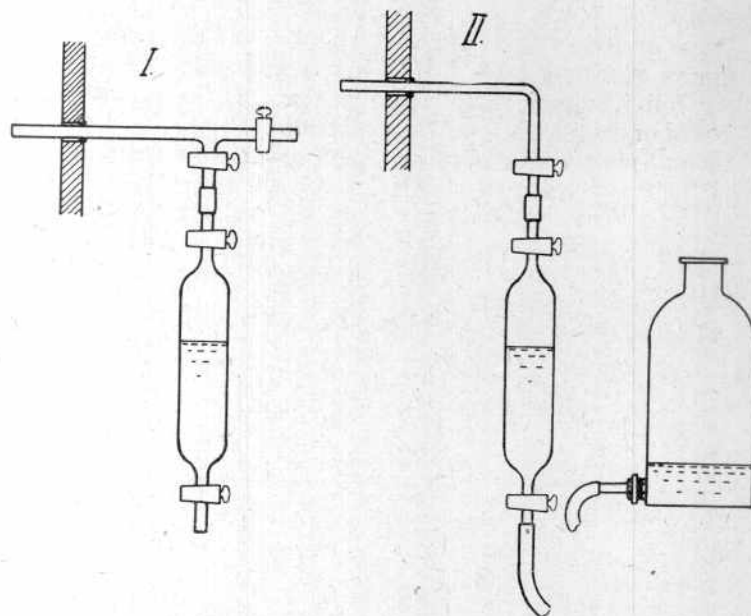
Uzimanje uzoraka ovisi naravski o tome, da li je izvor plina pod pritiskom ili nije. Ako nije, moramo plin pomoću aspiratora usisati u posudu za hvatanje plina. Naravno da kod toga moramo paziti, da nam u nju ne ulazi zrak, t.j. da su svi spojevi pomoću čepova, staklenih i gumenih cijevi nepropusni i što kraći. Osim toga trebamo prije hvatanja plina iz svih spojnih cijevi pomoću samog plina istjerati sav zrak, te dobro i cijevi i samu posudu isplahnuti istražnim plinom.

Ako uzimamo plin iz prostora gdje vlada visoka temperatura (na pr. uzimanje uzorka sagorjivnih plinova), radimo

to pomoću cijevi iz željeza, bakra i sl., koju hladimo vodom (sl. 94.) ili pomoću cijevi iz porculana, gline ili kremenca. Cijev naokolo na ulazu dobro obložimo azbestom ili glinom, da spriječimo usisavanje zraka izvana.

Uzimanje uzorka plina može biti dvojako: ili uzeti plin predstavlja uzorak u stanovitom momentu ili daje prosječan uzorak kroz neko izvjesno vrijeme.

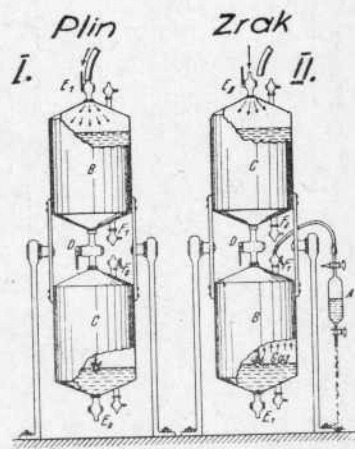
U prvom slučaju plin uzimamo direktno u Winkler-ovu pipetu, kako je to prikazano na sl. 95.



Sl. 95. — Uzimanje uzorka plina u Winkler-ovu pipetu:
 I iz izvora pod pritiskom; II iz izvora s vakuumom.

Prosječni pak uzorak plina kroz jedno izvjesno vrijeme uzimamo najbolje i najtočnije pomoću dvostrukog aspiratora i Winklerove pipete (sl. 96.). Posuda *B* aspiratora napunjena je potpuno 25%-tnom rastopinom soli. Gumena cijev, kroz koju izlazi plin iz plinovoda, natakneš na E_1 . Otvoriš pipce E_1 , D i F_2 , pri čemu voda iz posude *B* curi u posudu *C*, te siše plin iz plinovoda u posudu *B*. Pipac *D* otvori tako, da brzina ulaska plina u posudu *B* bude tolika, da traje kroz vrijeme, kroz koje hoćeš uzimati prosječni uzorak. Iz posude *B* ne smije iscuriti sva voda. Na taj način dobiveni prosječni uzorak plina

napuni u plinsku pipetu *A* i šalji na analizu. Punjenje plinske pipete obavljaš tako, da s vodom ili solnom rastopinom napunjenu pipetu pomoću gumene cijevi (koja je također potpuno ispunjena zavornom tekućinom) spojiš na pipac *F*₁, aspirator okreneš, da posuda *B*, ispunjena plinom, dođe dolje, te otvoriš po redu pipce *E*₂, *D*, *F*₁ i pipce plinske pipete. Na taj način ulazi iz posude *B* plin u plinsku pipetu *A*. Kada je skoro sasvim iscurila otopina iz plinske pipete, zatvori najprije izlazni a zatim ulazni pipac pipete. Pipetu tako napunjenu plinom šalji na analizu, koju moraš odmah izvršiti. Ako to nije moguće, čuvaj pipetu do analize dobro zatvorenu pod vodom.

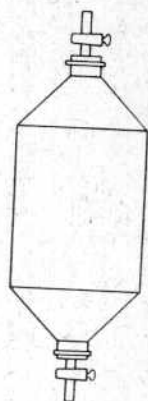


Sl. 96. — Uzimanje prosječnog uzorka plina kroz izvjesno vrijeme pomoću dvostrukog aspiratora: I. punjenje aspiratora plinom, II. uzimanje uzorka plina iz aspiratora.

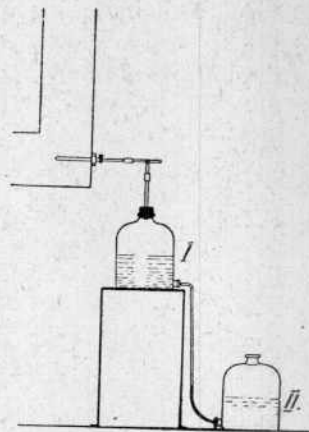
Mjesto dvostrukog možeš uzeti i običan jednostruki aspirator iz cinčanog lima (sl. 97.) volumena 5—10 l. Rad s njime je sličan onom s dvostrukim aspiratorom. Zavornom tekućinom potpuno ispunjen aspirator natakni pomoću gumene cijevi na plinovod, otvori pipac za dovod plina, a zatim onaj za ispuštanje tekućine iz aspiratora. Iz punog aspiratora uzimaš plin za analizu tako, da na gornji pipac natakneš gumenu cijev za uzimanje plina, a na drugi pipac tjeraš u aspirator vodu iz vodovoda.

Još se često upotrebljava aspirator sastavljen od dvije staklene boce (sl. 98.). Dvije boce (5—10 litara) s tubusom spojene su s gumenom cijevi. Jedna od njih, u koju hvataš plin, ima pipac u tri smjera. Ovu bocu (I) puniš tako,

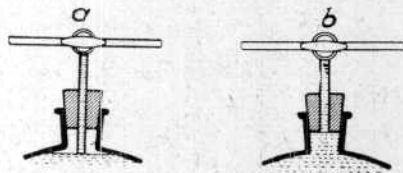
da najprije bocu ispuniš sve do pipca sa solnom rastopinom (sl. 99 b), zatim puštiš plin prolaziti par sekunda kroz vodoravnu cijev pipca, a onda uz spuštenu nivo-bocu (II) otvoriš pipac i plin struji u bocu (I). Brzinu punjenja reguliraš jačim ili slabijim otvaranjem pipca. Kod vađenja plina tjeraš plin iz boce (I) dizanjem nivo-boce (II).



Sl. 97. — Jednostruki aspirator.



Sl. 98. — Aspirator sastavljen od dvije staklene boce.

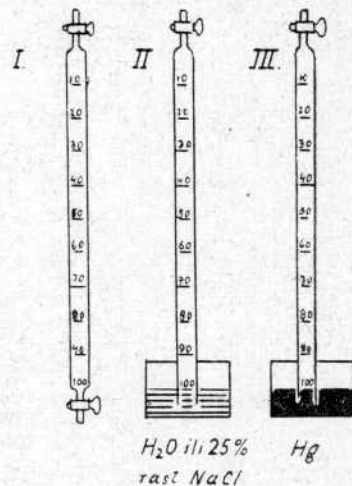


Sl. 99.

a neispravno utaknuta cijev s pipcem; *b* ispravno utaknuta cijev s pipcem.

Odmjerivanje volumena plinova i redukcija volumena na normalne okolnosti. Kod analize plinova ove odmjerujemo u posebnim staklenim posudama, plinskim biretama, nad nekom zavornom tekućinom, da učinimo vidljivom njihovu granicu. Birete imaju na jednom kraju stakleni pipac, a drugi kraj je različit prema konstrukciji. Graduirane su obično od 0—100 ccm. Kao zavornu tekućinu upotrebljavamo vodu ili bolje 20—25% -tnu rastopinu natrijeva klorida NaCl. Ova rastopina naime (za razliku od čiste vode) praktički ne upija plinove. Ima li u plin-

skoj smjesi mnogo plina, koji se u vodi lakše rastapa (CO_2), treba zavornu tekućinu prije analize tom plinskom smjesom zasititi, tako da plin provodimo kroz nju, ili da ju mućkamo s nekoliko ccm plina. Dobro je i zavornu tekućinu slabo zakiseliti s malo H_2SO_4 uz dodatak metiloranža kao indikatora. Radom bi naime mogla zavorna tekućina postati malo alkalična, a to ne smije, jer alkalične tekućine apsorbiraju mnoge plinove. Osim toga je mnogo lakše očitavanje volumena plina s obojenom tekućinom. Još bi bolja zavorna tekućina bila živa, ali se ona ne upotrebljava kod tehničkih analiza.



Sl. 100. — Plin u bireti pod raznim uvjetima.

Uzmimo, da smo u plinskoj bireti odmjerili 100 ccm nekog plina (kasnije ćemo opisati, kako se to radi). Time ipak ne smijemo tvrditi, da je u bireti zbilja 100 ccm plina. Plinovi se naime vladaju po plinskim zakonima, a ovi vele, da se volumen plinova za svaki stupanj temperature povećava za $1/273$ volumena kojeg je plin imao kod 0°C . S druge strane njegov volumen varira, ako varira i vanjski tlak, kojem je redovito podvrgnut. Kad bi na pr. vanjski tlak narastao na duplo, volumen plina bi se smanjio na polovicu, t. j. volumen plina je obrnuto proporcionalan tlaku. Osim toga, ako je plin nad nekom zavornom tekućinom, onda on sam ne ispunjava sav volumen, kojeg očitavamo, nego i pare te zavorne tekućine zauzimaju neki prostor. Taj je tim veći, čim je veća tenzija para dotične tekućine, a ova je opet tim veća, čim je veća temperatura tekućine.

Uzmimo na pr. tri plinske birete, koje su prikazane na sl. 100. U svakoj je od njih, kako vidimo, po 100 ccm plina, na pr. kod 760 mm atmosferskog tlaka i 20°C. Međutim ipak u svakoj od njih nije ista količina plina. U prvoj bireti ima zbilja 100 ccm plina od 760 mm i 20°C, jer je plin u suhoj staklenoj bireti. U drugoj bireti se plin nalazi nad zavornom tekućinom vodom ili 25⁰/₀-tnom rastopinom soli. Stoga neće biti svih 100 ccm prostora ispunjeno plinom, već i vodenom parom. Volumen, koji zauzima vodena para, ako je njena tenzija 17,5 mm kod 20°C, je:

$$\frac{100 \times 17,5}{760} = 2,3 \text{ ccm,}$$

odnosno prostor ispunjen plinom je samo:

$$\frac{100 \times (760 - 17,5)}{760} = 97,7 \text{ ccm.}$$

U trećoj je bireti, u kojoj je zavorna tekućina živa, prostor koji zauzima živina para tenzije 0,00131 mm:

$$\frac{100 \times 0,00131}{760} = 0,0002 \text{ ccm.}$$

Dakle uz živu kao zavornu tekućinu je praktički svih 100 ccm volumena birete ispunjeno plinom. U sva ova tri slučaja izračunali smo prisutnu količinu plina od 760 mm tlaka i 20°C.

Kako temperatura i tlak imaju veliki utjecaj na volumen plina, to je potrebno, da sva mjerenja budu kod istih prilika, t. j. da sve volumene reduciramo, odn. preračunamo na tako zvane normalne ili normne okolnosti: to su 0°C i 760 mm barometarskog tlaka. Plin možemo izmjeriti kod bilo koje temperature i tlaka, ali rezultate moramo uvijek prikazati kod ovih normalnih okolnosti.

Volumen plina pod normalnim okolnostima možemo izračunati pomoću ovih formula:

$$v_0 = \frac{v_t \times (B_0 - w) \times 273}{760 \times (273 + t)},$$

$$B_0 = \frac{1 + \alpha t}{1 + \beta t} B_t,$$

v_0 = volumen plina kod 0°C i 760 mm tlaka i njega želimo izračunati;

v_t = volumen plina kod $t^\circ\text{C}$ i B_t mm tlaka, a taj očitamo u plinskoj bireti;

t = temperatura, kod koje smo mjerili volumen v_t , očitana na termometru;

B_t = tlak, kod kojeg smo mjerili volumen v_t , očitana na barometru;

B_0 = tlak reduciran na 0°C ;

w = tenzija vodenih para kod temperature t nađena u tablicama;

a = koeficijent rastezanja žive = 0,000181;

β = linearni koeficijent rastezanja stakla = 0,0000085.

Praktički je B_0 skoro jednak B_t ; zapravo je nešto manji, tako da od vrijednosti B_t dobijamo B_0 , ako od B_t odbijemo:

kod temperature od	5 — 13°C	1 mm	
„	„	„ 13 — 21°C	2 mm
„	„	„ 21 — 29°C	3 mm
„	„	„ 29 — 35°C	4 mm

Prema tome drugu formulu uopće ne trebamo upotrebljavati, a ovdje je dajemo samo radi potpunosti.

Opaska: U tri primjera, koja smo malo prije naveli, kad smo izračunavali pravi volumen plina zatvoren u staklu, nad vodom i nad živom, nismo uzeli u obzir redukciju tlaka na 0°C , jer smo mjerili količinu plina od 760 mm i temperature od 20°C .

Tenziju vodenih para kod raznih temperatura možemo naći u Chemiker Kalender-u ili Chemiker Taschenbuch-u pod »Dampfspannung, Sättigungsdruck des Wasserdampfes über Wasser«.

Gornju formulu za izračunavanje volumena plina kod normalnih okolnosti trebamo osobito često kod metoda plinske volumetrije, kod kojih izračunavamo vrijednost neke krute ili tekuće tvari mjerenjem volumena nekog razvijenog plina, iz kojeg zatim izračunavamo težinski postotak traženog sastavnog dijela. Tako na pr. možemo izračunati vrijednost vapnenca (t. j. $\%$ CaCO_3) iz volumena CO_2 , kojeg smo razvili iz tog vapnenca; ili pak možemo iz volumena nastalog CO_2 izračunati $\%$ ugljika u sirovom željezu ili čeliku. Kod obične teh-

ničke analize plinova međutim ova formula ne treba, jer njihove sastavne dijelove prikazujemo u volumnim postotcima. Tako na pr. velimo, da se neki grotleni plin sastoji od:

CO_2	— — 13,0%	To znači da u 100 ccm ovog grotlenog
CO	— — 27,0%	plina ima 13 ccm CO_2 , 27 ccm CO , 2 ccm
H_2	— — 2,0%	H_2 i t. d. Ako smo u jednoj bireti odmje-
CH_4	— — 2,0%	rili 100 ccm tog grotlenog plina, kod bilo
N_2	— — 56,0%	koje temperature i tlaka, pa smo našli,

da u njima ima 13 ccm CO_2 , 27 ccm CO i t. d., ne trebamo ove rezultate reducirati na 0° i 760 mm tlaka, jer, kad bi njih reducirali, morali bi reducirati i sam volumen od 100 ccm (odmjereni volumen plina), a kako bi se svi sastojci u istoj mjeri reducirali, to se njihovi međusobni odnosi ne bi promijenili. Jedino kad bi analiza predugo trajala, tako da se kroz vrijeme njenog trajanja znatno promjeni temperatura i tlak, kojima je plin podvrgnut, morali bi svako pojedino mjerenje svesti na normalne okolnosti, ako želimo, da nam rezultati budu tačni. Međutim tehničke analize nikad ne traju dugo vremena, tako da se kroz to vrijeme temperatura i tlak znatnije ne mijenjaju.

Glavni izvori pogrješka kod analize plinova. Promjena atmosferskog pritiska tokom analize ne može prouzrokovati veće pogrješke, dok naprotiv znatnija promjena temperature dosta mijenja volumen plinova. Tako porast temperature od 10°C mijenja volumen plinova za ca 3,5%, pa moramo stoga izbjegavati sve promjene temperatura. Temperatura sobe, u kojoj izvodimo analizu, neka je jednolična, naročito moramo paziti, da se aparati ne zagrijavaju od peći, plamenika ili sunca. Neka aparati, zavorna tekućina i reagensije poprime temperaturu sobe, prije nego počnemo s njima raditi. Ne smijemo im se tijelom previše približavati, niti ih smijemo primati rukom, tako da toplina ruke ugrije plinove. Hempel-ovu biretu smijemo primati samo za »nogu«. Da se izbjegnju znatnija mijenjanja temperature, često su birete oklopljene staklenim valjkom, u kome se kao plašt nalazi voda.

Već smo kazali, kako zavornu tekućinu moramo zasititi plinom, koji se analizira, ako ovaj sadržava plinove u vodi lakše topive (na pr. CO_2). Pod povišenim pritiskom može zavorna tekućina, i pored spomenute mjere opreza, još apsorbirati plinove, te ih kod nižih pritisaka ispuštati. Stoga moramo kod pretiskivanja plinova u pipete i usisavanja u birete izbjegavati preveliki pritisak odnosno vakuum.

Vodena para, koja se već zbog zavorne tekućine nalazi u plinu, ne uzrokuje pogrješke, jer, kako se uklanjaju pojedini sastavni dijelovi, tako se kondenzira i suvišna vodena para, pa su volumeni mokrih i suhih plinova proporcionalni. Pogriješka može nastati, ako se bireta ili zavorna tekućina onečiste apsorpcionim sredstvom, pa se onda kod punjenja birete apsorbira jedan dio već prije mjerenja. Da zavorna tekućina ne postane alkalična i kao takva ne apsorbira neke plinove, slabo je zakiseljena sumpornom kiselinom, a obojena s par kapi metiloranža uvijek pokazuje svoju reakciju.

Prije analize moramo se uvjeriti, da li pipci i gume na spojevima ne propuštaju zrak; gumene cijevi treba da su što kraće i da se češće mijenjaju. Prije svakog očitavanja moramo čekati dvije do tri minute, da može odcuriti sva zavorna tekućina sa stijena odmjerne posude.

Kako tehnička analiza ne traje dugo, uzimamo, da se kroz vrijeme njenog trajanja temperatura i tlak nisu promijenili.

Metode analize plinova. Potrebne reagencije i aparati. Smjesu plinova kvantitativno analiziramo tako, da pojedine sastojine redom odстранjujemo i određujemo iz nestalog volumena plina. Uklanjamo ih apsorpcijom, spaljivanjem, te spaljivanjem i apsorpcijom sagorjivnih produkata.

Apsorpcijom u tehničkoj analizi plinova određujemo CO_2 , O_2 , CO i teške ugljikovodike.

Ugljični dioksid CO_2 . Apsorpciono sredstvo: rastopina KOH (1 + 2), t. j. 100 g KOH rastopi u 200 ccm H_2O . Apsorpciona sposobnost sredstva: 1 ccm apsorbira sigurno 40 ccm CO_2 , kod čega se stvara topivi kalijev bikarbonat: $\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{KHCO}_3$. Osim CO_2 apsorbira lužina i Cl_2 , HCl , H_2S i SO_2 , ali kod tehničke analize za naše svrhe ne dolazi u obzir odijeljeno određivanje tih plinova. Za apsorpciju ne možemo uzeti NaOH , i ako i ona apsorbira CO_2 , jer se kod te apsorpcije stvara teško topivi natrijev bikarbonat, koji bi začepio apsorpcionu posudu (sl. 106/1).

Teški ugljikovodici općenite formule C_nH_m . To su benzol C_6H_6 , acetilen C_2H_2 , etilen C_2H_4 i njihovi homolozi. Određujemo ih obično zajedno apsorpcijom u dimećoj H_2SO_4 (spec. tež. 1,93, s 20—25% SO_3) (sl. 106a) ili u zasićenoj bromnoj vodi (sl. 106/2). U jednom i drugom slučaju moramo nakon apsorpcije još ukloniti iz plina pare SO_3 , odnosno broma, apsorpcijom u lužini. Dimeća H_2SO_4 sulfonira ugljikovodike, te 1 ccm apsorbira na pr. 8 ccm C_2H_4 . Bromna

voda pak apsorpira zasićene ugljikovodike samo fizikalno, dok nezasićene bromira.

Kisik O_2 . Apsorpciona su sredstva:

- a) Fosfor; kako njegova primjena nije najzgodnija radi otrovnosti i zapaljivosti, ovdje ga samo spominjemo (sl. 106/3).
- b) Alkalična rastopina pirogalola. Rastopi 200 g KOH u 150 ccm H_2O . Uzmi 100 ccm ove rastopine i dodaj joj 15 g pirogaloga $C_6H_3(OH)_3$ (Acidum pyrogallicum re-subl.). Jedan ccm apsorpira oko 12 ccm O_2 (sl. 106/2). Pirogalol se vrlo lako oksidira i na taj način apsorpira kisik, kod čega nastaje CO_2 , octena kiselina i huminske tvari, koje tekućinu bojadišu najprije smeđe a onda crno. Rastopinu čuvaj dobro zatvorenu, da nije u dodiru sa svježim zrakom, jer se troši kisikom iz zraka.
- c) Alkalična rastopina natrijeva hidrosulfita. 50 g $Na_2S_2O_4$ rastopi u 250 ccm H_2O i dodaj 40 ccm hladne rastopine KOH (500 g KOH u 700 ccm H_2O) (sl. 106/2). Čuvaj od zraka! Kod apsorpcije kisika nastupa slijedeći proces:



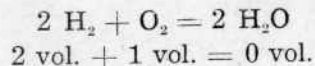
a reakcija ide i kod nižih temperatura.

Ugljični monoksid CO. Apsorpciono je sredstvo amonijakalna rastopina kuproklorida: 200 g Cu_2Cl_2 mućkaj u zatvorenoj boci s 250 g NH_4Cl i 750 ccm vode. Na 3 volumena ove rastopine dodaj 1 volumen konc. NH_3 . U rastopinu stavi i spirale od bakrene žice, koja djeluje reduktivno, te je sav bakar stalno reduciran na Cu(I), jer samo ovaj apsorpira CO (sl. 106/4). Jedan ccm ove rastopine apsorpira oko 16 ccm CO, a kod toga nastaje dosta labavi adicioni spoj, možda $Cu_2Cl_2 \cdot 2CO \cdot 4H_2O$. Kako je apsorpciona moć rastopine dosta malena, jer se rastopina lako kvvari, dobro je za svaku sigurnost upotrebljavati redom dvije ili tri rastopine: najprije jednu stariju i zatim drugu svježiju. Ova rastopina apsorpira i O_2 i C_2H_2 i C_2H_4 , stoga njih moraš svakako prije ukloniti. Kod osobito točnih analiza moraš nakon apsorpcije CO iz plina ukloniti pare NH_3 pomoću razrijeđenih kiselina.

Spaljivanje ili spaljivanje i apsorpciju sagorjelih produkata upotrebljavamo kod plinova za odredi-

vanje H_2 , CH_4 , a eventualno i CO i etana C_2H_6 . Izgaranja se vrše prema jednačbama:

V o d i k:

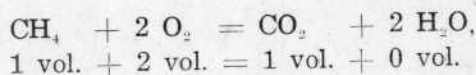


Prema tome nestaje 3 volumena, t. j. kontrakcija volumena $V_k = 3$ volumena, a od toga je $\frac{2}{3}$ vodik, te je kontrakcija $\frac{2}{3}$ volumena vodika:

$$H_2 = \frac{2}{3} V_k \quad V_k = \frac{3}{2} H_2 \quad \text{Potrošak } O_2 \text{ za } 1 H_2 = \frac{1}{2} O_2$$

M e t a n:

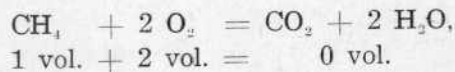
a) bez apsorpcije nastalog CO_2 :



Iz 3 volumena nastaje 1 volumen. Kontrakcija je dakle 2 volumena. Polovica te kontrakcije je upravo CH_4 , odnosno nastali CO_2 :

$$\begin{aligned} CH_4 = CO_2 &= \frac{1}{2} V_k \\ V_k = 2 CH_4 &= 2 CO_2 \\ \text{Potrošak } O_2 \text{ za } 1 CH_4 &= 2 O_2 \end{aligned}$$

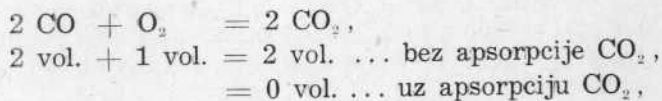
b) uz apsorpciju CO_2 u KOH :



t. j. kontrakcija je 3 volumena, a metan je $\frac{1}{3}$ od toga:

$$CH_4 = \frac{1}{3} V_k \quad V_k = 3 CH_4$$

U g l j i č n i m o n o k s i d:



a) bez apsorpcije CO_2 vrijedi dakle:

$$\text{CO} = 2 \text{Vk} \quad \text{Vk} = \frac{1}{2} \text{CO} \quad \text{Potrošak O}_2 \text{ za 1 CO} = \frac{1}{2} \text{O}_2$$

b) uz apsorpciju CO_2 u KOH:

$$\text{CO} = \frac{2}{3} \text{Vk} \quad \text{Vk} = \frac{3}{2} \text{CO}$$

Etan:



$$2 \text{ vol.} + 7 \text{ vol.} = 4 \text{ vol.} \dots \text{ bez apsorpcije CO}_2, \\ = 0 \text{ vol.} \dots \text{ uz apsorpciju CO}_2,$$

a) bez apsorpcije CO_2 vrijedi:

$$\text{C}_2\text{H}_6 = \frac{7}{5} \text{Vk}$$

$$\text{Vk} = \frac{5}{7} \text{C}_2\text{H}_6$$

$$\text{Potrošak O}_2 \text{ za 1 C}_2\text{H}_6 = \frac{7}{2} \text{O}_2$$

b) uz apsorpciju CO_2 u KOH:

$$\text{C}_2\text{H}_6 = \frac{2}{9} \text{Vk}$$

$$\text{Vk} = \frac{9}{2} \text{C}_2\text{H}_6$$

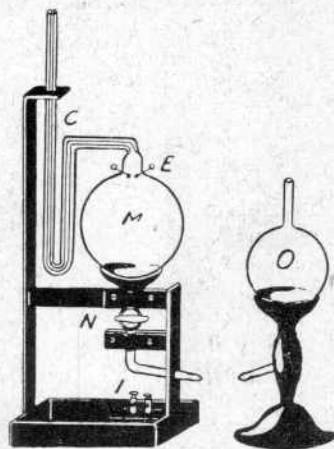
Spaljivanje vodika i metana izvađa se:

a) eksplozijom, kod čega smjesu vodika ili metana ili obojega pomiješanu s kisikom zapalimo u naročitoj čvrstoj posudi (staklena posuda debelih stijena) pomoću električne iskre (sl. 101.). Kako metoda nije praktična, ovdje ju samo spominjemo.

b) polaganim sagorijevanjem:

1. u paladijevoj kapilari. Smjesu plina i zraka provodimo preko fino razdijeljenog paladija, najbolje u obliku paladijeva abzesta u jednoj kapilari, koju držimo na temperaturi od $90-100^\circ\text{C}$, bilo tako da je uronimo u vrelu vodu, bilo da je grijemo malim plamičkom. Paladij ovdje djeluje kao katalizator, t. j. sredstvo za ubrzanje kemijske reakcije, u ovom slučaju spaljivanja vodika, već kod vrlo niske temperature od 100°C . Na taj način možemo vodik odijeliti od metana, jer se CH_4 kod te temperature ne spaljuje (t. zv. frakcionirano spaljivanje). Kod više temperature možemo preko paladija spaliti i metan, ali to se u praksi ne radi.

2. u platinskoj kapilari po Drehschmidt-u (sl. 102.). To je platinska cijev određenih dimenzija, koja na krajevima ima male bakrene nastavke, koje hladimo vodom. Kapilaru ugrijemo do usijanja nesvijetlećim Bunsenovim plamenikom (sl. 103.). Međutim postoje i druge konstrukcije: tako platinska kapilara, koja se uopće ne hladi vodom (sl. 102.), ili kremena kapilara s platinskom spiralom i sl.



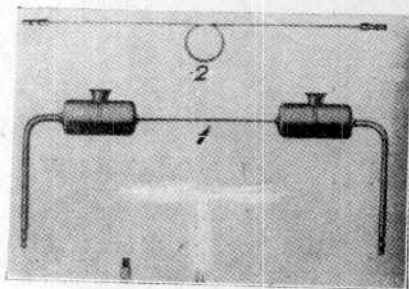
Sl. 101. — Hempel-ova eksploziona pipeta:

I spoj s induktorom; *E* platinske elektrode za paljenje; *M* eksploziona posuda iz jakog stakla; *N* pipac; *C* sifon-kapilara; *O* boca za živu kao zavornu tekućinu.

U ovim kapilarama ne možemo provesti frakcionirano spaljivanje vodika i metana, već spaljujemo oba plina skupa, ako ih prije toga pomiješamo s kisikom ili zrakom. I ovdje služi platina kao katalizator za proces spaljivanja.

3. u kremenoj cijevčici s bakrenim oksidom CuO . Ako ovu užarimo na 280°C i provodimo kroz nju smjesu vodika, metana i etana (dakle bez dodatka zraka) izgara samo vodik. On se naime oksidira kisikom od CuO na H_2O , dok se sam CuO reducira na Cu . Iz smanjenja volumena možemo izračunati volumen vodika u smjesi plinova. Povećamo li sada temperaturu cijevčice, izgaraju onda u njoj i metan i etan. I ovdje imamo dakle frakcionirano sagorjevanje.
4. u pipeti po Winkler—Dennis-u (sl. 104.). U nju najprije stavimo plin, kojeg analiziramo, bez zraka, pa

električnom strujom usijamo platinsku spiralu, koja se nalazi u pipeti. Onda polagano dovodimo u pipetu potrebnu količinu zraka (ili kisika), pri čemu nastupa mirno sagorijevanje. Kod ove metode možemo uzeti i veće količine vodika. Dovodimo li zrak prebrzo, može se platinska žica rastaliti uslijed velike topline reakcije. Stoga je dobro voditi električnu struju preko otpornika, kojim možemo po potrebi regulirati temperaturu platinske spirale.



Sl. 102. — Platinske kapilare za spaljivanje vodika i metana: 1 po Drehschmidt-u; 2 kapilara koja se ne hladi vodom.



Sl. 103. — Upotreba Drehschmidt-ove platinske kapilare.

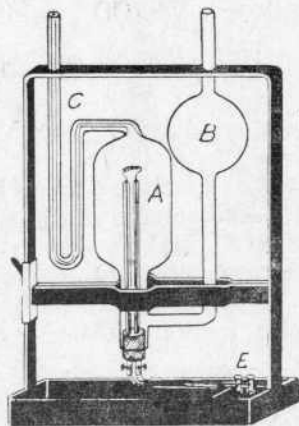
Kako metan treba za sagorijevanje veću količinu kisika, odnosno zraka, nego vodik, potrebno je to uzeti u obzir kod analize. Teoretski:

1 ccm H_2	treba 0,5 ccm O_2 ili	2,4 ccm zraka
1 ccm CH_4	» 2,0 » O_2 »	9,5 » »
1 ccm CO	» 0,5 » O_2 »	2,4 » »
1 ccm C_2H_6	» 3,5 » O_2 »	16,0 » »
1 ccm C_2H_4	» 3,0 » O_2 »	14,4 » »

Određivanjem H_2 i CH_4 u smjesi ovih dvaju plinova. Najjednostavnije možemo izvesti frakcioniranim spaljivanjem vodika u paladijevoj kapilari, nakon čega spalimo metan u platinskoj kapilari ili Winkler-Dennis-ovoj ili eksplozivnoj pipeti. Iz kontrakcije volumena nakon spaljivanja vodika

izračunamo njegov postotak, a iz kontrakcije volumena nakon spaljivanja metana izračunamo opet postotak ovoga. U ovom slučaju moramo plin pomiješati sa zrakom ili kisikom.

Imamo li kremenu cijev s bakarnim oksidom, možemo — bez dodataka zraka — najprije spaliti vodik kod 280°C . Kontrakcija volumena predstavlja volumen vodika. Sada povišimo temperaturu cijevi, pri čemu sagori CH_4 i eventualno prisutan etan C_2H_6 . Ako je prisutan samo CH_4 , volumen se ne smanjuje, jer CH_4 kod izgaranja daje baš isti volumen CO_2 . Ako je prisutan i etan, onda nastupa povećanje volumena, jer 1 vol. C_2H_6 daje kod sagorijevanja 2 vol. CO_2 . Dakle



Sl. 104. — Pipeta po Winkler - Denis-u:

A boca u kojoj se vrši mirno sagorjevanje; *B* boca u koju ulazi zavorna tekućina ili apsorpciono sredstvo; *C* sifon-kapilara; *E* spoj s izvorom struje.

iz povišenja volumena možemo izračunati volumen prisutnog etana. Prema tome nakon spaljivanja apsorbiramo nastali CO_2 u rastopini KOH . Ako je bio prisutan sam metan, onda kontrakcija volumena nakon apsorpcije u KOH predstavlja volumen CH_4 u smjesi plinova. Ako je bio prisutan i etan (t. j. ako je nakon spaljivanja kod više temperature uslijedilo povećanje volumena), onda od kontrakcije volumena odbijemo dvostruki volumen etana, te je dobivena razlika metan.

Nemamo li paladijeve kapilare ili kremene cijevi, onda možemo izvesti zajedničko sagorijevanje vodika i metana bilo u eksplozionalnoj, bilo u Winkler-Dennis-ovoj pipeti ili najjednostavnije u platinskoj kapilari. U svakom slučaju moramo plin

pomiješati sa zrakom ili kisikom. Onda količinu obaju plinova možemo izračunati na jedan od ova dva načina:

1. iz kontrakcije volumena i nastalog CO_2 . Najprije odredimo iza spaljivanja kontrakciju (V_k), a onda apsorpcijom u lužini nastali CO_2 (V_{CO_2}). Neka u uzetoj smjesi ima x ccm H_2 i y ccm CH_4 , onda prema dosada rečenom imamo:

$$\begin{array}{rcl} \text{za } x \text{ vol. } \text{H}_2 & \text{kontrakcija je} & 3/2 x \\ \text{» } y \text{ » } \text{CH}_4 & \text{» } & \text{» } 2 y \\ \hline \text{ukupna kontrakcija je } V_k & = & 3/2 x + 2 y \end{array}$$

Iz y vol. CH_4 nastaje y vol. CO_2 , dakle je:

$$y = V_{\text{CO}_2} = \text{CH}_4$$

Iz toga slijedi:

$$x = 2/3 (V_k - 2 V_{\text{CO}_2}) = \text{H}_2$$

2. iz kontrakcije i potroška kisika. Plin spalimo s određenim volumenom zraka ili kisika i odmah apsorbiramo nastali CO_2 u KOH . Nakon određivanja cjelokupne kontrakcije (V_k) apsorbiramo preostali kisik po jednoj od poznatih metoda (na pr. u pirogalolu). Odbijemo li volumen preostalog kisika od uzetog kisika, dobijemo potrošak kisika (V_o). Dakle:

$$\begin{array}{rcl} \text{za } x \text{ vol. } \text{H}_2 & \text{kontrakcija je} & 3/2 x \\ \text{» } y \text{ » } \text{CH}_4 & \text{» } & \text{« } 3 y \dots \text{ (radi apsorpcije } \text{CO}_2\text{)} \\ \hline \text{ukupna kontrakcija je } V_k & = & 3/2 x + 3 y \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} x \text{ vol. } \text{H}_2 & \text{troši} & x/2 \text{ vol. } \text{O}_2 \\ y \text{ » } \text{CH}_4 & \text{» } & 2 y \text{ » } \text{O}_2 \end{array}$$

$$\text{cjelokupni potrošak kisika je } V_o = x/2 + 2 y$$

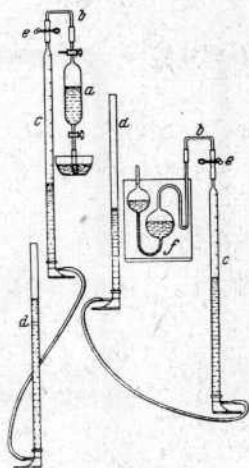
Riješimo li ove dvije jednačbe:

$$\begin{array}{l} V_k = 3/2 x + 3 y, \\ V_o = x/2 + 2 y, \end{array}$$

dobijemo:

$$\begin{array}{l} x = 4/3 V_k - 2 V_o = \text{H}_2, \\ y = V_o - V_k/3 = \text{CH}_4. \end{array}$$

Aparati za tehničku analizu plinova. U praksi se dosta upotrebljavaju Hempel-ova bireta i Hempel-ove pipete. U bireti odmjerujemo plin i pojedine njegove sastojke, a samo apsorpcije pojedinih sastojaka vršimo u pipetama. Postoje međutim i aparati, u kojima se i odmjerivanje i apsorpcija i samo spaljivanje vrši sve u jednoj posudi, takova je na pr. Bunte-ova bireta.



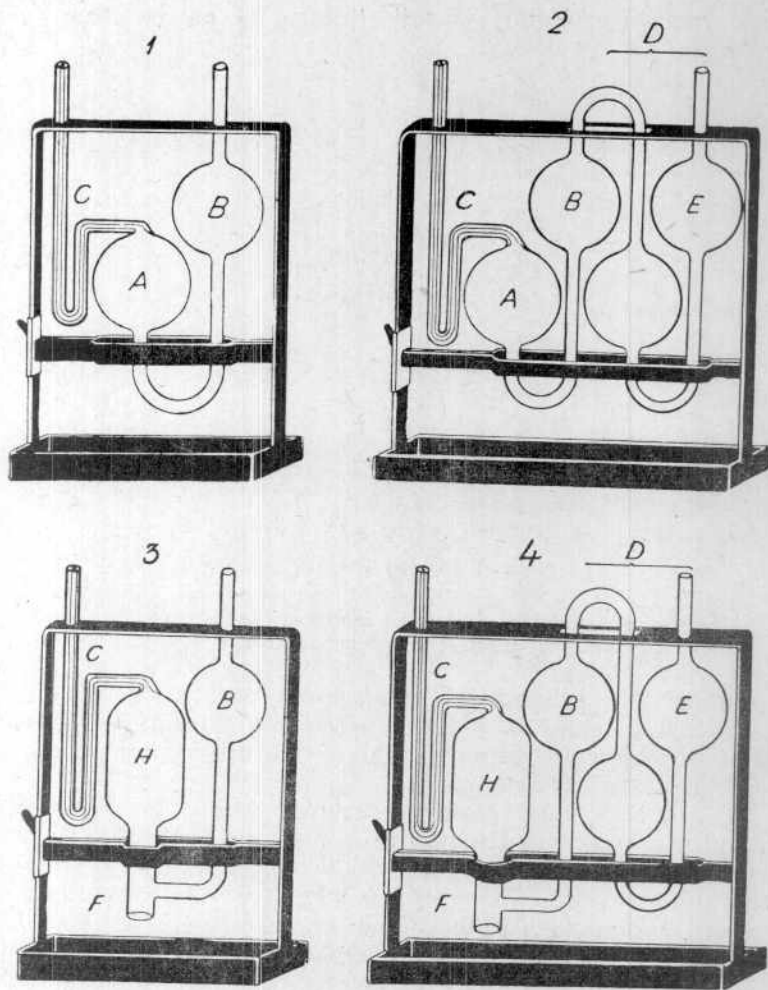
Sl. 105. — Upotreba Hempel-ove birete:

a uzorak plina u Winkler-ovoj pipeti; *b* spojna kapilara, most; *c* Hempel-ova odmjerna bireta; *d* Hempel-ova nivo-posuda; *e* stezaljka (na Hempel-ovoj bireti); *f* obična Hempel-ova pipeta.

Slika 105. prikazuje Hempel-ovu biretu *c* kod uzimanja probe plina iz jedne Winkler-ove pipete *a* i tjeranje plina iz Hempel-ove birete u pipetu *f* za apsorpciju jednog sastavnog dijela smjese plinova.

S Hempel-ovom biretom postupaj ovako: Nivo-posudu *d* napuni zavornom tekućinom, pa ju onda podigni, tako da voda napuni odmjernu biretu *c*. Kad voda počne istjecati gore iz gumene cijevi, zatvori ovu pomoću stezaljke *e* tik nad staklenom kapilaram, ali ostavi vodu u spojnoj gumi, jer, kad bi u njoj bio zrak, mogao bi dobiti krive rezultate. Sada se osvjedoči o nepropusnosti aparata, da nivo-posudu postaviš duboko, a odmjernu cijev visoko, na pr. na jedan prikladan stolić. Ni nakon duljeg stajanja ne smije u odmjernu cijev ući zrak, a ako se to ipak desi, moraš pregledati gumenu cijev i njezin spoj s biretom, te ukloniti nedostatke. Tek tada možeš pristupiti analizi.

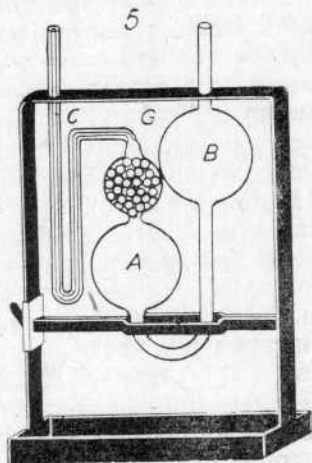
Odmjerivanje plina. (Postupaj tačno kako je ovdje propisano!) Odmjerna je bireta *c* dakle napunjena vodom. Želiš li sada u njoj odmjeriti određeni volumen plina, na pr. 100



Sl. 106. — Hempel-ove pipete:

A kugla volumena 150 cm, u kojoj se vrši apsorpcija; *B* kugla, u koju ulazi apsorpciono sredstvo; *C* sifon-kapilara; *D* hidraulički zavor; *E* kugla za zaštitnu tekućinu (voda ili isto apsorpciono sredstvo); *F* otvor za punjenje; *H* posuda u koju dolazi fosfor u štapićima, bakrena i željezna spirala i sl., u njoj se vrši apsorpcija.

ccm, onda spoji gumenu kapilaru s izvorom plina, otvori stezaljku *e* i usisavaj laganim spuštanjem nivo-cijevi *d* nešto više od željenog volumena, na pr. 103 ccm, a zatim stezaljku *e* čvrsto zatvori. Dizanjem nivo-cijevi komprimiraj zatvoreni plin na nešto manje od 100 ccm, na pr. na 98 ccm i stisni spojnu gumenu cijev tik uz biretu palcem i kažiprstom. Na to postavi nivo-cijev *d* na stol, počekaj 2—3 minute, dok se voda sa stijene birete *c* spusti, uhvati odmjernu cijev *c* za nogu i digni je do visine oka. Opreznim popuštanjem pritiska na spojnoj cijevi ekspandiraj zatvoreni volumen točno na 100 ccm. Taj se volumen nalazi prema vanjskoj atmosferi pod nekim pritiskom, pa



Sl. 106a. — Hempel-ova pipeta:

A kugla volumena 150 ccm, u kojoj se vrši apsorpcija; *B* kugla, u koju ulazi apsorpciono sredstvo; *C* sifon-kapilara; *G* staklene kuglice za povećanje apsorpcione površine sredstva.

ga izjednači s vanjskim tako, da na čas otvoriš stezaljku *e* na gumenoj cijevi. Sad možeš slobodno pustiti spojnu cijev i kontrolirati točnost mjerenja, tako da spustiš nivo-cijev *d*, dok meniskus u obim cijevima ne bude na istoj visini. Ako si točno radio, onda volumen mora biti upravo 100 ccm. Kod mjerenja pazi, da budu meniskus i oko u istoj visini, te da odmjerna cijev *c* stoji okomito.

Apsorpciju plinova vršimo u Hempel-ovim pipetama. One su raznog oblika već prema apsorpcionom sredstvu (sl. 106. i 106 a.):

Obična Hempel-ova pipeta (1), na pr. za KOH;

Hempel-ova pipeta za sredstva, koja ne smiju doći u doticaj sa zrakom (2), na pr. za alkaličnu rastopinu pirogalola ili hidrosulfita, Br-vodu;

Hempel-ova pipeta za P (u vodi) ili za tekuća apsorpciona sredstva s metalnim ulošcima (Fe, Cu) za povećanje apsorpcione površine (3);

Hempel-ova pipeta za sredstva, koja ne smiju doći u doticaj sa zrakom, a s prostorom za metalne uloške, koji povećavaju apsorpcionu površinu (4), na pr. za amonijakalnu rastopinu Cu_2Cl_2 s Cu-spiralom;

Hempel-ova pipeta za dimeću sumpornu kiselinu (5).

Samu apsorpciju izvodimo na slijedeći način (sl. 105.): Gumenu kapilaru odmjerne birete c napuni vodom i u nju turi jedan kraj staklene spojne kapilare b (mosta), koja ima debele stijene, a dvaput je savinuta u pravom kutu i napunjena je vodom. Opreznim duvanjem u široku cijev pipete f napuni kapilarni sifon pipete apsorpcionom tekućinom, dok ova upravo nestane ispod gume. Onda stegni gumenu kapilaru prstima, postavi pipetu na stolić i gurni u gumenu cijev drugi kraj staklene kapilare (mosta). Pazi, da apsorpciona tekućina ne dođe u doticaj s gumom, jer, ako je apsorpciona tekućina alkalična, guma postaje klizava, pa spojna cijev može za vrijeme rada iskočiti i tako pokvariti analizu, dok kisela sredstva opet nagrizaju gumu. Svi spojevi moraju naravno biti posve nepropusni, eventualno snabdjeveni ligaturama (t. j. privezani žicom ili vlažnim koncem). Kad su bireta i pipeta dobro spojene, otvori stezaljku e i pusti ju da leži na dijelu kapilarnog sifona pipete, koji nije pokrit gumom. Polaganim dizanjem nivo-cijevi d potjeraj odmjereni plin kroz spojnu kapilaru b i kapilarni sifon pipete u apsorpcionu posudu f . Cijev d diži upravo, dok zavorna tekućina iz birete c ne napuni spojnu kapilaru b i dok ima upravo ući u apsorpcionu posudu f . Onda zatvori stezaljku e i izvadi spojnu kapilaru iz gume na pipeti. (Ako je pipeta dobro konstruirana ostaje plin zatvoren između dva stupca tekućine.) Kružnim gibanjem dovedi plin dobro u doticaj s apsorpcionom tekućinom, a kod toga izbjegavaj mućkanje, koje stvara pjenu, jer ova jako smeta kod vraćanja plina u odmjernu biretu. Nakon izvjesnog vremena (koliko je već potrebno za svako apsorpciono sredstvo), spoji pipetu f opet s biretom c i privedi plin natrag u odmjernu cijev c spuštanjem nivo-cijevi d , upravo dok apsorpciona tekućina pređe drugi pravi kut spojne kapilare b . Zatvori stezaljku e , počeka dok se voda slegne i izjednači temperatura, postavi meniskus u obim cijevima na istu visinu i pročitaj volumen. Da se osvjedočiš o potpunoj apsorpciji, provedi plin po-

novno u pipetu i natrag i to ponavlja tako dugo, dok volumen ne postane konstantan. Nakon završene apsorpcije jednog sastojka moraš isprati spojnu kapilaru b (most) od ostatka apsorpcionog sredstva.

Hempel-ov je aparat za analizu plinova vrlo zgodan, a da bude još praktičniji, sastavljene su sve potrebne pipete zajedno s odmjernom biretom u jedan zajednički okvir. Osim toga je u isti okvir ugrađen i koji zgodan uređaj za spaljivanje: kapilara ili pipeta za mirno sagorijevanje. U trgovini dolaze takvi aparati, a oni su za analizu gorivih plinova dosta veliki, dok su oni za analizu dimnih plinova, u kojima određujemo samo CO_2 , CO i O_2 , mnogo manji i jednostavniji, tako da možemo izvršiti analizu plina i na licu mjesta. To su tako zvani *Orsat*-ovi aparati. Svi su ti aparati opisani u drugom dijelu ovog priručnika.

VII. O DOKIMASTIČKIM ODREĐIVANJIMA

Pod dokimastičkim određivanjima (njem. Dokimasie ili metallurgische Probierekunde, franc. l'art de l'essayeur, engl. assaying) razumijemo one postupke kvantitativne kemijske analize sirovina i proizvoda rudarske i talioničarske industrije, kojima možemo brzo i jednostavno odrediti tehnički važan sastojak. Prema tome ovamo spadaju i mnogi brzi postupci kvantitativne kemijske analize, ali danas ubrajamo među specijalno dokimastička određivanja isključivo postupke analize suhim putem kod povišene temperature (njem. Feuerprobe, engl. fire assaying). To su najstariji postupci tehničke kemijske analize (Agricola: De re metallica, 1556.), od kojih se i danas mnogi u praksi upotrebljavaju, a osobito u specijalnim slučajevima, gdje je nemoguće uobičajenim kemijskim postupcima brzo i jednostavno odrediti približan sadržaj traženog sastojka, kao na pr. na istraživačkim putovanjima (ekspedicijama).

Princip. U većini slučajeva dokimastička su određivanja oponašanje tehničkih talioničkih procesa u malome, tako da dobiveni rezultati određivanja daju donekle i sliku iskorišćenja samog talioničkog procesa kod prerade dotične sirovine. U tome je velika praktična vrijednost dokimastičkih određivanja.

Kovinu, koju određujemo, izlučimo taljenjem ili raščinjanjem njenih spojeva s prikladnim redukcionim sredstvom i taljivom u obliku kovinskog zrna, nazvanog regulus i to ili samu ili legiranu s drugom kovinom: kao kod određivanja olova, kositra i plemenitih kovina (srebra, zlata i platine).

Neke kovine kao nikalj, kobalt i bakar možemo izlučiti kao regulus u obliku kemijskog spoja, arsenida: Ni_3As , Co_2As i Cu_3As .

Kod dokimastičkog određivanja idemo za tim, da kod procesa raščinjanja stvorimo dva rastaljena i međusobno odijeljena

sloja: regulus kao specifički teži donji sloj i iznad njega trosku (zgura, njem. Schlacke, engl. slag), koja sadrži sve ostale sastojine analizirane tvari. Od troske odijeljen regulus važno i iz njegove težine odredimo količinu traženog sastojka.

Lako hlapive kovine, kao živa i cink, prilikom redukcijom raščinjanja ishlape i možemo ih odrediti ili kondenziranjem njihovih para (Eschka-postupak za određivanje žive) ili iz razlike težine tvari koju raščinjamo (određivanje cinka).

Indirektnim putem možemo iz težine regulusa odrediti i kaloričnu vrijednost ugljena. Ona naime ovisi u glavnom od sadržaja ugljika, koji reducira iz olovnog oksida olovni regulus, tako da iz težine regulusa možemo zaključiti na kaloričku vrijednost ugljena.

Od svih dokimastičkih određivanja najvažnije je određivanje plemenitih kovina, te se i danas isključivo upotrebljava, jer je jedno od najtočnijih kvantitativnih određivanja tih kovina.

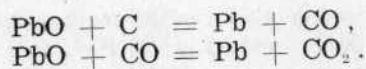
Dokimastičko određivanje plemenitih kovina osniva se na njihovoj vrlo velikoj sposobnosti legiranja s olovom. Na taj način može olovo u rastaljenom stanju vrlo lako ekstrahirati iz analizirane tvari plemenite kovine i skupiti se kod raščinjanja na dnu kao olovni regulus. Ostale sastojine tvari vežu se dodatkom pogodnih taljiva u trosku.

Iz olovnog regulusa dobijemo plemenite kovine kupeliranjem, t. j. olovo oksidiramo u lako taljivi olovni oksid, kojeg upije porozna zdjelica u kojoj kupeliramo (kupela ili kapela), tako da zaostane čisto zrno plemenitih kovina.

Zrno plemenitih kovina na koncu rastavimo na pojedine kovine rastapanjem u kiselinama, t. zv. procesom odjeljivanja.

TALJENJE ILI RAŠČINJANJE

Kod procesa taljenja ili raščinjanja idemo za tim, da dobijemo što čišći olovni regulus, koji sadrži svu količinu plemenitih kovina ispitivane tvari. Za ekstrakciju potrebno olovo dodajemo ili u obliku kovine ili u obliku olovnog oksida, iz kojeg dodatkom redukcionog sredstva (ugljikovi spojevi) reduciramo potrebno olovo:



Dodajemo li olovo u obliku kovine imamo postupak raščinjanja u zdjelici, dok se onaj dodatkom olovnog oksida i redukcionog sredstva nazivlje postupkom raščinjanja u loncu.

Ostale kovine i jalovinu ispitivane tvari vežemo dodatkom pogodnog taljiva i pretvaramo u trosku. Pravilno i nesmetano možemo kupelirati samo što čišći olovni regulus, koji ne sadrži drugih sastojina ispitivane tvari osim plemenitih kovina. Radi toga mora biti kod procesa raščinjavanja potrebno taljivo za stvaranje troske u velikom suvišku, da može što lakše i što potpunije vezati u trosku (troskati) sve neplemenite kovine i jalovinu ispitivane tvari.

Sastojine ispitivane tvari naime raspodijele se kod procesa raščinjanja prema zakonu kemijske ravnoteže na rastaljeni olovni regulus i trosku. Zadaća je dakle pravilnog raščinjanja, da tu ravnotežu pomakne što više na stranu troske odabiranjem pravilnog sastava i količine taljiva (zakon o djelovanju masa). Sam proces troskovanja je vrlo zamršen, tako da je više puta nemoguće pojedinačno pratiti pojedine njegove faze.

Za raščinjanje su potrebne slijedeće reagencije:

Olovo u granuliranom obliku, t. zv. zrnato olovo sa što manje primjesa (Ag, Au, Sb, As, Cu, Bi i S). Sadržaj plemenitih kovina odredimo slijepim pokusom: taljenjem veće količine (oko 50 g) olova u zdjelici, kupeliranjem dobijenog regulusa (težine oko 15 g) i odjeljivanjem plemenitih kovina na Ag i Au. Kod budućih određivanja moramo nađene količine Ag i Au kod slijepog pokusa i preračunate na uzetu količinu olova, odbiti od nađene količine Ag i Au u ispitivanoj tvari.

Olovni oksid ili gleđa PbO , što čišća, a naročito ne smije sadržavati minija Pb_2O_3 , koji oksidira Ag vezajući ga u trosku. Sadržaj plemenitih kovina odredimo slijepim pokusom: taljenjem u loncu 100 g gleđe, 30 g Na_2CO_3 i 0,5 g drvenog ugljena, kupeliranjem regulusa i odjeljivanjem zrna plemenitih kovina na Ag i Au. Kod svakog naknadnog određivanja uz upotrebu te gleđe odbijemo vrijednosti dobijene slijepim pokusom, preračunate na količinu gleđe uzete za određivanje.

Redukciona sredstva su organske tvari: Drveni ugljen u obliku prašine, 1 g reducira oko 30 g Pb. Brašno (škrob $C_6H_{10}O_5$), raženo ili pšenično, 1 g reducira oko 10—12 g Pb. Vinski kamen (kiseli kalijev tartarat $KC_4H_4O_6$) djeluje reduktivno, jer se kod visoke temperature raspada na C, CO i K_2O ; 1 g reducira oko 5 g Pb. Brašno i vinski kamen djeluju snažnije od drvenog ugljena, jer se kod visoke temperature njihovim raspadom nastali ugljik nalazi vrlo fino raspršen i tako daje homogeniju smjesu od drvenog ugljena.

Taljivo veže ostale sastojine ispitivane tvari u trosku. Bazično taljivo troskuje kisele sastojine, a kiselo taljivo bazične sastojine. Bazična taljiva: Bezvodna soda (natrijev karbonat Na_2CO_3) je jeftinija, lakše taljiva i manje higroskopna od potaše (kalijev karbonat K_2CO_3), te se od nje više upotrebljava; dosta se upotrebljava radi svog niskog tališta smjesa od 10 d. Na_2CO_3 i 13 d. K_2CO_3 . U Americi se mnogo upotrebljava vrlo čist i jeftin natrijev bikarbonat NaHCO_3 , obično već u smjesi s vinskim kamenom kao preparat »Argol«, koji se lako tali radi istodobne prisutnosti natrijeve i kalijeve soli. Fluorit (kalcijev fluorid CaF_2) za troskanje barita (BaSO_4) i gipsa (CaSO_4). Kisela taljiva: Fino smrvljeni kremeni pijesak SiO_2 ; manje je aktivan stakleni prah, jer je u njem već jedan dio SiO_2 vezan na bazičnu sastojinu. Bezvodni (rastaljeni) boraks (natrijev tetraborat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) je amfoterno taljivo, jer troskuje i kisele i bazične sastojine. Kao bazično taljivo djeluje i olovni oksid.

Oksidaciona sredstva: Salitra (kalijev nitrat KNO_3), 1 g oksidira oko 4 g Pb. Olovni oksid PbO, također je snažno oksidaciono sredstvo.

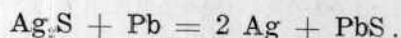
Kuhinjska sol (natrijev klorid NaCl) dosta se lako tali i služi kao pokrov, da ne dođe do oksidacije taline sa zrakom. Prije upotrebe moramo je slabo izžariti, dok ne prestane pucketati, jer bi prilikom taljenja to dovelo do gubitaka.

Postupak raščinjanja u zdjelici možemo upotrebiti za svaku tvar bez obzira na njezin kemijski sastav. Nezgodna mu je strana, što možemo uzeti razmjerno malu odvagu (do 5 g), tako da moramo istovremeno raščiniti više odvaga. Broj i veličina odvaga zavisi od sadržaja plemenitih kovina i sastava ispitivane tvari, t. j. da li je za raščinjanje potrebna veća ili manja količina dodataka, koja mora stati u zdjelicu.

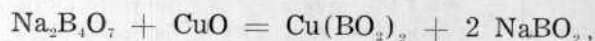
Princip postupka je ekstrakcija plemenitih kovina rastaljenim olovom i troskanje ostalih sastojina boraksom i olovnim oksidom, stvorenim oksidacijom olova.

Postupak je slijedeći. U odgovarajuću predgrijanu šamotnu zdjelicu za raščinjanje (sl. 107.) stavi polovicu potrebnog zrnatog olova, pomiješaj ga s ispitivanom tvari, prekrij drugom polovicom olova i zatim jednim dijelom potrebne količine boraksa. Zdjelicu stavi u svijetlo-crveno usijanjanu taljiku ili mufolu peći (sl. 108. M) i zatvori otvor taljike, da ne ulazi zrak.

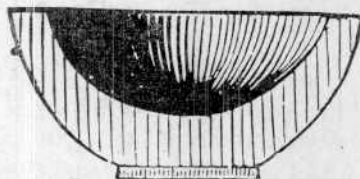
U tom periodu taljenja legira se rastaljeno olovo sa slobodnim plemenitim kovinama, a djelomično i s onim vezanim na sumpor, arsen i antimon (Ag_2S , PtAs_2 , Ag_3Sb i t. d.) razarajući te spojeve uz oslobađanje plemenite kovine:



Kovinski oksidi (bakra, niklja, kobalta, željeza, cinka i t. d.) spajaju se s rastaljenim boraksom u borate (metaborate):



koji se lako rastapaju u boraksu i čine trosku. Isto se tako troškaju s boraksom bazične (Al_2O_3 , CaO i MgO) i kisele sastojine (SiO_2) rudne jalovine stvarajući borate (na pr. $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$),



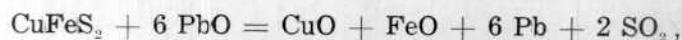
Sl. 107. — Zdjelica za raščinjanje.

odnosno borosilikate (kompleksni spojevi kovinskih oksida s bornim trioksidom i silicijevim dioksidom, na pr. $5 \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Cinak na visokoj temperaturi ishlapi. Taj prvi period je završen, kada se stvorila glatka usijana površina obrubljena tamnim prstenom troske, koji se više ne dimi, obično nakon 20—25 minuta.

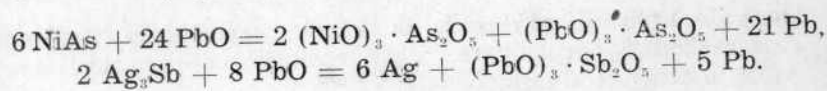
U prstenu troske nalaze se još nerastvoreni kovinski sulfidi, arsenidi i antimonidi, koji sadrže još prilične količine plemenitih kovina. Sada otvori taljiku, pri čemu hladan zrak snizi nešto njenu temperaturu. Prisutnošću zraka počinje period prženja i troskanja. Olovo se oksidira kisikom iz zraka u olovni oksid, koji dalje djeluje kao snažno oksidaciono sredstvo. Oksidira kovinske sulfide u SO_2 i to one plemenitih kovina uz izlučivanje samih kovina, koje se legiraju s olovom:



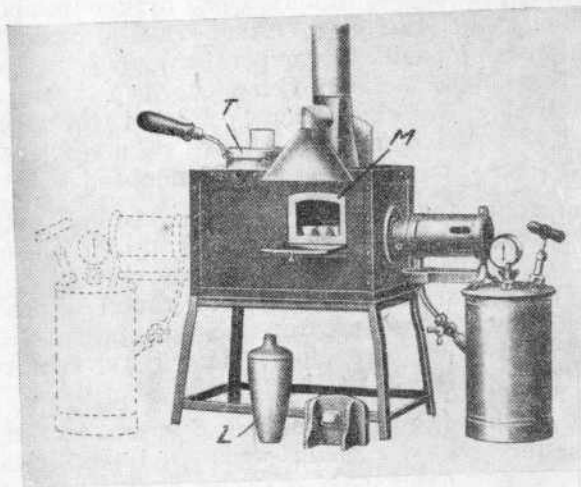
a one neplemenitih kovina pretvara u lako taljive okside:



koji se rastapaju u boraksu troske uz stvaranje borata. Kako dakle kod te oksidacije nastali SO_2 stalno izlazi iz troske kao plin, a oksidi se rastapaju u boraksu, to se stalno remeti kemijska ravnoteža između još nerastvorenih sulfida i raspadnih produkata, dok se svi sulfidi konačno ne oksidiraju. Kovinske arsenide i antimonide oksidira PbO u bazične arsenate i antimonate uz izlučivanje plemenitih kovina i olova, koji se legiraju:

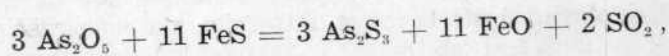


Najlakše se oksidiraju u prisutnosti boraksa željezni a sve teže kobaltovi, nikaljni i bakarni arsenidi i antimonidi. Stvoreni arsenati i antimonati rastapaju se u boraksu, t. j. troskaju se.



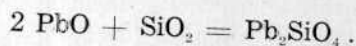
Sl. 108. — Peć za dokimastička određivanja (pogon s naftom).
M mufola (taljika); *T* prostor za taljenje; *L* lonac za taljenje.

Time se poremeti kemijska ravnoteža između arsenida i antimonida s jedne strane i nastalih arsenata i antimonata s druge strane, te taj proces oksidacije ide, dok se svi arsenidi i antimonidi ne oksidiraju i troskaju. Jedan dio arsenata i antimonata oksidira zatim i sam u troski prisutne sulfide:



a kod toga stvoreni As_2S_3 i Sb_2S_3 ili ishlape kao takvi ili se

oksidiraju ponovno također u lako hlapive As_2O_3 i Sb_2O_3 , koji izlaze iz troske kao bijele pare. Kod ovog procesa oksidacije i troskanja djeluje olovni oksid i kao bazično taljivo spajajući se sa slobodnom i u silikatima vezanom kremičnom kiselinom rudne jalovine u vrlo lako taljivi olovni silikat:



Ovaj ide u trošku, gdje može da stvara s rastaljenim boraksom i najrazličitije borosilikate. PbO troskuje zatim vrlo lako i Al_2O_3 stvarajući aluminat.

Kako je većina gornjih procesa eksotermna, t. j. kod njih se oslobađa toplina, dolazi do povišenja temperature taline. Da ne dođe radi toga do mehaničkih gubitaka frcanjem kao i gubitaka plemenitih kovina hlapljenjem, držimo temperaturu taljike nižom za vrijeme prve snažne reakcije oksidacije. Međutim ipak moramo paziti, da temperatura suviše ne padne, jer će svi ti procesi onda ići samo djelomično ili polagano radi suviše viskozne troske. Kod tog perioda prženja i troskanja stvara se dakle sve širi prsten troske, dok ova ne prekrije skoro cijelu površinu taline, obično nakon 20—30 minuta.

Sada dodaj talini i onu preostalu količinu potrebnog boraksa, da troska postane žitkija i još aktivnija. Zatim zatvori taljiku i povisi temperaturu. Za vrijeme tog perioda žarenja, koji traje oko 10 minuta, završi se proces troskanja i radi povišene temperature postane troska žitkija, te se lako odijeli od olovnog regulusa. Time je završeno raščinjanje.

Zdjelicu oprezno izvadi iz taljike i pusti da se ohladi. Zatim ju razbij i oprezno odijeli čekićem trosku od regulusa. Regulus iskuj u malu kockicu tupih ivica. Ako je regulus kod kovanja krhak, znači da je primio u sebe za vrijeme raščinjanja veće količine antimona, bakra, arsena i t. d., koji se nisu sasvim oksidirali i troskali, već i legirali s olovom, bilo radi premalo dodanog olova, bilo radi nepravilno vodenog perioda troskanja; ili je konačno bila u periodu žarenja preniska temperatura, te se regulus nije mogao potpuno odijeliti od troske, koja je u njemu zaostala kao mehanička primjesa i čini ga krhkim. Takav regulus ne možemo dalje kupelirati na čisto zrno plemenitih kovina, te ga ponovno troskamo (eventualno i više puta) u zdjelici dodatkom iste ili dvostruke količine olova i nešto boraksa. Isto tako, ako smo raščinjanjem dobili regulus teži od 18—20 g, također ga ponovno troskamo uz dodatak nešto boraksa na tu težinu, jer su gubici plemeni-

tih kovina kod troskanja manji nego kod kupeliranja suviše teškog regulusa.

Sve reguluse dobijene raščinjanjem više odvaga iste tvari skupi u nešto veću zdjelicu i koncentriraj ih troskanjem uz dodatak nešto boraksa u jedan regulus težine 18 do 20 g.

Količina dodanog olova ovisi od odvage i sastava ispitivane tvari. Ako tvar sadrži sumporne, arsenske i antimonske spojeve, onda je potrebno to više olova, što se ti spojevi teže rastvaraju s PbO nastalim oksidacijom Pb. Prema Berthier-u oksidira 100 g PbO : 50 g PbS, 8—10 g HgS, 5g Bi₂S₃, 4 g Sb₂S₃, 4 g ZnS, 3 g FeS, 3—4 g SnS₂, 3 g CuFeS₂, 2 g FeS₂ i 2 g As₂S₃. Dakle najmanje olova za rastvaranje treba olovni sulfid, više trebaju željezni i cinkov sulfid, još više bakarni, arsenov i antimonov sulfid, a najviše trebaju, jer se najteže rastvaraju, sulfidne i arsenidne bakarne i nikaljne rude kao i kositrene rude. U svakom slučaju iza raščinjanja mora preostati još 18—20 g olova kao regulus. Praktički je nađeno, da je potrebno 6—30 puta više olova od odvage ispitivane tvari.

Količina potrebnog boraksa zavisi od žitkosti, odnosno viskoznosti nastale troske: silikatne (SiO₂) i aluminatne (Al₂O₃) sastojine ispitivane tvari zahtijevaju malo boraksa, dok ga bazične sastojine (CaO i MgO), koje čine trosku viskoznom, trebaju mnogo. Isto tako mnogo boraksa zahtijevaju prisutni ili oksidacijom stvoreni željezni, cinkov i kositreni oksid, dok ga manje trebaju olovni, bakarni i bizmutov oksid i t. d. Naročito mnogo boraksa zahtijevaju nikaljne i kobaltove rude, a najviše arsenove i antimonove rude. U svakom slučaju ne smijemo dodati odmah na početku raščinjanja svu potrebnu količinu boraksa, da se kod periode taljenja ne prevuče cijela površina taline s rastaljenim boraksom, koji bi kod periode oksidacije priječio oksidaciju i troskovanje. Zato dodamo prije taljenja samo jedan dio boraksa, a ostatak iza periode oksidacije. Radi toga je najbolje da izrazito oksidne i bazične rude, koje zahtijevaju veliku količinu boraksa, ne raščinjammo po ovom postupku, jer potreban boraks ne će stati na zdjelicu za raščinjanje. Količina boraksa kreće se od 15 do 100% težine odvage ispitivane tvari.

Potrebne količine olova i boraksa kao i veličinu odvage ispitivane tvari za pojedine slučajeve vidi u II. dijelu ovog priručnika kod određivanja plemenitih kovina.

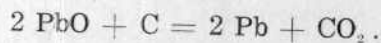
Treba još spomenuti, da arsenidne rude zahtijevaju višu temperaturu raščinjanja, a cinkove rude višu temperaturu kod periode taljenja.

Karbonatne i hidratne rude ne možemo izravno raščinjati, jer bi radi razvijanja CO_2 i H_2O kod visoke temperature došlo do gubitaka frcanjem. Teluridne rude, u kojima je zlato vezano na telur (na pr. $(\text{AuAg})\text{Te}_4$ i $(\text{Au}_2\text{Pb})_2 \cdot (\text{STeSb})_3$), ne smijemo uopće raščinjati u zdjelici, jer je zlatni telurid (AuTe_3) lako hlapiv. Njih raščinjamo u loncu po Hillebrand—Allen-ovom postupku (vidi u II. dijelu priručnika).

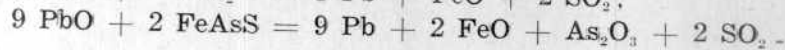
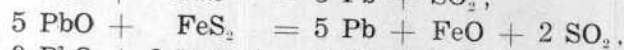
Postupak raščinjanja u loncu ima prednost pred onim raščinjanja u zdjelici, jer omogućuje skupljanje plemenitih kovina u jedan regulus iz veće odvage ispitivane tvari jednim taljenjem. Time se eventualni gubici raščinjanja rasporede na veću odvagu, te je samo određivanje točnije od onog u zdjelici.

Raščinimo li rudu, koja sadrži uz ostale sastojine mnogo sumpora, arsena i antimona uz dodatak olovnog oksida redukcionog sredstva i taljiva u glinenom loncu, možemo se lako uvjeriti nakon chladienja i razbijanja lonca, da se je talina razdijelila u četiri sloja, radi njihove različite specifične težine.

Najdonji, specifički najteži sloj je olovni regulus, koji je nastao redukcijom olovnog oksida s prisutnim redukcionim sredstvima. Olovni oksid se naime lakše reducira od ostalih kovinskih oksida, a pogotovo kad je u suvišku (zakon o djelovanju masa). U prvom redu reducira dodano redukciono sredstvo (drveni ugljen, brašno ili vinski kamen):

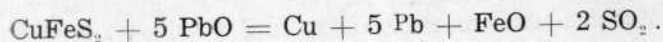


Zatim djeluju reduktivno i u rudi prisutni sulfidi:



Reducirano olovo legira se u rastaljenom stanju s prisutnim slobodnim, a djelomično i kemijski vezanim, plemenitim kovinama. Na sumpor, arsen i antimon kemijski vezane plemenite kovine razaraju se naime s prisutnim olovnim oksidom uz izlučivanje plemenitih kovina, koje se odmah legiraju s rastaljenim olovom (kemijske reakcije vidi kod postupka raščinjanja u

zdjelici). Na taj način rastaljeno olovo ekstrahira iz taline glavni dio plemenitih kovina. Od neplemenitih kovina legiraju se, t. j. ulaze u olovni regulus, veće ili manje količine bakra, antimona, bizmuta i kositra, već prema njihovom sadržaju u ispitivanoj tvari. Te kovine nastaju djelomično oksidacijom sulfida s olovnim oksidom:



Dakle od stanja ravnoteže reakcije ovisi, da li će u olovni regulus ući više ili manje tih kovina. Što je oksidacija snažnija, kao kod postupka raščinjavanja u zdjelici, bit će i ta ravnoteža više pomaknuta na stranu stvaranja oksida, koji se lako troskuje, te će i olovni regulus biti čišći. Isto tako što je kod raščinjavanja prisutno manje dotične kovine, ući će je manje u olovni regulus. Na taj način možemo na pr. dodatkom kremenog pijeska ili četvero- do peterostruke količine taljiva toliko razrijediti talinu na dotičnoj kovini, da se njen sadržaj u olovnom regulusu smanji na količinu, koja više ne smeta kod kupe-liranja (postupak određivanja plemenitih kovina u bakarnim rudama po Loevy-u).

Sloj iznad olovnog regulusa sastoji se iz arsenida i antimonida (njem. Speise, engl. i franc. speiss): bakra (Cu_3As , Cu_2As_2 , Cu_3Sb , Cu_2Sb_2), niklja (Ni_2As , NiAs , Ni_3As_2 , Ni_5As_2 , Ni_4As_3 , NiSb , Ni_3Sb_2), kobalta (Co_2As , CoAs , Co_3As_2 , Co_7As_2 , CoSb , CoSb_2) i željeza (Fe_2As , FeAs , Fe_3As_3 , FeSb_2 , Fe_3Sb), a donekle i kositra (SnAs , Sn_2As) i cinka (ZnSb , Zn_3Sb_2). Ti arsenidi i antimonidi vrlo lako rastapaju zlato i platinu, po svojoj prilici u obliku arsenida i antimonida (na pr. PtAs_2), dok teže rastapaju srebro (Ag_3Sb). Radi toga je sadržaj plemenitih kovina ovog sloja dosta velik.

Treći sloj je t. zv. kamen ili kamenac (njem. Stein, engl. i franc. matte), koji se sastoji iz eutektične smjese sulfida olova (PbS), bakra (Cu_2S), niklja (NiS , Ni_3S_2), kobalta (CoS , Co_2S_3 , CoS_2) i željeza (FeS). On lako rastapa srebro kao sulfid (Ag_2S) i na taj način sprječava kvantitativnu ekstrakciju srebra s olovom.

Najgornji, specifički najlakši sloj je troska, koja sadrži sastojine rudne jalovine (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO i t. d.) i druge troskovne sastojine ispitivane rude (okside i t. d.) u obliku lako taljivih silikata, aluminata, borata i t. d. U većini slučajeva ne sadrži plemenitih kovina.

Sva ta četiri sloja nisu međusobno oštro sasvim odijeljena, pogotovo ne drugi i treći sloj, radi male razlike u specifičnoj težini.

Iz gornjega dakle vidimo slijedeće: Kad u loncu raščinjamo rude, koje sadrže mnogo sumpora, arsena, bakra, niklja, kobalta, kositra i bizmuta, nastaju za kvantitativno određivanje plemenitih kovina ove nezgodne pojave:

1. Olovni regulus prima u sebe osim plemenitih kovina i veće ili manje količine bakra, antimona, bizmuta i kositra, te ga ne možemo kupelirati na čisto zrno plemenitih kovina.

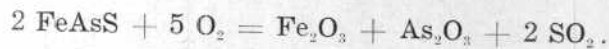
2. Stvaraju se arsenidi, antimonidi i kamen, koji sadrže veće ili manje količine plemenitih kovina, koje na taj način izbjegnu kvantitativnom određivanju.

3. Sulfidi ispitivane rude također reduciraju olovo iz olovnog oksida, pa ako su prisutni u suviše velikoj količini, dobijamo suviše veliki olovni regulus, čak i bez dodatka redukcionog sredstva.

Dakle kod raščinjavanja ruda s mnogo S, As, Sb, Cu, Ni, Co, Sn i Bi moramo ove ili prije raščinjavanja ukloniti ili ih tokom raščinjavanja napraviti neškodljivim. To je negativna strana postupka raščinjavanja u loncu, jer je bezuvjetno potrebno znati sastav ispitivane tvari, odnosno njeno ponašanje za vrijeme raščinjavanja, da možemo dodati potrebno ispravno taljivo i ispravnu količinu redukcionog sredstva.

Gornje štetne sastojine ispitivane tvari, odnosno njihovo djelovanje, možemo ukloniti: oksidacionim prženjem, rastapanjem, oksidacionim taljenjem i raščinjanjem u prisutnosti željeza.

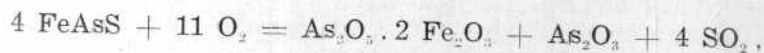
Oksidacionim prženjem uklanjamo iz ispitivane tvari sumpor i arsen, a djelomično i antimon. Pržimo na temperaturi ispod tališta prisutnih sulfida, arsenida i antimonida uz pristup zraka, koji oksidira ove u lako hlapive SO_2 , As_2O_3 i Sb_2O_3 , a oslobođene kovine u odgovarajuće okside:



Međutim kod te oksidacije stvaraju se i nehlapivi ili teško hlapivi viši oksidacioni produkti, kao sulfati:

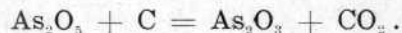


zatim bazični arsenati i antimonati:

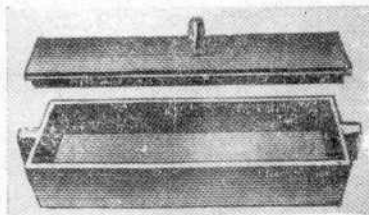


koji bi se ponovno reducirali kod procesa raščinjavanja s redukcionim sredstvom u sulfide, arsenide i antimonide. Radi toga

odajemo za vrijeme prženja drvenog ugljena, koji te više oksidacione produkte natrag reducira u lako hlapive:



Za vrijeme prženja mogu lako nastati gubici plemenitih kovina, naročito ako je suviše visoka temperatura (iznad 600°C) i ako prenaplo pržimo. Kod toga izlazeće hlapive tvari (As_2O_3 i Sb_2O_3) povuku sa sobom plemenite kovine ili ove ishlape, ako su prisutni njihovi lako hlapivi spojevi (na pr. zlatni telurid AuTe_2). Zato se predobrada rude prženjem izbjegava. Ako je ipak moramo izvesti, onda postupamo na sljedeći način. Tanki sloj usitnjene rude stavi u glinenu zdjelicu ili četverouglastu posudicu za prženje (sl. 109.), iznutra pre-

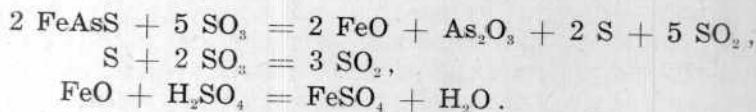


Sl. 109. — Posudica za prženje.

mazanu kredom, da se tvar kod prženja ne uhvati za stijene. Pržiti počni kod što niže temperature, koju to polaganije diži, što je tvar lakše taljiva. Arsenidi i antimonidi se lakše tale od sulfida, među kojima je vrlo lako taljiv Sb_2S_3 . Za vrijeme prženja tvar oprezno miješaj, da se može što lakše oksidirati sa zrakom. Kada više nema mirisa po SO_2 i ne izlaze bijele pare od As_2O_3 i Sb_2O_3 , dodaj uz dobro miješanje u dva ili tri maha isti volumen prašine drvenog ugljena. Kod toga nastupa redukcija i ponovno izlaze SO_2 , As_2O_3 i Sb_2O_3 . Temperaturu drži i opet što je moguće nižom. Kada su konačno prestali izlaziti SO_2 , As_2O_3 i Sb_2O_3 , povisi temperaturu, da ugljen potpuno izgori i da se stvore kovinski oksidi. Time je prženje završeno i cgorina više nema kovinski sjaj sulfida, arsenida i antimonida. Nakon ohlađenja usitni ogorinu i dalje ju raščini u loncu kao oksidnu rudu.

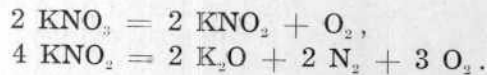
Rastapanjem uklanjamo iz rude skoro sve gore spomenute štetne sastojine, tako da se ono i najviše upotreb-ljava. Za rastapanje, odnosno raščinjanje, uzimamo već prema sastavu rude razr. ili konc. HNO_3 ili H_2SO_4 . Kako HNO_3 do-

nekle rastapa i zlato, uzimamo je samo kod određivanja srebra. Kod upotrebe H_2SO_4 uparavamo u svakom slučaju do SO_3 -para, koje izvrše konačno oksidaciono raščinjanje. Kod tog raščinjanja razaramo sulfide, arsenide i antimonide, te nastaju topivi sulfati, arseniti i antimoniti, a djelomično i arsenati i antimonati uz razvijanje SO_2 i djelomično izlučivanje sumpora:

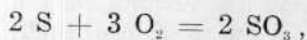


Nakon raščinjavanja i razrijeđenja s vodom nalazi se srebro u rastopini, a zlato u netopivom ostatku. Radi toga moramo i srebro prevesti u netopivi ostatak obaranjem s NaCl ili KBr kao netopivi AgCl , odnosno AgBr (AgBr je manje topiv od AgCl). Osim toga dodamo i olovna acetata ili nitrata, koji s prisutnom H_2SO_4 daje talog PbSO_4 . Ovaj u stanju nastajanja povuče sa sobom i najsitnije djeliće plemenitih kovina raspršenih u rastopini. Netopivo zatim odfiltriramo, talog vrlo dobro izaperemo vodom (najbolje uz prethodno dekantiranje), filter spalimo i ostatak konačno raščinimo kao oksidnu rudu.

Oksidaciono taljenje. Dodamo li rudi kod raščinjavanja u loncu jakog oksidacionog sredstva, oksidiraju se sulfidi, arsenidi i antimonidi u sulfate, arsenate i antimonate i ovi prelaze u trosku. Kao oksidaciono sredstvo obično uzimamo salitru i to kalijevu (KNO_3), jer je manje higroskopna od natrijeve. Salitra se kod visoke temperature raspada na kalijev nitrit (KNO_2) a kod još više temperature na kalijev oksid (K_2O) uz izlučivanje kisika:



Oslobodeni kisik oksidira sumpor sulfida u SO_3 :



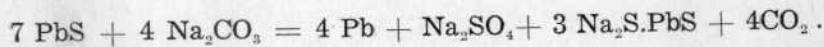
koji s prisutnim alkalijama u troski daje sulfat:



Oksidacijom sulfida smanjuje salitra njihovo redukciono djelovanje na olovni oksid, t. j. priječi izlučivanje olova. Zato

oksidacionu moć salitre izražavamo u gramima oksidiranog olova: 1 g KNO_3 oksidira oko 4 g Pb. Postoje dvije mogućnosti oksidacionog taljenja: ili dodamo salitre toliko, koliko je potrebno da smanjimo redukcionu moć sulfida, t. j. da dobijemo olovni regulus propisne težine od 18—20 g; ili dodamo salitre u suvišku i nakon potpune oksidacije sulfida provedemo dodatkom redukcionog sredstva redukciono taljenje na olovni regulus (Balling-ov postupak). Prvi postupak se više upotrebljava. U svakom slučaju moramo predpokusom odrediti potrebnu količinu salitre (vidi na str. 292).

Uklanjanje sumpora sa željezom. Dodamo li u lonac kod raščinjanja sulfidne rude u suvišku željeza, veže se sumpor sulfida na željezo stvarajući željezni sulfid FeS . Bez prisutnosti željeza rastvara u taljivu prisutna soda samo jedan dio sulfida stvarajući natrijev sulfid i sulfat uz izlučivanje kovine:



Nastali dakle natrijev sulfid (Na_2S) veže nerastvoreni dio kovinskog sulfida (PbS) u dvostruki sulfid ($\text{Na}_2\text{S.PbS}$). Ako je međutim prisutno i željezo, rastvara ovo dalje kovinski sulfid dvostrukog sulfida tako, da veže njegov sumpor u željezni sulfid (FeS), koji također daje dvostruki sulfid s natrijevim sulfidom:



Na taj se način dakle rastvori sav sulfid, a nastali $\text{Na}_2\text{S.FeS}$ ide u trosku, jer se lako rastapa u bazičnoj troski.

Željezo dodajemo obično u obliku žice ili klinaca (čavala), koje utaknemo u smjesu za raščinjanje. Nakon raščinjavanja izvadimo iz taline nepotrošeno željezo pazeći kod toga, da ne izvučemo i rastaljene djeliće olova. Još je jednostavnije da raščinjamo sulfidnu rudu izravno u željeznom loncu (debljina stijena oko 15 mm). Po ovom postupku možemo raščinjati samo one sulfidne rude, koje sadrže vrlo malo arsena, antimona, bakra i pirita. Sa željezom naime izlučeni antimon (Sb):



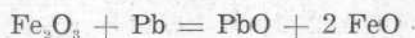
ide većim dijelom u olovni regulus, dok se na isti način izlučeni bakar raspodijeli na regulus i trosku. Arsen pak većim dijelom stvara sa željezom arsenid (Fe_2As), koji se skupi iz-

nad olovnog regulusa i sadrži prilične količine plemenitih kovina.

Sastav taljiva kod postupka raščinjanja u loncu ovisi u prvom redu od toga, da li raščinjamo kiselu, bazičnu ili neutralnu rudu. Kisele rude sadrže kremen, odnosno silikatnu jalovinu (SiO_2), koju vežemo u trosku bazičnim taljivom: Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 , PbO . Bazična taljiva stvaraju s kremičnom kiselinom kisele jalovine lako taljive silikate (olova, natrija ili kalija), koji sa suviškom olovna oksida i boraksa daju žitkiju trosku. Obično računamo, da je za vezanje 10 g SiO_2 potrebno oko 37 g PbO i 18 g Na_2CO_3 . Bazične rude sadrže bazičnu jalovinu (Al_2O_3 , CaO i MgO) i bazične kovinske okside. Njih vežemo u trosku kiselim taljivom: boraksom i kremenim pijeskom, koji daju lako taljive borate, silikate, boro-silikate i t. d. (vidi str. 280). Da bude troska žitkija dodajemo uz kiselo taljivo i sodu i u suvišku PbO . Rudama, koje sadrže gipsa ($\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$), barita (BaSO_4) i kasiterita (SnO_2), dodajemo i nešto fluorita (CaF_2), koji se lako tali i rastapa ih. Olovni oksid mora biti u taljivu u svakom slučaju u suvišku već radi toga, da što više spriječi svojim oksidacionim djelovanjem redukciju ostalih kovina, t. j. njihovo prelaženje u olovni regulus, kao i da oksidira prisutne sulfide (vidi str. 280). PbO uzimamo dva do četiri puta toliko, kolika je odvaga ispitivane tvari. Na 30 g odvage dodajemo obično 50—100 g PbO i to više kod sulfidnih a pogotovo bakarnih ruda, jer se inače reducira i suviše bakra, koji ide u olovni regulus. Sode ili NaHCO_3 ili smjese $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ u taljivu uzimamo jedan do dva puta, kolika je odvaga rude. Kod jako kiselih ruda (kremena, kremenog pijeska i silikata) uzmemo na 10 g SiO_2 oko 37 g PbO i 18 g Na_2CO_3 . Količina boraksa u taljivu je obično 20—30% od težine odvage rude, t. j. kod 30 g odvage 5—10 g boraksa i to više dodajemo bazičnim i oksidnim rudama. Kremenog pijeska dodajemo uz boraks jako bazičnim rudama (koje sadrže vrlo malo SiO_2) i to do 30% od odvage rude.

Količinu redukcionog sredstva potrebnog za redukciju PbO u olovni regulus odredimo predpokusom (po Treadwellu-u). Kod toga se držimo principa, da sa što manje olova ekstrahiramo plemenite kovine iz ispitivane tvari, jer kod kupelacije suviše teškog olovnog regulusa nastaju osjetljivi gubici plemenitih kovina. Najpovoljnije rezultate dobijemo, ako je kod 30 g odvage rude olovni regulus težak 18—20 g. Tu najpovoljniju težinu olovnog regulusa možemo

dobiti jedino, ako izvršimo i predpokus raščinjanja. Već smo naime naprijed spomenuli (str. 284), da i sulfidne rude djeluju reducirajuće na PbO. Posljedica je toga, da i sama ruda izlučuje više ili manje olova. Suprotno pak djeluju oksidne rude, koje svojim oksidacionim djelovanjem djeluju nasuprot redukciji PbO u Pb, t. j. kao da oksidiraju izlučeno olovo:



i na taj način smanjuju težinu olovnog regulusa ili čak spriječavaju njegovo stvaranje. Dakle kod raščinjanja reducirajućih ruda (već ih po boji možemo prepoznati: žute, sive, modro-crne, crne i t. d.) ili ćemo dodati manje redukcionog sredstva, nego što odgovara njegovoj redukcionoj moći, ili ga uopće ne trebamo dodati, ili ćemo čak morati redukcionu moć rude smanjiti dodatkom oksidansa (KNO_3). Obratno kod oksidirajućih ruda (obično od Fe_2O_3 crveno smeđe obojene) moramo dodati veću količinu reducirajućeg sredstva, da smanji oksidirajuće djelovanje rude.

Predpokus. Za predpokus uzmemo svega 5 g rude i težinu dobijenog regulusa preračunamo na odvagu, u kojoj zatim želimo odrediti plemenite kovine. Na pr. kod odvage od 30 g množimo dobivenu težinu regulusa sa 6 ($6 \times 5 = 30$) ili kod odvage od 120 g sa 24 ($24 \times 5 = 120$) i t. d. Dakle:

5 g rude
80 g olovne gleđe
15 g sode
5 g boraksa

stavi u predgrijani odgovarajući glineni lonac (sl. 108 L), tako da je sadržaj lonca najviše do $\frac{3}{4}$ njegove visine. Sve vrlo dobro pomiješaj sa željeznom lopaticom i prekrij sa 3—5 mm visokim slojem izarene kuhinjske soli. Ili odvage rude i taljiva izmiješaj na dosta širokom sjajnom papiru, tako da naizmjenično podižeš uglove lista. Zatim saspi kvantitativno u odgovarajući lonac, koji možeš pokriti šamotnim poklopcem. Lonac stavi u užarenu peć (sl. 108 T) i sadržaj rastali kod što niže temperature. Zatim podigni temperaturu i ako se sadržaj suviše pjeni, dodaj još nešto kuhinjske soli. Kod raščinjanja razvijaju se plinovi CO , CO_2 , SO_2 i t. d., nastali gornjim kemijskim reakcijama između rude i taljiva. Nakon 30—40 minuta nestaje mjehurića i talina

mirno teče. Za to vrijeme se olovni regulus potpuno odijeli od troske i skupi na dnu lonca. Nakon 10—20 minuta izvadi lonac iz peći, udari par puta oprezno s kliještima po stijenama lonca i zatim udari oprezno par puta s loncem o pod, da se i one olovne kuglice, koje se drže stijena lonca, skupe na dnu u regulus. Nakon potpunog ohlađenja razbij lonac, odijeli oprezno čekićem regulus od troske i vagni ga. Težinu regulusa preračunaj na buduću odvag u rude. Rezultat može biti slijedeći:

1. Preračunata težina olovnog regulusa je 18—20 g. Dakle sama ruda djeluje reducirajuće upravo toliko, da kod samog određivanja ne moramo uopće dodati redukcionog sredstva.

2. Preračunata težina olovnog regulusa je manja od 18 g. Ruda djeluje reducirajuće, ali premalo, tako da moramo dodati kod samog određivanja i redukcionog sredstva. Iz poznate redukcionog moći redukcionog sredstva (1 g drvena ugljena reducira oko 30 g Pb, 1 g brašna 10—12 g Pb i 1 g vinskog kamena oko 5 g Pb) izračunamo potrebnu količinu ovako. Neka je na pr. preračunata težina olovnog regulusa 10 g, t. j. za oko 9 g premala. Za reduciranje tih 9 g Pb potrebno je: $\frac{9}{30} = 0,3$ g drvenog ugljena ili $\frac{9}{10} = 0,9$ g brašna ili $\frac{9}{5} = 1,8$ g vinskog kamena. Dakle kod samog određivanja moramo još dodati taljivu 0,3 g drvenog ugljena ili 0,9 g brašna ili 1,8 g vinskog kamena, da dobijemo regulus propisne težine od 18—20 g.

3. Preračunata težina olovnog regulusa je veća od 20 g. Ruda djeluje jako reduktivno i suvišak redukcionog moći moramo kompenzirati dodatkom salitre. 1 g KNO_3 oksidira 4 g Pb. Neka je na pr. dobivena težina regulusa 35 g, t. j. za oko 16 g prevelika. Za oksidiranje tih 16 g Pb potrebno je: $\frac{16}{4} = 4$ g KNO_3 . Dakle kod samog određivanja dodamo taljivu i 4 g salitre. Ili općenito potrebnu količinu salitre izračunamo iz formule: $(\text{težina regulusa} - 19)/4 = \text{g } \text{KNO}_3$.

4. Uopće se nije reducirao olovni regulus. Ruda je ili neutralna ili djeluje oksidirajuće. U tom slučaju napravimo ponovni predpokus uz dodatak 1 g drvenog ugljena (ili brašna ili vinskog kamena). Iz težine olovnog regulusa ovog predpokusa izračunamo zatim za određivanje potrebnu količinu redukcionog sredstva ovako. Neka je na pr. 1 g drvenog ugljena reducira regulus težine 27 g. Ruda djeluje oksidi-

rajuće, jer bi inače morao 1 g drvenog ugljena reducirati 30 g olova. Dakle 5 g rude oksidira $30 - 27 = 3$ g olova. Hoćemo li zatim kod budućeg određivanja odvagnuti na pr. 30 g rude, onda tih 30 g rude oksidira: $3 \times \frac{30}{5} = 18$ g olova. Dakle olovni regulus iz 30 g rude uz dodatak 1 g drvenog ugljena imao bi težinu $30 - 18 = 12$ g, t. j. za 6 g premalu od propisne težine. Moramo dakle dodati više od 1 g drvenog ugljena. Za tih 6 g Pb potrebno je: $\frac{6}{30} = 0,2$ g drvenog ugljena. Prema tome kod raščinjanja 30 g ove rude moramo dodati taljivu 1,2 g drvenog ugljena, da dobijemo olovni regulus težak $18 - 20$ g.

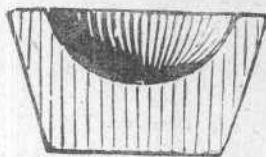
Na temelju rezultata predpokusa izvedemo zatim samo određivanje uz dodatak potrebne količine propisnog taljiva. Kod serijskih određivanja možemo rastaljenu talinu izliti u naročitu željeznu čašu s kalotastim dnom, gdje se talina i regulus brzo ohlade, a šamotni lonac možemo ponovno upotrebiti za slijedeće raščinjanje. Od troske očišćeni olovni regulus iskušemo u kockicu tupih ivica. Ako je olovni regulus krhak (sadrži suviše antimona, bakra i t. d.), troskamo ga uz dodatak olova i nešto boraksa u zdjelici, dok nije dovoljno čist. Ako smo kod raščinjanja u loncu ipak dobili suviše težak olovni regulus, smanjimo težinu troskovanjem u zdjelici uz dodatak nešto boraksa.

Izbor postupka raščinjanja. Rude, koje sadrže vrlo male količine plemenitih kovina, lakše raščinjamo u loncu, jer možemo uzeti mnogo veću odvagu. Isto tako raščinjamo u loncu oksidne rude, kao i one, koje sadrže isključivo bazičnu jalovinu, jer zahtijevaju suviše boraksa kod raščinjanja u zdjelici. Obratno rude, koje sadrže As i Sb kao i mnogo Cu, Co i Ni, jednostavnije je raščinjati u zdjelici, jer nije potrebna predobradba s kiselinom. Ako ne ćemo izvesti predpokus raščinjanja u loncu, moramo i sulfidne rude raščinjati u zdjelici (ili izvršiti dvostruko taljenje u loncu po Balling-u).

KUPELIRANJE

Pod kupeliranjem razumjevamo dokimastičku operaciju odjeljivanja plemenitih kovina od olova olovnog regulusa kao i od ostalih neplemenitih kovina u regulusu. Odjeljivanje se osniva na oksidacionom taljenju (t. j. uz pristup zraka) olovnog regulusa, pri čemu se olovo oksidira u lako taljivi olovni oksid (taliste 883°C). Ovaj zatim dalje oksidira ostale neplemenite kovine regulusa u odgovarajuće okside, koji se više ili manje rastapaju u rastaljenom olovnom oksidu.

Kupeliramo u t. zv. kupeli (njem. Kupelle, engl. cupel) (sl. 110). To je neka vrsta vrlo porozne zdjelice debelih stijena, napravljena iz koštanog pepela, magnezijevog oksida ili cementa. Kupela radi svoje poroznosti lako upija rastaljeni olovni oksid, kao i u njemu rastopljene ostale okside. Količina dakle u regulusu sadržanih neplemenitih kovina ne smije biti suviše velika, takô da se nastali oksidi mogu rastopiti u olovnom oksidu i na taj način ući u kupelu. Naročito su nepoželjni željezni, kositrejni, nikaljni, kobaltov i cinkov oksid, koji prave rastaljeni olovni oksid suviše viskoznim, tako da vrlo teško ulazi u kupelu. Osim toga veće količine antimona i cinka u olovnom regulusu prave u kupeli sitne pukotine (ispucana kupela), koje dovodaju do gubitaka plemenitih kovina. Općenito stra-



Sl. 110. — Kupela.

ne primjese u olovnom regulusu kod upijanja u kupelu povuku sa sobom i plemenite kovine, te tako dovodaju do gubitaka. Dakle što je olovni regulus čišći, kupeliranje je lakše i točnije. Plemenite kovine se kupeliranjem ne oksidiraju i na koncu procesa zaostanu na kupeli kao sjajno kovinsko zrno. No ipak tokom kupeliranja uđe u poroznu kupelu i nešto plemenitih kovina i to tim više, što je temperatura kupeliranja veća i što je prisutno manje olova. Međutim ostali gubici plemenitih kovina su to veći, što je teži olovni regulus. Kako su ovi gubici daleko veći od onih u prisutnosti manje olova, moramo kod kupeliranja uvijek izbjegavati nepotreban suvišak olova. Naročito su veliki gubici kod previsoke temperature kupeliranja, jer dolazi do hlapljenja plemenitih kovina, pogotovo srebra, bilo samih, bilo s drugim primjesama regulusa. Osim toga dolazi i do oksidacije srebra s olovnim oksidom, koji povuče srebrni oksid također u kupelu. Na koncu su svi ti gubici plemenitih kovina to veći, što dulje traje kupeliranje. Gubici su procentualno veći kod manjih zrna plemenitih kovina (2—4%) nego kod većih (do 1%). Isto tako su veći kod srebrnih nego kod zlatnih zrna.

Postupak. Da što više izbjegnemo gore navedene gubitke plemenitih kovina, moramo naročito oprezno kupelirati.

Postupak je slijedeći. Kupela može upiti približno vlastitu težinu olova. Zato za kupeliranje uzmi kupelu 5—10 g težu od olovnog regulusa i stavi je u svijetlo-crveno usijanu (900 do 1000°C) taljiku peći. Kod tog zagrijavanja izadu iz kupele vlaga i CO_2 , koji bi mogli kod kupeliranja prouzrokovati frcaenje olova. Nakon 10—15 minuta povuci kliještima kupelu u prednju polovicu taljike, stavi u kupelu olovni regulus i zatvori taljiku. Radi visoke temperature olovo se brzo rastali i prevuče tamnom kožicom oksida. Kada je ova nestala, pokaže se svijetla ispupčena površina olova, koja se jako puši od olovnih para. Sada otvori taljiku i ulazeći zrak snažno oksidira rastaljeno olovo u olovni oksid, koji u formi sitnih sjajnih kapljica poput masti pliva po površini olova, oksidira ostale neplemenite kovine, rastapa njihove okside i zajedno s njima ulazi u poroznu kupelu. Ulaskom zraka u taljiku snizimo njenu temperaturu, što je i potrebno, da ne dođe do gubitaka plemenitih kovina. Kod ispravne temperature kupeliranja užarene su taljika i kupela tamno-crveno (oko 700°C) i to kupela je nešto tamnija od taljike. S površine olova dižu se snažno vrtlozi olovne pare, a površina olova je obrubljena uskim svijetlim prstenom gleđe. Temperaturu kupele možemo ravnati i pomoću željezne lopatice, koju lagano pomičemo amo i tamo iznad kupele i češće hladimo u vodi. Kod preniske temperature dižu se olovne pare sasvim polagano, prsten olovne gleđe je taman i širok, te postoji opasnost, da se sve skrutne (»zamrzne«), pogotovo, ako olovni regulus sadrži suviše stranih primjesa. Zamrznuti regulus bacimo, jer zahtijeva kod ponovnog kupeliranja visoku temperaturu, jer skrutnuti olovni oksid treba temperaturu od oko 900°C, da se ponovno rastali. Kod tako visoke temperature dolazi do gubitaka plemenitih kovina, pogotovo srebra. Kod samog kupeliranja, koje je u toku, ne moramo držati temperaturu taljike na visini tališta olovna oksida (883°C), već mnogo nižom (oko 700°C), jer se kod oksidacije olova oslobađa toplina, koja sama povisi temperaturu nastalog olovnog oksida iznad njegovog tališta. Radi toga je potreban i dovoljan pristup zraka, jer će kod premalo zraka oksidacija biti slabija, a time i temperatura taline niža, te će se konačno regulus »zamrznuti«. Kod suviše visoke temperature kupela je svijetlo užarena, olovna para se diže ravno s površine olova, a prstena olovnog oksida nestane.

Tokom kupeliranja smanjuje se olovno zrno, postaje viskoznije i sjajnije radi sve većeg sadržaja teže taljivih plemenitih kovina. Temperatura taljike znatno opadne, pa je pod konac kupeliranja povisimo jačim loženjem, pomicanjem ku-

pele u unutrašnjost taljike ili djelomičnim zatvaranjem taljike. To je potrebno i radi toga, jer reakciona toplina stvorena oksidacijom sve manje količine olova biva sve manja. Dakle za uklanjanje posljednjeg dijela olova potrebna je visoka temperatura taljike (950—1000°C, t. j. svijetlo-crvena žar). Kapljice glede postaju sve veće, te pod kraj kupeliranja nestanu, a na zrnu se stvori vrlo tanka kožica olovna oksida. Na ovoj radi njene različite debljine dolazi do loma i odbijanja svjetlosti, te se prelijeva u duginim bojama (t. zv. iriziranje). Kožica konačno postaje sve slabija, iznenada nestane, pojavi se glatko zrno plemenitih kovina, koje prije nego se skrutne zasija: kažemo, da je zrno »progledalo«. Kod vrlo malih zrna plemenitih kovina ne opažamo više tu pojavu, već se uzima, da je kupeliranje završeno, kad kupela postane tamna i više se ne puši. Time je kupeliranje završeno i ako je u kupeli zaostalo malo zrno od par miligrama, izvadimo odmah kupelu iz taljike. Ako pak zaostanu veća zrna, pokrijemo ih s drugom ugrijanom kupelom i pustimo da se u peći ohlade, jer inače dolazi do prskanja srebrnih zrna i na taj način do gubitaka. Srebro naime u rastaljenom stanju upija volumen kisika oko 20 puta od svog volumena, kojeg kod skrućivanja ponovno otpušta tako naglo, da dolazi do prskanja srebra. Nakon potpunog ohlađenja izvadimo iz kupele zrno plemenitih kovina pomoću pincete i očistimo ga keficom. Propisno kupelirano zrno je gore sjajno, a dolje mutno. Mala zrna su okrugla, dok veća zrna imaju oblik polukugle. Kod preniske temperature kupelirana zrna imaju mutnu i obično od kožice olovna oksida žutu površinu, a na donjem dijelu imaju privjesak od nedovoljno uklonjenog olova (t. zv. olovna vreća). Ovakva zrna, kao i ona propisno kupelirana, ali za koja sumnjamo, da sadrže još suviše bakra i bizmuta, kupeliramo ponovno uz dodatak nešto olova. Kako kod tog ponovnog kupeliranja nastaju i ponovni gubici plemenitih kovina, kupeliramo uporedo i točno odvagnutu i približno istu količinu čistog srebra ili zlata. Ovaj slijepi pokus najbolje je izvršiti uporedo kod svakog kupeliranja i nastale gubitke plemenitih kovina kod slijepog pokusa dodati nadevoj težini ispitivanog zrna plemenitih kovina.

Propisno kupelirano i očišćeno zrno plemenitih kovina vagnemo, već prema njegovoj veličini, na običnoj ili polumikro-vagi (na 0,01 mg točno). Dobijemo ukupnu težinu svih u ispitivanoj tvari sadržanih plemenitih kovina: srebra, zlata i platine (kao i ostalih platinskih kovina). Prema boji i ostalim karakteristikama zrna možemo zaključiti na prisutnost i donekle približni sadržaj pojedinih plemenitih kovina:

1. Ako je zrno žuto, sadrži više od 400‰ Au.
 2. Ako je zrno bijelo, sadrži manje od 400‰ Au.
 3. Zlatno zrno s već samo 0,1‰ Pt ima na sebi mutnu mrljicu, koja kod više od 3‰ Pt obaviće cijelu površinu zrna. Kod više od 30‰ Pt prestaje pojava da zrno »progleda« i boja zrna je žuto crvena. Zrna s većim sadržajem od 200‰ Pt zamrznu se kod kupeliranja na 1150°C i zadrže u sebi mnogo olova. Srebrna zrna s više od 25‰ Pt su sve više mutna i tamnija i kod više od 400‰ Pt prelaze u sivu boju. Samo Au-Ag zrna s najviše 60‰ imaju još donekle oblik kugle uz držanje najviše temperature taljike.

4. Do 10‰ Pd daje na zrnju ružičastu mutnu mrlju, koja se kod većeg sadržaja rasprostire po cijeloj površini.

5. Već 4‰ Ir daje zlatnom zrnju crvenkasto žutu površinu, koja zatim prelazi u ljubičastu, a kod više od 100‰ u crnu. Srebrna zrna s više od 1‰ Ir imaju tamnu mrlju, a kod više od 5‰ prekriju se sa crnim pokrovom.

6. Od 1‰ Rh na više zlatno zrno je sve više crveno ljubičasto i počinje se pojavljivati sve veće crne mrlje. Kod srebrnih zrna s više od 1‰ Rh postaje površina sve više mutno crna.

7. Veće količine Ru se ne rastapaju u leguri olova i zlata, te se kao čađa izluče na kupeli. Srebrna zrna postaju mutna i sve tamnija već s 1‰ Ru.

8. Osmij se lako oksidira u hlapivi OsO_4 , koji hlapljenjem razori zrno.

9. Ir, Rh, Ru i Os ne legiraju se ili se vrlo teško legiraju sa zlatom i prave ga izvanredno krhkim.

Što se tiče temperature kupeliranja valja još spomenuti, da ona mora biti u zadnjem stupnju kupeliranja viša kod zlatnih nego srebrenih zrna. Naročito visoku temperaturu kupeliranja pogotovo pod konac kupeliranja (1100 do 1200°C, t. j. svijetlo-žuta žar) zahtijeva platina, jer tek kod visoke temperature možemo iz nje oksidacijom ukloniti svo olovo. Naravno da to dovoda do većih gubitaka srebra, te se ono iz ovakvih zrna ni ne određuje.

Temperaturu peći kod kupeliranja i raščinjanja možemo točno odrediti samo pirometrom, dok ju u praksi s dovoljnom tačnošću kontroliramo i prema boji žari:

početak žari	500°C
tamno-crvena žar	700°C
žar crvena poput trešnje	900°C
svijetlo-crvena žar	1000°C
svijetlo-žuta žar	1200°C
bijela žar	1300°C

Na koncu ćemo još spomenuti, da se zrno plemenitih kovina, koje sadrži telura, u času skrućivanja raširi i iz njega izlete sitne kuglice plemenitih kovina, a površina zaostalog zrna je mutna i isprepletena šarama.

ODJELJIVANJE.

Kupeliranjem dobijeno zrno obično je legura plemenitih kovina, pak ih moramo dakle jednu od druge odijeliti. Odjeljujemo ih rastapanjem zrna u HNO_3 ili H_2SO_4 . Kod rastapanja u razr. HNO_3 idu u rastopinu Ag i Pt, jer se i Pt rastapa u HNO_3 , koja sadrži AgNO_3 (nastao rastapanjem Ag u HNO_3), dok Au ostane nerastopljeno. Rastapanjem u konc. H_2SO_4 ide u rastopinu samo Ag, dok Au i Pt zaostanu nerastopljene.

Rastapanje u HNO_3 . 1. Au-Ag legura. Kvantitativno možemo rastopiti srebro iz Au-Ag legure u razr. HNO_3 , ako je odnos Au : Ag 1 : 8, t. j. ako je u leguri prisutno na 1 dio Au najmanje 8 dijelova Ag. Praktički je međutim dovoljno, da na 1 d Au dolazi 2,5—3 d Ag, jer u tom slučaju zaostane u nerastopljenom Au svega oko 0,1% Ag. Pogotovo dakle mala zrna plemenitih kovina od nekoliko miligrama ne trebaju za odjeljivanje sadržavati više Ag, nego što odgovara odnosu 1 : 3. Kod takve legure, koja sadrži na 1 dio Au 3 dijelova Ag, t. j. četvrtinu Au, kažemo u dokimastici, da je zlato »kvartirano«. Općenito međutim u dokimastici razumjevamo pod kvartiranjem legiranje plemenitih kovina s bilo kojom potrebnom količinom Ag (ili čak koje druge kovine, na pr. kadmija, koji se može također uzeti za kvartiranje mjesto Ag).

Nakon rastapanja u razr. HNO_3 zaostane zlato ili kao prašina ili kao ljuskice ili u čvrstom rupičastom obliku (kompaktno), već prema sadržaju Ag u leguri i koncentraciji HNO_3 . Kod rastapanja Au-Ag legure u HNO_3 spec. tež. 1,2—1,3 zaostane kompaktno Au, samo ako na 1 d Au dolazi najviše 4 d Ag. Sadrži li legura više Ag, raspadne se Au u prašinu, odnosno ljuskice. Ako međutim takvu leguru rastapamo u HNO_3 spec. tež. 1,06—1,09, zaostane ipak kompaktno zlato.

Naravno da je za izapiranje, žarenje i vaganje najpovoljnije kompaktno Au, jer ne dolazi tako lako do mehaničkih gubitaka kao kod zlatne prašine. Zato je dakle za odjeljivanje najpovoljnija kvartirana Au-Ag legura. Prema tome leguru, koja sadrži više Au, nego što odgovara odnosu 1 : 3, prije rastapanja kvartiramo. Leguru pak, čiji je sadržaj Ag veći, nego što

odgovara odnosu 1 : 4, kao i kvartiranu, rastapamo najprije u HNO_3 spec. tež. 1,06—1,09, a zatim iz nerastopljenog kompaktnog Au uklonimo još malo zaostalog Ag rastapanjem u HNO_3 spec. tež. 1,2—1,3.

Dakle prije rastapanja, odnosno kvartiranja, moramo znati približni sadržaj Au odnosno Ag legure. To možemo odrediti na više načina. Najjednostavniji i najpraktičniji je promatranjem boje Au-Ag zrna: ako je zrno žuto (svijetlo do tamno žuto), sadrži više od 500‰ Au, dok potpuno bijelo zrno sadrži više od 600‰ Ag. Točnije možemo prosuditi sadržaj zlata u Au-Ag leguri s više od 500‰ Au upoređivanjem boje ispitivanog zrna s bojom zrna ili pločica poznatog sadržaja Au za svakih 100‰ Au (postupak po Goldschmidt-u).

Još je točniji postupak, koji možemo primjeniti na sve Au-Ag legure (i one legirane s Cu), pomoću pokusnog kamena (njem. Strichprobe), koji međutim zahtijeva više vremena i iskustva. Za taj postupak su potrebni: pokusni kamen (jedna vrsta crnog škrljca, t. zv. lidit), snop igala poznatog sadržaja Au odnosno Ag i zlatotopka odnosno HNO_3 raznih koncentracija. Na pokusnom kamenu napravimo crtu s ispitivanom legurom i kraj nje jednako debele crte s iglama poznatog sadržaja Au. Već iz upoređenja boje crta možemo približno zaključiti na sadržaj Au u leguri. Crte zatim namočimo s jednom kapi razr. HNO_3 ili zlatotopke:

leguru do	380‰ Au s	HNO_3 spec. tež.	1,2				
„ „	460‰ „ „ „	„ „	1,3				
„ „	560‰ „ „ „	„ „	1,4				
„ „	660‰ „ „ „	„ „	1,2	+	3‰ konc.	HCl	
„ „	720‰ „ „ „	„ „	1,3	„	„	„	„
„ „	780‰ „ „ „	„ „	1,4	„	„	„	„

pa promatramo tok nagrivanja: legure istog sadržaja Au nagriva kiselina jednako brzo, a one, koje sadrže i Cu, ostavljaju jače zelenkastu rastopinu.

Ako nam stoji na raspoloženju više zrna plemenitih kovina iste ispitivane tvari, onda možemo odrediti, da li zrno ima za odjelivanje potreban sadržaj Ag tako, da ga obradimo s HNO_3 spec. tež. 1,2 : raspadne li se zrno u prašinu, sadrži više Ag nego što odgovara odnosu 1 : 3; ako se zrno samo na površini nagrize i postane smeđe, sadrži za odjelivanje premalo Ag.

Najjednostavniji je dakle postupak promatranjem boje zrna i na temelju nje zaključimo na količinu Ag potrebnu za kvartiranje ovako:

1. Zrno je tamno žute boje: zahtijeva za kvartiranje 2,5—3 puta toliko Ag, kolika mu je težina.
2. Zrno je svijetlo žute boje: zahtijeva za kvartiranje 2 puta toliko Ag, kolika mu je težina.
3. Zrno je potpuno bijele boje: za kvartiranje mu dodaj istu težinu Ag.

Kvartiranje. Zrno plemenitih kovina i za kvartiranje potrebnu količinu srebra (zrnato srebro za kvartiranje, potpuno bez Au) umotaj u komadić olovnog lima (olovni lim za dokimastička određivanja) težine oko 5 g i stavi u užarenu kupelu, koja se nalazi u taljiki peći. Za kontrolu gubitaka kod kupeliranja umotaj točno istu količinu samog srebra u 5 g teški komadić olovnog lima i stavi u drugu užarenu kupelu, koja se nalazi pokraj kupele s kvartiranim zrnom. Nakon propisnog kupeliranja (što niža temperatura i oprezno hlađenje zrna radi velikog sadržaja Ag) izvadi kvartirano zrno i podvrgni rastapanju, a srebrno zrno točno vagni. Dobijenu težinu Ag odbij od težine Ag nađene iza rastapanja kvartiranog zrna, jer je to težina kvartiranog Ag umanjena za težinu gubitaka kod kupeliranja.

Rastapanje. Kvartirano zrno očisti keficom i iskuj na poliranom nakovnju s poliranim čekićem u tanku pločicu. Kod kovanja postane Au-Ag legura krhka i lomljiva, te ponovnim žarenjem i naglim hlađenjem poprima svoju prvotnu mekoću i podatnost. Dakle iskovanu pločicu izari na čistoj kupeli i naglo ohladi stavljanjem na hladni lim od mjedi. Ako je pločica od većeg zrna, iskuj je u više mahova, a ne najedamput, da ne postane krhka, te nakon svakog kovanja izari i naglo ohladi. Veliko zrno iskuj u pločicu debljine oko 0,5 mm, izari, naglo chladi i zatim ju izvaljaj između dva polirana čelična valjka u tanku traku. Iskovanu, odnosno izvaljanu, pločicu ponovno izari i naglo ohladi. Zatim je savij (ako nije premalena) u smotak ili uvojak.

Rastapamo u Plattner-ovoj zdjelici ili u tikvici za odjeljivanje. Mjesto Plattner-ove zdjelice možemo uzeti i običan porculanski lončić niskog oblika (na pr. 25 mm visine i 35 mm promjera) ili zdjelicu za žarenje (na pr. Haldenwanger 33MF/2 ili 33b/2). Zdjelica ima prednost, jer u njoj možemo rastapati i prati i žariti nerastopljeno

zlatu, dok pak kod rada s tikvicom možemo uzeti više kiseline i kuhati. Radi toga zdjelicu uzmemo kod malih, a tikvicu kod većih zrna.

U zdjelicu odnosno tikvicu stavi par ccm HNO_3 spec. tež. 1,06 — 1,09 (već prema težini kvartiranog zrna), zagrij skoro do vrenja i u nju baci pločicu odnosno smotak. Za odjeljivanje je važno da leguru stavimo baš u vrelu HNO_3 . Za vrijeme rastapanja zagrijavaj stalno kiselinu, ali da ne vrije. Kada je reakcija rastapanja prestala (nestanak smeđih nitroznih plinova), odlij oprezno kiselinu i dodaj ponovno HNO_3 spec. tež. 1,2 — 1,3. Zagrijavaj 10 — 15 minuta skoro do vrenja, odlij kiselinu i zaostalo kompaktno zlato isperi 3 — 5 puta dekantiranjem s vrelom vodom. Zdjelicu sa zlatom oprezno osuši i zatim dobro izari, dok ne postane zlato kovinski sjajno i pojedini djelčići drže se čvrsto zajedno, te ga možeš nakon ohlađenja lako izvaditi iz zdjelice i vagati. Važi brzo, jer porozno zlato apsorbira plinove i postaje teže. Kod rastapanja u tikvici nakon izapiranja vrelom vodom, napuni tikvicu do vrha hladnom vodom, pokrij vrh s porculanskim lončićem za žarenje i oprezno preokreni. Praktičnije je uzeti naročiti neglazirani glineni lončić za žarenje zlata, na čijim se hrapavim stijenama kod izbacivanja tekućine zlatno zrnce zadrži i ne oklizne tako lako iz lončića. Kod toga uđe u lončić zlato i nešto vode iz tikvice. Sada izvuci tikvicu u kosom položaju toliko iz lončića, da joj je vrh grlića još uvijek ispod razine vode u lončiću. Zatim opreznim i naglim pokretom izvuci tikvicu, odlij vodu iz lončića, osuši ga, dobro izari i nakon ohlađenja vagni zlato. Ako težinu Au odbijemo od težine nekvariranog zrna, dobijemo težinu Ag u zrnu (ako nije prisutna Pt). Ili oborimo Ag s NaCl kao AgCl iz rastopine HNO_3 iza odjeljivanja. U tom slučaju moramo od nađene težine Ag odbiti težinu kvartiranog Ag, t. j. težinu kontrolnog zrna.

Da izbjegnemo točno kvartiranje zlata, kvartiramo Ag u suvišku, a da ipak iza rastapanja ne radimo sa zlatnim prahom, postupamo po Sterner-Rainer-ovako. Iza rastapanja odlij kiselinu, dodaj vode i zatim pomoću izvučene cijevi par kapi kemijski čiste žive (Hydrargyrum vivum pro anal.), t. j. upravo toliko, da se stvori tekući zlatni amalgam. Prokuhaj, odlij vodu i rastopi živu amalgama dodatkom konc. HNO_3 . Iza rastapanja zaostane zlato u obliku čvrste spužve, koju lako operemo i izvadimo iz tikvice. Zatim spužvu stavi u porculanski lončić i najprije opreznim grijanjem istjeraj vodu. Ako odmah jako žarimo, nastala vodena para rastrga

spužvu. Nakon žarenja je zlatna spužva čvrsta i možemo je lako vagati.

Za rastapanje potrebna HNO_3 mora biti za analizu (Acidum nitricum pro anal. 1,40), t. j. potpuno bez klora odnosno klorovih iona, dušičnate kiseline odnosno nitroznih smeđih plinova i H_2SO_4 . Ovi naime kod odjeljivanja rastapaju Au i tako dolazi do gubitaka. Naročito je nepoželjan klor, koji lako rastapa Au dajući zlatni klorid (AuCl_3). Ako u rastopini iza odjeljivanja nećemo određivati Ag, možemo HNO_3 osloboditi od klora odnosno klorida dodatkom nešto AgNO_3 i nastali talog AgCl odfiltrirati kroz stakleni lončić za filtriranje. Dušičnatu kiselinu odnosno nitrozne plinove uklonimo prokuhavanjem razr. HNO_3 prije rastapanja.

Razrijeđenu HNO_3 potrebne specifične težine pripremamo razrijeđivanjem konc. HNO_3 (spec. tež. 1,40) s vodom uz upotrebu areometra ili na 100 ccm konc. HNO_3 dodamo:

ccm H_2O :	690	450	140	50
spec. tež.:	1,06	1,09	1,2	1,3

2. Au-Pt-Ag legura. Iz legure, koja sadrži manje Pt od Au, možemo kvantitativno rastopiti Pt u HNO_3 , ako u leguri na 1 d Pt dolazi najmanje 12 d Ag. U praksi se radi i s odnosom Pt : Ag kao 1 : 8. Hoćemo li međutim dobiti nerastopljeno Au u kompaktnom obliku, smije biti na 1 d Pt najviše 12 d Ag. Naravno da kod kvartiranja zrna moramo dodati toliko Ag, da i prisutno Au kvartiramo. Kvartirano zrno zatim rastapamo najprije u HNO_3 spec. tež. 1,09, a onda u HNO_3 spec. tež. 1,3. U rastopinu ide s Pt i eventualno prisutan Pd, dok u Au zaostanu nerastopljene eventualno prisutne ostale platinske kovine (Ir i Rh).

Ako legura sadrži više Pt od Au, ne možemo Pt rastapanjem u HNO_3 potpuno odijeliti od Au. U tom slučaju odijelimo najprije Ag rastapanjem u H_2SO_4 , a zatim rastopimo zaostalo Au + Pt u zlatotopci i iz rastopine odijelimo Au od Pt po postupcima kvantitativne kemijske analize (vidi II. dio ovog priručnika); ili odijelimo Pt od Au po niže navedenom postupku.

Drugi postupak odjeljivanja Pt od Au rastapanjem u HNO_3 sastoji se u tome, da višekratnim kvartiranjem s Ag i rastapanjem u HNO_3 sve više smanjujemo

sadržaj Pt u leguri. Na taj način za kvartiranje dodano Ag nalazi se u sve većem odnosu prema zaostaloj Pt u leguri, što omogućuje konačno njeno kvantitativno odjeljivanje od Au. Kvartiramo s trostrukom težinom Ag od težine Au + Pt, tako da iza rastapanja uvijek zaostane kompaktno Au. Prednost ovog postupka je još i ta, da ne moramo predhodno znati sadržaj Pt u leguri, jer uvijek kvartiramo Au + Pt. Nezgodna je strana međutim postupka, što su višekratnim kupeliranjem i rastapanjem mogući gubici Au (kod svakog ponavljanja oko 0,22%).

Nakon kupeliranja iskuj odnosno izvaljaj kvartirano zrno (oprezno, jer je legura s Pt krhka). Zatim ga rastapaj najprije u HNO_3 spec. tež. 1,2, a onda u HNO_3 spec. tež. 1,3, isperi nerastopljeno, žari i važi. Nakon toga ponovno kvartiraj i rastapaj u HNO_3 i to ponovi tako dugo, dok zaostalo Au ne dobije stalnu težinu, što je obično nakon treće obrade.

Rastapanje u H_2SO_4 . H_2SO_4 upotrebljavamo za odjeljivanje Ag od Au + Pt odnosno Pt. Za kvantitativno rastapanje Ag iz Au-Pt-Ag legure mora biti prisutno na 1 dio Au + Pt najmanje 3—4 dijelova Ag. Kod odnosa (Au + Pt) : Ag kao 1 : 3 zaostanu Au + Pt u kompaktnom obliku, samo ako na 1 d Pt dolazi najmanje 5 d Au. Manjkajuće Au moramo dakle također dodati uz Ag kod kvartiranja i tu dodanu količinu odbiti od konačno nađene težine Au + Pt odnosno Au.

Ako legura sadrži samo Pt i Ag, potrebno je za kvantitativno rastapanje Ag u H_2SO_4 , da je odnos Pt : Ag najmanje kao 1 : 5. U tom slučaju međutim zaostane nerastopljena Pt kao prah, jer je za kompaktnu Pt potreban odnos Pt : Ag kao 1 : 2. Ako se ne radi o suviše točnim određivanjima, možemo kvartirati zrno i u tom odnosu.

Čista kipuća konc. H_2SO_4 (Acidum sulfuricum pro anal. 1,84) rastapa donekle i Pt. Sadrži li međutim konc. H_2SO_4 kod rastapanja i reducirajuća sredstva, kao As_2O_3 i Sb_2O_3 , ne rastapa više Pt. Konc. H_2SO_4 , koja na 100 ccm sadrži 22 ccm H_2O , također ne rastapa Pt, ako je zagrijana samo do 240°C . Dakle za odjeljivanje Ag od Au + Pt odnosno Pt uzmemo ili tu razrijeđenu H_2SO_4 ili konc. H_2SO_4 , koja na 1 litru sadrži 12 g As_2O_3 .

Za kvartiranje Au-Pt-Ag zrna potrebnu količinu Ag i Au odredimo predpokusom ovako. Zrnu dodaj trostruku težinu Au (tačno odvagnutu) i trostruku težinu Ag od težine zrna i dodanog Au. Sve zamotaj u komadić olovnog lima i kupeliraj kod visoke temperature (radi Pt). Dobijeno zrno

vagni, iskuj odnosno izvaljaj u pločicu i rastapaj u H_2SO_4 (vidi niže): razlika u težini između nekvartiranog zrna i netopivog, umanjenog za težinu dodanog Au, je težina Ag u zrnu. $Au + Pt$ ponovno kvartiraj s trostrukom težinom Ag i zatim rastapaj u HNO_3 (vidi gore): od dobijene težine Au odbij težinu kvartiranog Au i dobiješ težinu Au u zrnu, a razlika je Pt. Iz dobijenih vrijednosti za Au, Pt i Ag odredimo sada za kvartiranje potrebnu točnu količinu Ag i Au, te izvedemo s novim zrnem samo određivanje Au, Pt i Ag kao gore. Ako nam stoji na raspoloženju samo jedno zrno, onda ga odmah obradimo kao što je opisano za predpokus.

Rastapanje u konc. H_2SO_4 , koja sadrži As_2O_3 : leguru stavi u hladnu konc. H_2SO_4 , koja se nalazi u Plattner-ovoj zdjelici. Polagano zagrijavaj do snažnog rastapanja i konačno do vrienja. Kada prestanu izlaziti mjehurići (nakon 15—20 min.), ohladi i odlij kiselinu. Zatim dodaj ponovno H_2SO_4 , kuhaj oko 10 minuta (pazi da ne dođe do »udaranja« tekućine), kiselinu nakon ohlađenja odlij, zaostalo kompaktno $Au + Pt$ isperi dekantiranjem s vrelom H_2O , izari i važi.

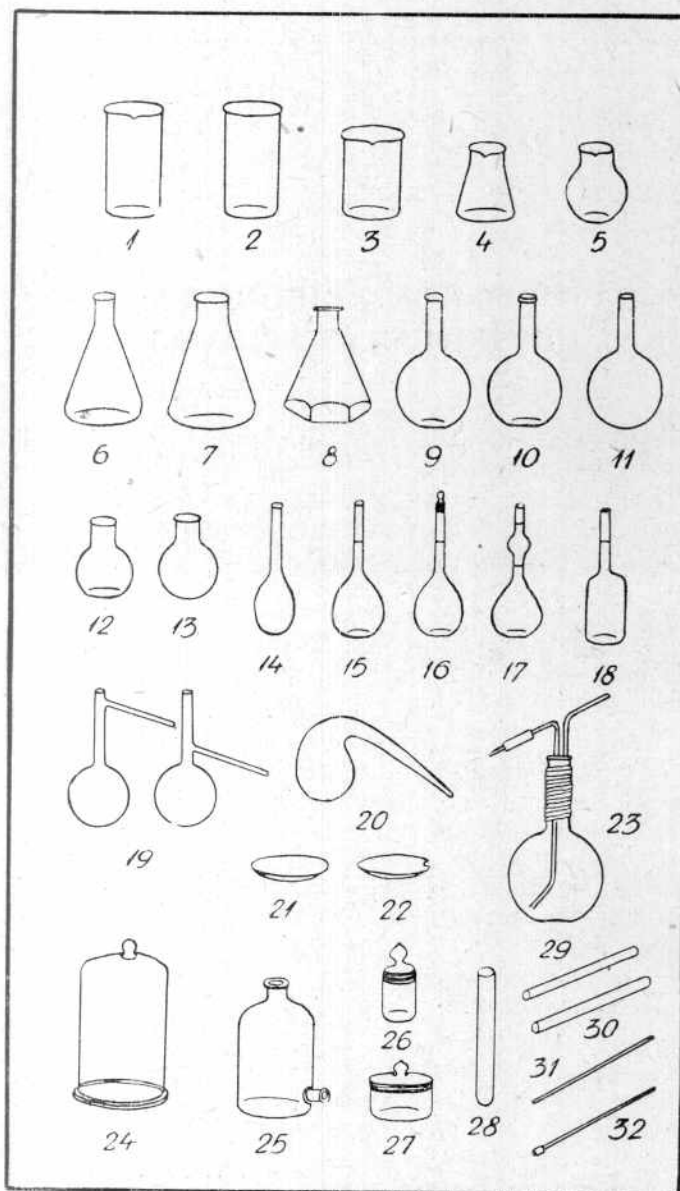
Rastapanje u razr. H_2SO_4 : u okruglu tikvicu od jenskog stakla stavi oko 25 ccm gornje razr. H_2SO_4 , dodaj leguru i zagrijavaj 15 minuta na $240^\circ C$ (termometar!). Nakon ohlađenja oprezno odlij kiselinu i ponovi još dva puta zagrijavanje sa svježom kiselinom. Zatim isperi nerastopljeno dekantiranjem s vrelom H_2O , napuni tikvicu do vrha hladnom H_2O , pokrij s porculanskim lončićem i opreznim preokretanjem tikvice prenesi nerastopljeno u lončić. Vodu iz lončića oprezno odlij ili ispari na vodenoj kupelji, lončić osuši, izari i vagni $Au + Pt$ odnosno samu Pt.

VIII. O LABORATORIJSKOM PRIBORU I NEKIM LABORATORIJSKIM OPERACIJAMA

U laboratorijski pribor spadaju sve one sprave i stvari, kojima se služimo kod kemijskog ispitivanja u laboratoriju. To su najprije razni aparati za prerađivanje uzorka, kao drobilice, mlinovi, mužari, aparati za polovljenje uzorka, sita i sl., pa onda razni aparati potrebni za pojedine operacije, kao vage (od grubih do finih analitičkih vaga), sušionici, peći, stakleni, porculanski i metalni pribor za rastapanje uzorka (čaše, zdjele, tikvice, posude, lijevci, lončići i t. d.), izvađanje gravimetrijskih i volumetrijskih operacija, razni aparati za neka posebna određivanja, kao aparati za elektrolizu, potenciometri, kolorimetri, aparati za analizu plinova, kalorimetri i mnogi drugi.

Na sl. 111.—115. prikazan je sav glavniji laboratorijski pribor. Potanje opisivanje svakog pojedinog predmeta, s kojim se susrećemo u laboratoriju, nije potrebno, jer je to svakom čovjeku iz laboratorija poznato, a mnogo je toga i opisano na drugim stranicama ove knjige. Ovdje ćemo samo ukratko reći nešto o laboratorijskom priboru, što smatramo najvažnijim, a što se često ne zna.

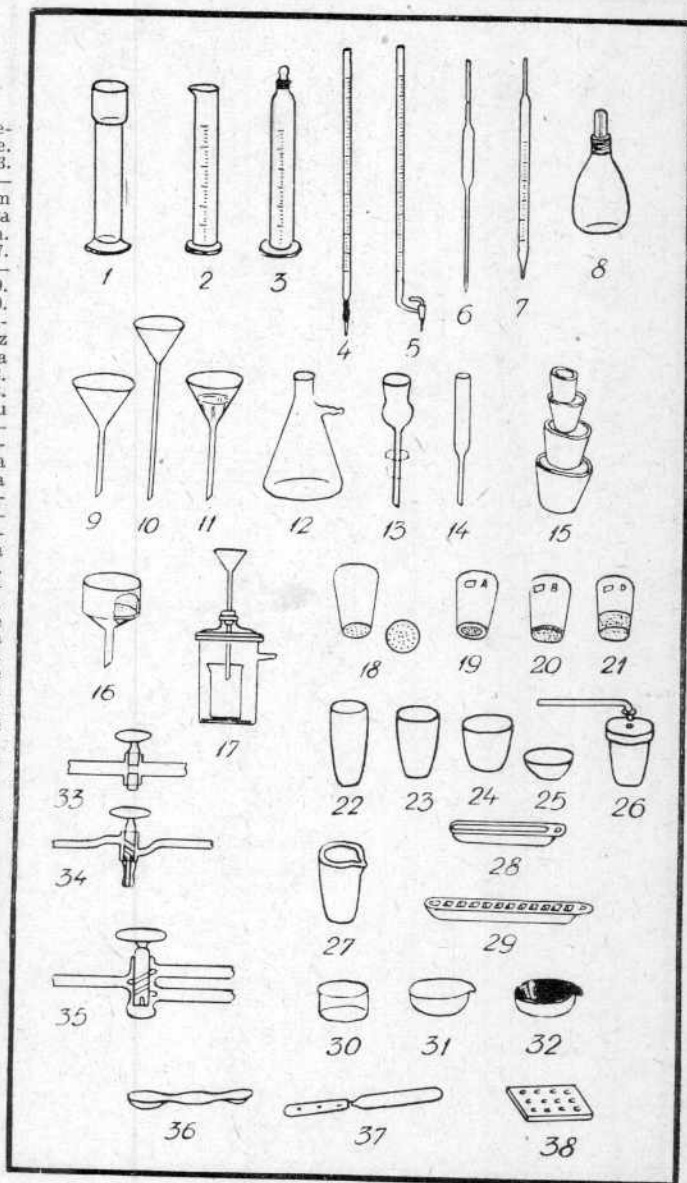
I ako bi morao znati i znadeš, ipak često zanemaruješ laboratorijski pribor i ne držiš ga u redu, što se sve osvećuje kod rada s njim. U laboratoriju mora vladati red. Svaka stvar mora biti na svom određenom mjestu, po mogućnosti uvijek čista, uredna i spremna da ti posluži. Stvari, koje su se polupale ili pokvarile, stavi na posebno mjesto, da ih imaš pred očima, da na njih ne zaboraviš, pa da ih čim prije uzmogneš popraviti ili dadeš popraviti. Posuđe, koje si upotrijebio i koje je dakle nečisto, pa ti više ne služi, ne pusti stajati na radnom stolu, nego ga skloni na mjesto, na kojem jedan pomoćnik ovo



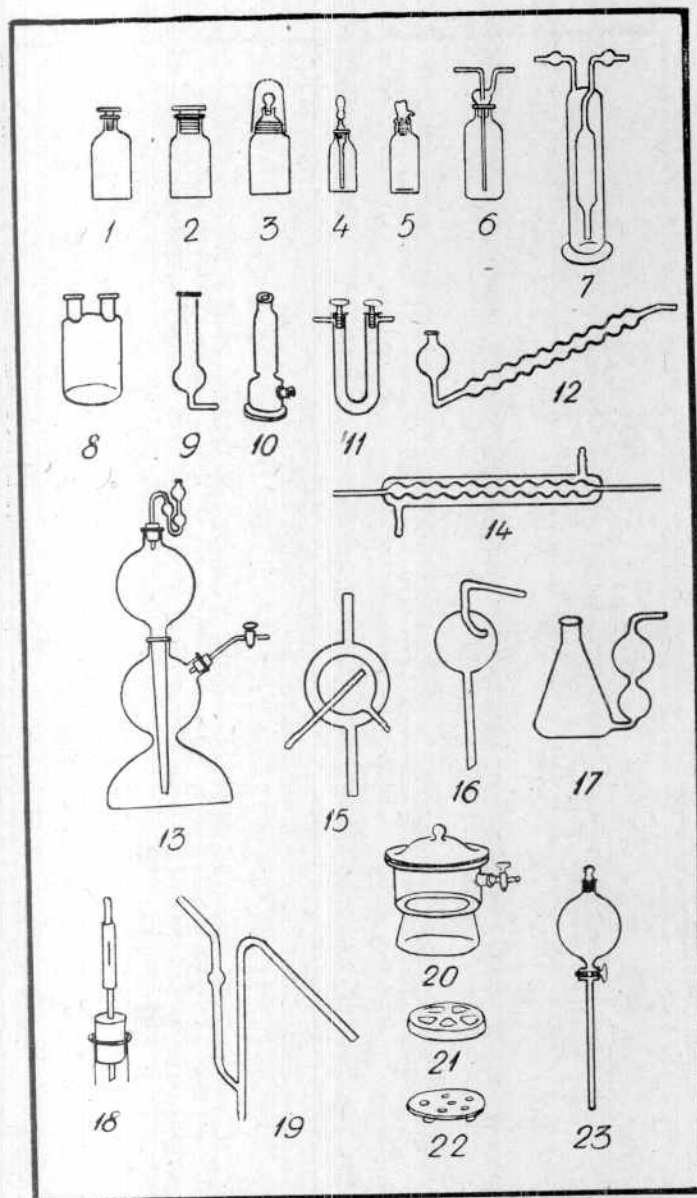
1. Visoka čaša s kljunom ili izljevom. —
2. Visoka čaša bez kljuna (bez izljeva).
- 3. Niska čaša s izljevom (Griffin). —
4. Philips-ova čaša (s izljevom). — 5. Okrugla čaša (s izljevom). — 6. Erlenmajerica sa običnim vratom. — 7. Erlenmajerica sa širokim vratom. — 8. Tikvica za sedimentaciju. — 9. Okrugla tikvica sa ravnim dnom. — 10. Okrugla tikvica sa ravnim dnom i rubom na vratu. — 11. Okrugla tikvica (za destilaciju). — 12. Okrugla tikvica širokog vrata sa ravnim dnom. — 13. Okrugla tikvica širokog vrata. — 14. Kjeldahl-ova tikvica. — 15. Odmjerna tikvica bez čepa. — 16. Odmjerna tikvica sa čepom. — 17. Tikvica po Wislicenus-u. — 18. Tikvica po Stohmann-u. — 19. Tikvice s nastavkom za destilaciju. — 20. Retorta. — 21. Staklo (stakalce) od ure. — 22. Staklo (stakalce) od ure sa rupom za štapić. — 23. Boca-štrcaljka sa zaštitnom špagom na vratu. — 24. Stakleno zvono. — 25. Boca s tubusom. — 26. Visoka posudica za vaganje. — 27. Niska (široka) posudica za vaganje. — 28. Epruveta, kušalica. — 29. Staklena cijev. — 30. Staklena vakuum-cijev. — 31. Stakleni štapić. — 32. Stakleni štapić s gumenim nastavkom (engl. »poli-cemane«).

Sl. 111. — Laboratorijski pribor I.

1. Cilindar za mjerenje specifične težine. — 2. Menzura. — 3. Menzura s čepom. — 4. Bireta s gumenim pipcem. — 5. Bireta sa staklenim pipcem. — 6. Pipeta. — 7. Graduirana pipeta. — 8. Piknometar. — 9. Obični lijevak. — 10. Lijevak s dugim vratom. — 11. Lijevak iz prašnog stakla za brzu filtraciju. — 12. Boca sisaljka. — 13. Nastavak za filtraciju za bocu-sisaljku. — 14. Allihn-ov nastavak. — 15. Serija gumenih prstenova za filtraciju kroz lončiće za filtriranje. — 16. Büchner-ov lijevak. — 17. Uređaj za filtraciju uz sisanje. — 18. Gooch-ov lončić s pločicom. — 19. Lončić za filtriranje A. — 20. Lončić za filtriranje B. — 21. Lončić za filtriranje D. — 22. Prstoliki lončić iz porculana. — 23. Visoki lončić iz porculana. — 24. Obični lončić iz porculana. — 25. široki lončić iz porculana. — 26. Rose-ov lončić sa poklopcem i nastavkom. — 27. Lončić za taljenje. — 28. Porculanska ladica. — 29. Porculanska ladica. — 30. Posudica za kristalizaciju. — 31. Porculanska zdjela. — 32. Tamno glazirana porculanska zdjela. — 33. Stakleni pipac. — 34. Trohodni stakleni pipac (u tri smjera). — 35. Trohodni stakleni pipac (u tri smjera). — 36. žlica, kašika. — 37. željezna lopatica. — 38. Porculanska pločica s jažicama.



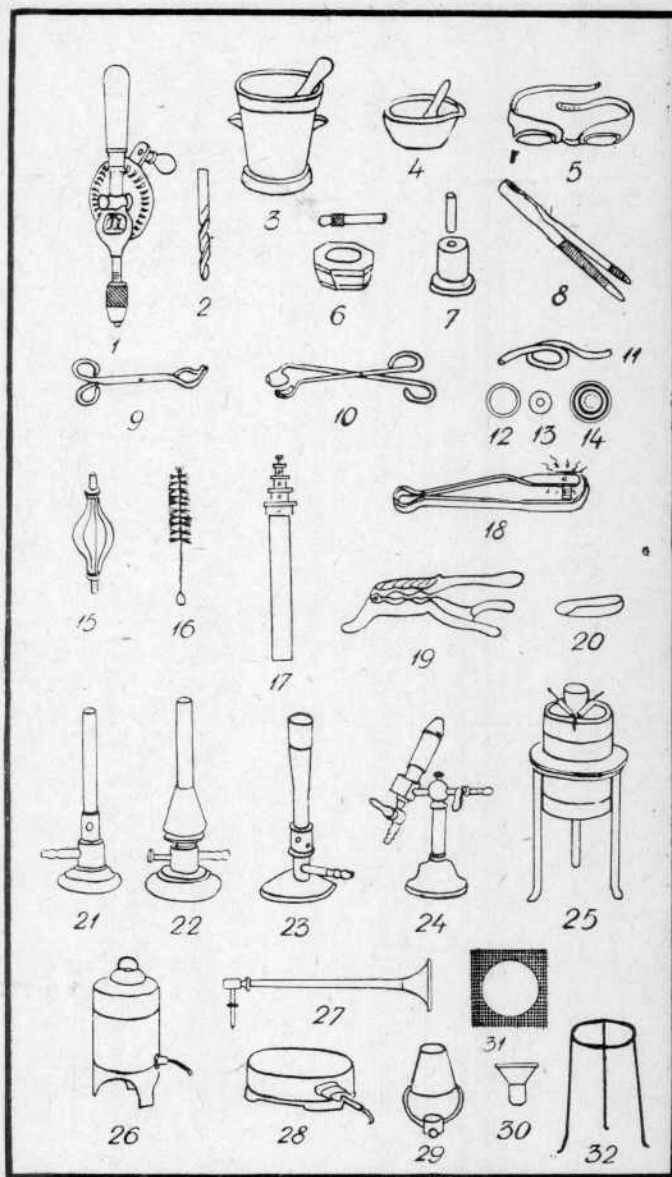
Sl. 112. — Laboratorijski pribor II.



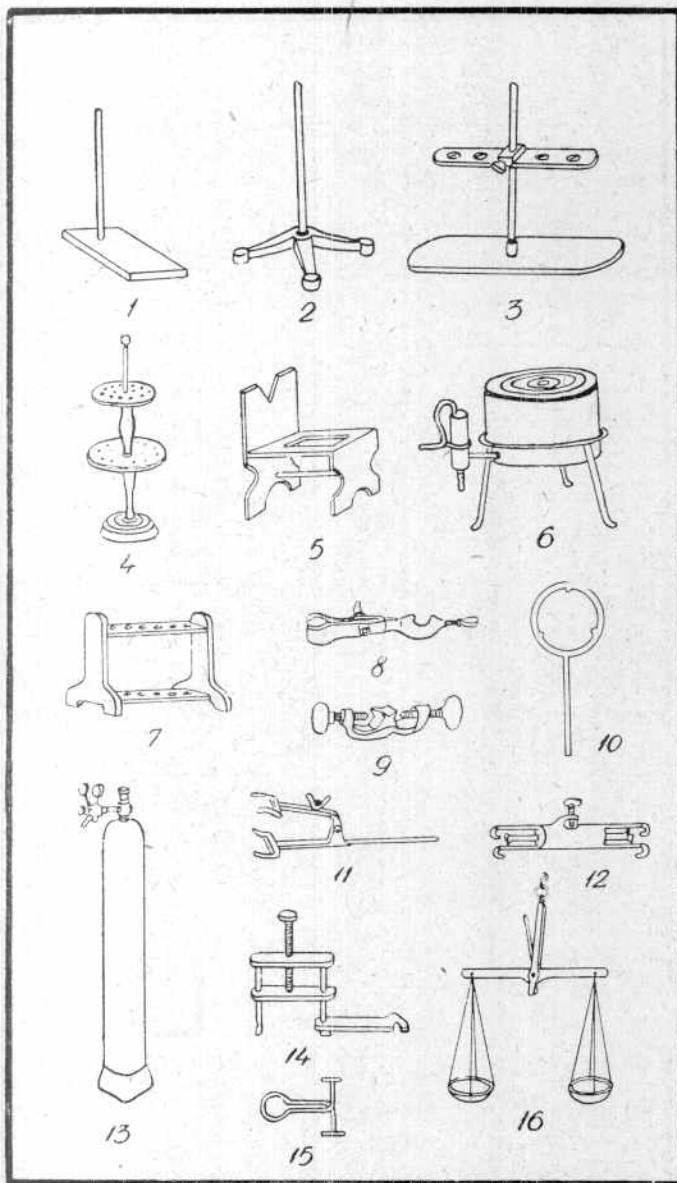
1. Boca za reagen-
 cije (s uskim vra-
 tom). — 2. Boca za
 reagenције sa širokim
 vratom. — 3. Boca za
 reagenције s kapom.
 — 4. Boca - kapalica.
 — 5. Boca - kapalica.
 — 6. Boca za ispiran-
 je plinova. — 7. Bo-
 ca za ispiranje pli-
 nova. — 8. Woulff-ova
 boca (s dva otvora).
 — 9. Nastavak za su-
 šenje ili čišćenje pli-
 nova. — 10. Boca ili
 toranj za sušenje ili
 čišćenje plinova. —
 11. U-cijev. — 12. Ci-
 jev s 10 kuglica. —
 13. Kipp-ov aparat.
 — 14. Liebig-ovo hla-
 dilo. — 15. Soxhlet-
 ovo hladilo. — 16.
 Nastavak za destila-
 ciju. — 17. Erlen-
 majerica s nastavkom
 za apsorpciju. — 18.
 Bunsen-ov ventil. —
 19. Teglica. — 20.
 Eksikator s tubusom.
 — 21. Uložak za eksik-
 ator. — 22. Uložak
 za eksikator. — 23.
 Lijevak za izmučka-
 vanje i odjeljivanje.

Sl. 113. — Laboratorijski pribor III.

1. Ručna bušilica za uzimanje uzorka. —
2. Srdlo (nož) bušilice. —
3. Čelični ili brončani mužar (avan) s tučkom. —
4. Porculanska ili staklena tarionica s pistilom. —
5. Zaštitne naočali. —
6. Ahatna tarionica s pistilom. —
7. Dijamantni mužar. —
8. Pinceta. —
9. Kliješta. —
10. Kliješta-hvataljka za živu. —
11. Gumena cijev. —
12. Presjek obične gumene cijevi. —
13. Presjek gumene cijevi za vakuum. —
14. Presjek tlačne gumene cijevi s platnim uloškom. —
15. Gumena duvaljka. —
16. Kefica za čišćenje. —
17. Serija noževa-bušilica za čepove. —
18. Upaljač. —
19. Sprava za mekšanje plutenih čepova. —
20. Ladica za odvage. —
21. Bunsen-ov plamenik. —
22. Teclu-ov plamenik. —
23. Méker-ov plamenik. —
24. Plinska duvaljka. —
25. Šamotni prsteni sa tronogom za žarenje lončića. —
26. Električna peć. —
27. Puhaljka. —
28. Električno grijalo. —
29. Dimnjak za plamenik. —
30. Dimnjak za plamenik. —
31. Azbestna mrežica. —
32. Željezni tronog.



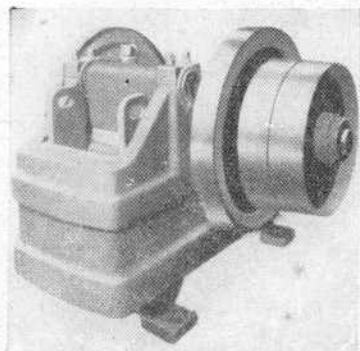
Sl. 114. — Laboratorijski pribor IV.



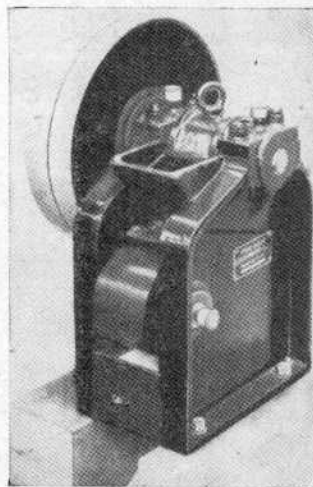
1. Stalak. — 2. Tro-
 nožni stalak. — 3.
 Stalak za filtraciju.
 — 4. Stalak za pipete.
 — 5. Stalak za titra-
 ciju Mn. — 6. Vode-
 na kupelj. — 7. Sta-
 lak za epruvete. —
 8. Hvatalka s mufom.
 — 9. Mufa. — 10. Že-
 ljezni obruč. — 11.
 Hvatalka. — 12. Hva-
 taljka za birete. —
 13. Bomba (boca) za
 komprimirane plino-
 ve. — 14. Štipaljka,
 zažimač. — 15. Šti-
 paljka, zažimač. —
 16. Iručna vaga.

Sl. 115. — Laboratorijski pribor V.

posuđe pere. Tek kad ga on dobro opere, najprije kiselinom ili običnom vrućom vodom, a onda destiliranom vodom, kad se dobro ocijedi i osuši, stavi ga u ormar ili ladice na odgovarajuće mjesto. Stakleno suđe zamazano od organskih tvari (smole, ulje i sl.) isperi tehničkim benzolom, ksilolom i sličnim rastapalima. Odmjerno suđe (pipete, birete, odmjerne tikvice i sl.) isperi kromsumpornom kiselinom (vidi str. 147). Finije i skuplje staklene aparate ne daj na pranje među ostali pribor, nego ga rađe sam isperi, osuši ili obriši i spremi, vjerojatnije je, da se tako neće polupati. Staklene stvari ne postavljaj bilo kako u ormaru: čaše neka budu među čašama, poredane po veličini i obliku, tikvice među tikvicama i t. d.



Sl. 116. — Drobilica.

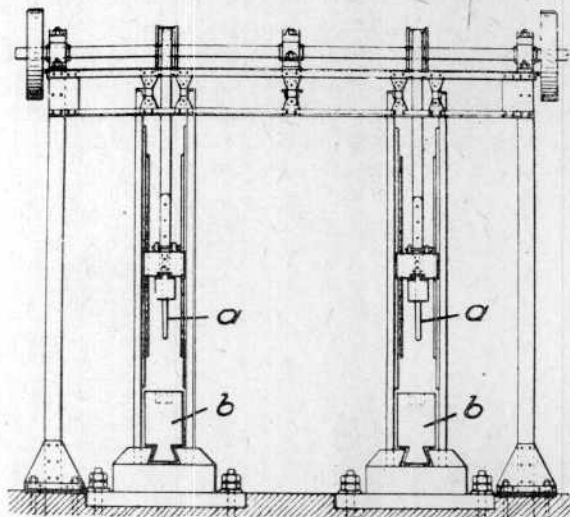


Sl. 117. — Mala laboratorijska drobilica.

Ako se čovjek nauči na red, brzo će uvidjeti, kolike mu prednosti on pruža. Kad bi čovjek radio sam u jednom laboratoriju, još bi mu se moglo dopustiti nered, jer se on u svom neredu možda najbolje snalazi, ali kako u laboratorijima ne radi samo jedan čovjek nego više njih, to se ne smije dozvoliti, da svi ovise o neredu jednoga, pa se mora bezuvjetno zahtjevati, da se svi drže reda, da se izbjegnu tako sve česte nesuglasice i svađe, što je uvijek skopčano sa neizbježivim i nepotrebnim gubitkom korisnog vremena. Pouči mlade drugove, koji su tek došli u laboratorij, na red i prisilili ih na to da ga

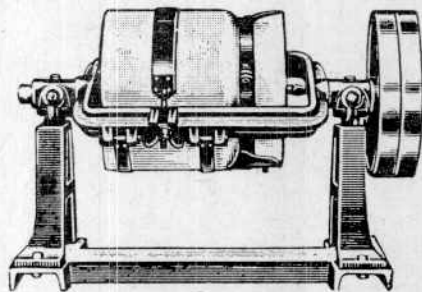
se drže. Oni to neće smatrati tiranijom, ako kod toga ne pretjeruješ i ne tražiš od njih red do sitničavosti.

Drobnice su obično veći aparati (sl. 116.) i služe za prethodno drobljenje većih komada, no ima i naročito zgodnih manjih laboratorijskih modela (sl. 117.).



Sl. 118. — Tucalo: *a* tučak; *b* mužar (»stupa«).

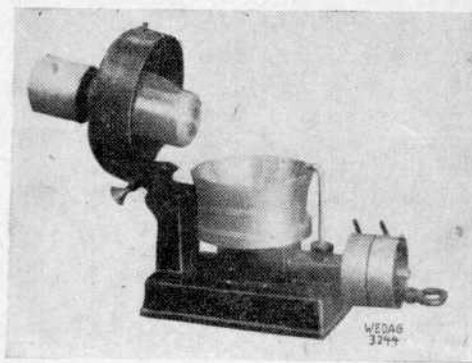
Za usitnjavanje krtih kovinskih proba (kao sirovog željeza, ferolegura i t. d.) služe t. zv. tucala (sl. 118.). Dio,



Sl. 119. — Porculanski kuglični mlin.

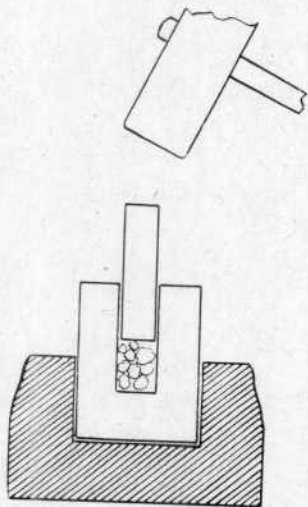
u koji dolazi proba, kao i onaj koji tuca, je iz specijalnog tvrdog i žilavog čelika.

Za daljnje mrvljenje zdrobljenih komada obično služe porculanski bubnjevi puni tvrdih porculanskih kuglica t. zv. kuglični mlinovi (sl. 119.). Neprestanim miješanjem iz-

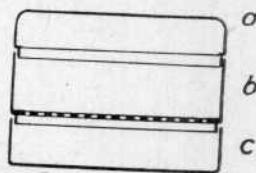


Sl. 120. — Mehanički tarionik.

među kuglica i plašta bubnja drobi se materijal u finu prašinu. Ima ovakovih mlinova i iz željeza sa čeličnim kuglicama.



Sl. 121. — Dijamantni mužar.



Sl. 122. — Presjek metalnog sita.

Mužara i tarionika ima svakojakih od čeličnih i brončanih do porculanskih, staklenih i ahatnih, bilo ručnih

bilo na mehanički pogon (sl. 120.). Mužari služe za prethodno drobljenje, a tarionici za mrvljenje probe u finu prašinu. Ahatni je tarionik relativno jako skup i zato ga čuvaj. On služi za mrvljenje raznih ruda ili silikatnog materijala u najfiniju prašinu. Kolikogod je to mrvljenje naporno i dosadno, ipak je potrebno, jer njime sebi znatno olakšavamo kasniji posao kod rastapanja ili raščinjavanja. Ako naime silikat ili rudu nismo smrvili u finu prašinu, moramo često kasnije dvaput raščinjavati, a to se ne isplati. Kušaj pod zubima fino samljeveni materijal: lako ćeš osjetiti, kad je dovoljno fin. Za drobljenje male količine ruda upotrebljavamo rado t. zv. dijamantni mužar iz naročito tvrdog čelika (sl. 121.).

Samljevenu tvar sijemo kroz fina sita. Najbolje je, ako imamo normirana sita. Kod njih je točno određen broj rupica na cm^2 površine sita, kao i debljina žice i širina rupica (ili promjer rupica kod grubljih sita). Svako normirano sito ima svoj broj, kvadrat kojega daje broj oka na cm^2 površine sita. Normirana su sita data u tablici, a na sl. 122. je prikazan prerez kroz sito, gdje je a = poklopac, b = sito, c = posuda u kojoj se skuplja prosijani materijal.

DIN 1170

Promjer rupa u mm:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
	15	20	25	30	40	60	70	80	90	100	

DIN 1171

Broj sita	Rupa na cm^2	Širina rupe mm	Debljina žice mm
6	36	1,0	0,65
8	64	0,75	0,50
10	100	0,6	0,40
12	144	0,5	0,34
16	256	0,4	0,24
20	400	0,3	0,20
24	576	0,25	0,17
30	900	0,20	0,13
40	1600	0,15	0,10
50	2500	0,12	0,08
60	3600	0,10	0,065
70	4900	0,088	0,055
80	6400	0,075	0,050
100	10000	0,060	0,040

Upotrebljavaj po mogućnosti jedno sito za sijanje ugljena, drugo za sijanje rudače, treće za sijanje silikatnog materijala i t. d.

Sušionici su obično električni ili (rjeđe) plinski. Najbolji su naravno električni, a osobito oni koji rade s automatskim reguliranjem temperature. Imaš li koji slabiji sušionik, kontroliraj njegov rad s točnim termometrom, upoznaj njegove pogreške, označi na regulatoru, do kojeg ga mjesta moraš okrenuti, da ti daje potrebitu temperaturu i ne dopusti, da se bilo tko igra s regulatorom.

Manje količine tvari, koje ne smijemo grijati, sušimo u eksikatoru. Sredstva za sušenje su bezvodni CaCl_2 , silika-gel i P_2O_5 u prahu. Silika-gel je plave boje, dok je svjež, a kad primi dosta vlage, postaje ružičast, pa ga onda moramo opet reaktivirati sušenjem. U eksikatoru možemo sušiti i pod vakuumom, stoga eksikator ima nastavak sa staklenim pipcem, koji se priključi na sisaljku, ali u tom slučaju ne smije imati ravni nego izbočeni poklopac. Kad ga otvaramo, moramo najprije opreznim otvaranjem pipca polagano pustiti zrak u nj, inače bi nagla struja zraka raznijela tvar, koju smo osušili. Postoje vakuum-eksikatori i s električnim grijanjem, a obično su iz aluminijske.

Električne peći su razne konstrukcije. One su redovito dobre i vrlo praktične. Važno je znati, koje je grijaće tijelo u njima. Ako je to žica od CrNi, onda s njom ne možemo i ne smijemo ići na višu temperaturu od 1000°C , jer bi inače peć pregorila. Ako je grijaći ovoj od platine, možemo peć tjerati bez straha do 1150°C , a za kratko vrijeme i na nešto višu temperaturu. Peći sa silundumom ili silitom (= silicijevim karbidom) možemo grijati na višu temperaturu (do 1400°C), a tako i peći sa grafitom ili grafitnim ugljenom (do 2000°C i više). Za keramičke i dokimastičke laboratorije konstruirane su mnoge plinske peći, kojima možemo postići visoku temperaturu (čak do 1800°C). To su redovito mufolne peći, t. j. u njima žareni materijal dolazi u jednu mufolu (taljiku) od teško taljivog silikatnog materijala, tako da ne dolazi u doticaj sa sagorjevnim plinovima.

Od plinskih plamenika najpoznatiji su Bunse-ov, Teclu-ov i Méker-ov. Kod prva dva se često desi, da uz preveliki dovod zraka plamen »zaskoči«, t. j. da se plin upali u unutrašnjosti samog plamenika na uskom mjestu, iz kojeg izlazi. Tada se plamenik jako ugrije, pa se može i guma rastaliti i upaliti, a plamenik često gori nemirno. U tom slučaju

zatvori dovod plina i kad se plamenik ohladi, ponovno ga upali.

Ako su potrebne više temperature od onih što daju obični plinski plamenici, uzimamo plinske duvaljke. Kod ovih se u plamen plina duva zrak ili čak kisik, sagorjevanje je jače, a time je i temperatura plamena viša.

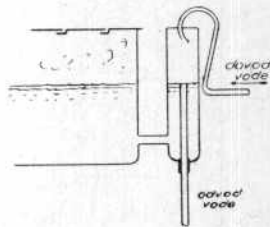
Kad nemamo plina, upotrebljavamo plamenike na špirit ili benzinske pare.

Bolje izrabljujemo temperaturu plamena plamenika ili duvaljke, ako lončić, kojeg žarimo, stavimo između dva zaštitna šamotna prstena, koji priječe pristup hladnog zraka i isijavanje topline (sl. 114/25).

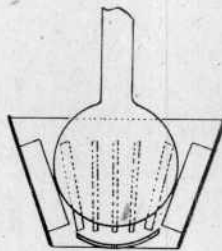
Kod žarenja direktnim plamenom plamenika ili plinske duvaljke može plamen lako doći u doticaj sa žarenim tijelom u lončiću. Želimo li to zapriječiti, možemo lončić pokriti poklopcem ili ga staviti u zaštitni lonac ili ga položiti na kosu azbestnu ploču providenu rupom, tako da lončić svojim donjim dijelom ulazi u nju. Time se sagorjevni plinovi odbijaju od azbestne ploče i ne dolaze do materijala u lončiću.

Kad zagriješ tekućinu u epruveti, ne grij je s dna, nego uz mućkanje odozgo prema dnu, jer će inače na dnu stvorena para izbaciti tekućinu iz kušalice.

Zgodne su i grijače ploče na električnu struju. U njima se nalazi CrNi žica uložena u keramičkoj masi. Toplina se daje regulirati regulatorom, a možemo je regulirati i time, da postavimo ispod čaše više ili manje azbestnih pločica.



Sl. 123. — Presjek kroz vodenu kupelj.



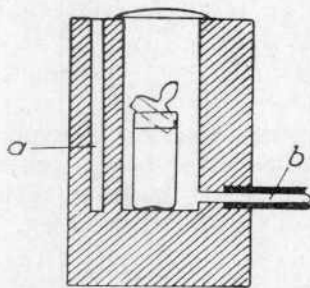
Sl. 124. — Babo-ov lijevak.

Isparavanje i blaga zagrijavanja vršimo na vodenoj kupelji. Ona je konstruirana tako, da nikad ne ostane bez vode. U posebni nastavak sa strane neprestano kapa voda nadomještavajući onu, koja se isparila, u koliko je previše, otiče kroz posebnu (staklenu) cijev (sl. 123.).

Veću temperaturu nego na vodenoj kupelji postizavamo na uljnoj kupelji. To je obična metalna posuda ili lonac, u kojoj se nalazi parafinsko ulje ili čak kruti parafin, dok se u rjeđim slučajevima upotrebljava i glicerol. Ovakve kupelji daju temperaturu od 250 i 300° C, odnosno kod glicerina do 220° C. Na više temperature ne smijemo ići, jer se počinju razvijati jake pare.

Osim uljnih kupelji često u laboratoriju upotrebljavamo pješčane kupelji i zračne kupelji. Tip zračne kupelji je i t. zv. Babo-ov lijevak (sl. 124.) iz željeza sa azbestnim rebrima, koja podržavaju posudu, koju griješ. Isparavaš li nešto na pješčanoj kupelji, pazi, da ti pri kraju ne počne štrcati ili prskati.

Za grijanje manjih količina tvari na nešto višu stalnu temperaturu upotrebljavamo aluminijev blok (sl. 125.). On ima i nastavak za uvođenje kojeg inertnog plina, ako je potrebno.



Sl. 125. — Aluminijev blok:
a udubljenje za termometar; *b* dovod inertnog plina.



Sl. 126. — Zaštitna guma za prste.

Kad primaš vruće čaše i sl. prstima, stavi na prste zaštitne gume. To su dva komada debele gumene (tlačne) cijevi, duge oko 3 cm i uzduž prerezane (sl. 126.).

Isparavanja uopće, a pogotovo razvijanje zagušljivih ili otrovnih para ili plinova, izvađaj u digestoru. Svaki malo bolji laboratorij ima digestor. U njemu je spoj sa dimnjakom, koji odvlači otrovne pare i plinove. Da odvlačenje bude što bolje, obično su digestori provideni ekshaustorom ili u dimnjaku upališ plinski plamen. Kod gradnje digestora savjetuj, da svi pipci (bilo plinski, bilo za vodu), kao i električni spojevi, budu izvana, a nikako ne u digestoru. U digestoru

ne ostavljaj ni razne pomične metalne aparate (plamenike, stalke, tronoge i sl.) duže nego je potrebno, jer se jako kvare.

Trebamo li u laboratoriju postići niske temperature za hlađenje, onda moramo upotrebiti sredstva za hlađenje. To su u prvom redu led ili snijeg, s kojim možemo postići 0°C . Niže temperature postizavamo sa smjesama od:

100 d vode obične temperature	
+ 250 d CaCl_2	daje $- 8^{\circ}\text{C}$
100 d vode obične temperature	
+ 33 d NH_4Cl + 33 d NaNO_3	daje $- 12^{\circ}\text{C}$
100 d vode obične temperature	
+ 100 d NH_4Cl + 100 d NaNO_3	daje $- 25^{\circ}\text{C}$
100 d snijega ili leda	
+ 33 d NaCl	daje $- 20^{\circ}\text{C}$
100 d snijega ili leda	
+ 100 d KCl	daje $- 30^{\circ}\text{C}$
100 d snijega ili leda	
+ 150 d CaCl_2	daje $- 50^{\circ}\text{C}$

Za postignuće još nižih temperatura možemo upotrebiti i snijeg od CO_2 . Napravi ga tako, da na otvor boce s tekućim CO_2 staviš jednu vrećicu, pa naglo otpustiš iz boce ugljični dioksid. On se naglo rastegne, ohladi i pretvori u snijeg. Ne primaj ga prstima!

O vagama je bilo govora na drugom mjestu (kod gravimetrije). Tvari važeš u posudicama ili ladicama za vaganje. Dobro je, da na brušenom dijelu posudice za vaganje napišemo običnom olovkom broj posudice (ili težinu), a na jednom kartonu kod vage ili u svom laboratorijskom dnevniku točnu težinu svih posudica, ladica i lončića, koje često važemo. Time uštedujemo mnogo vremena kod vaganja.

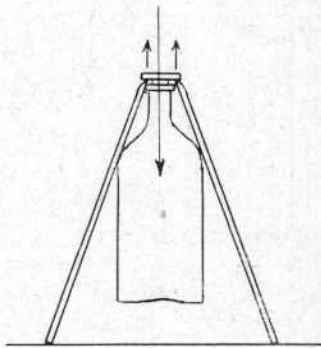
Porculanski lončići, u kojima žarimo i kasnije važemo, potpuno su glazirani osim dna, na kome možemo rastopinom $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (t. zv. kobaltovom solucijom) napisati broj ili slovo za razlikovanje pojedinih lončića. Lončići za filtriranje imaju na svom plaštu posebno neglazirano mjesto za tu svrhu. Kad se napisano slovo osuši, lončić lagano užarimo i blijedo ružičasto slovo poćrni od stvorenog kobaltova oksida.

Užarene predmete ne stavljaj suviše vruće u eksikator, da ovaj ne pukne. Ako eksikator ima tubus s pipcem, onda prije nego kaniš otvoriti eksikator, otvori na čas pipac, da zrak može

polako ući u nj. Otvoriš li naime eksikator naglo, može ulazeći zrak ispuhnuti taloge iz lončića.

Stakleni pribor je raznolik. Ne postupaš li s njim oprezno, lako se polupa, ali radom u laboratoriju stekneš »kemijsku ruku«, t. j. osjećaj, kojim moraš staklo primati i inače njim baratati, a da ga ne razlupaš. Ako taj osjećaj sam ne stekneš, knjiga te to ne može naučiti. Osobito pazi, da ti se ne polupa staklo, u kome je cijankalij KCN. Cijankalij je uopće jak otrov, ali ako uđe u krv, smrt je neizbježiva!

Staklo je obično (tirinško), jensko, Duran, Pyrex ili kakovo drugo posebno ili kremeno staklo. Obično staklo je najjeftinije, ali i najslabije, jer lakše puca kod grijanja i udara, pa se preporuča uzimati bolje vrsti stakla. Osobito su dobra stakla Duran i Pyrex. Ona su debela, pa se teže razbijaju kod uda-



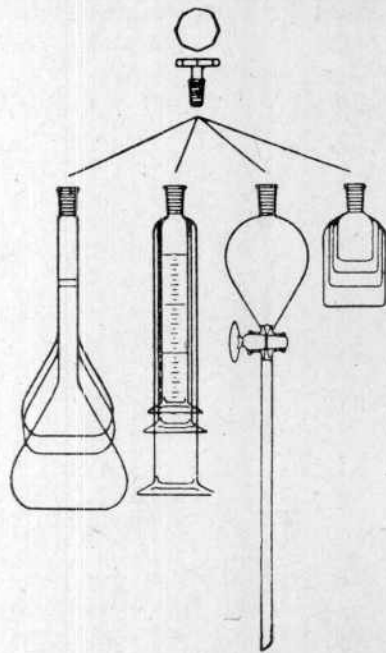
Sl. 127. — Otvaranje boca.

raca, a otporna su prema promjeni temperature kao i jensko staklo. Mana im je, da su dosta mekana i brzo se izližu. Kremeno staklo (lončići, posude, cijevi i sl.) upotrebljavamo samo za posebne svrhe. Ono ima vrlo mali koeficijent rastezanja, pa ga možemo vrlo vrućeg staviti pod mlaz hladne vode, bez straha da će puknuti. Staklo — ni obično ni kremeno — ne smije doći u doticaj sa fluorovodičnom kiselinom, jer ga ona brzo izgriza. Ako pak dodaješ koji put fluorovodične kiseline radi lakšeg rastapanja (na pr. kod određivanja grafitnog ugljika u sirovom željezu), onda upotrebljavaj uvijek iste čaše. Također izbjegavaj predugo djelovanje alkaličnih tekućina na staklo, jer ga i one izgrizaju.

Za pisanje na staklu upotrijebi tintu sastavljenu od 2 d HF + 1 d NH₄F + 1 d BaSO₄. Ili staklo prelij rastaljenim

parafinom, a kad se ovaj ohladi, ureži do stakla odgovarajući znak, pa podvrgni to mjesto kratkom djelovanju HF ili para HF. Onda isperi dobro vodom i odstrani parafin.

Staklene se boce s ubrušenim čepom često zajedu, osobito ako su u njima alkalične tekućine. Stoga obično boce sa NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 i sl. imaju gumene čepove. Ako se čep neke boce ne da otvoriti, udaraj lagano drvom po čepu ili primi bocu rukom i udaraj čepom oprezno po rubu stola. Ne pomaže li to, pokušaj sa dva drva, na koja podbočiš čep i pustiš bocu da padne vlastitom težinom (sl. 127.). U većini slučajeva



Sl. 128. — Normirani stakleni pribor.

to sredstvo pomaže, a ako ni ono ne pomogne, onda zagrij oprezno s malim plamenom vrat boce, da se uslijed topline rastegne, pa onda pokušaj otvoriti. Pazi samo, da ne zagrijavaš čep umjesto vrata, jer onda postizavaš obrnuti efekt.

Kad postavljaš čepove boca za reagensije na stol, ne stavljaj ih da dodiruju stol sa brušenim dijelom, jer se mažu i tako onečišćavaju reagensije.

Etikete na bocama za reagensije piši uvijek tušem i jednakim slovima po mogućnosti pomoću šablona, a lijepi ih u

istoj visini na svim sličnim bocama. Stalne etikete možeš pre-mazati prozirnim lakom za etikete, jer se onda mnogo duže drže i ne mažu se.

Staklene ubrušene pipce na cijevima, U-cijevima, raznim plinskim aparatima i sl. namaži mašću za pipce (Hahn-fett). To je posebna mast, koje ne moraš puno uzeti. Brušeni dio eksikatora namaži smjesom od jednakih dijelova vazelina i voska.

Veliki napredak u laboratorijskom priboru postigao se je onda, kad su se uveli normirani postupci za gradnju kemijskih aparata. Oni još nisu prodrli svuda i sigurno ćeš imati u svom laboratoriju mnogo istih aparata razne veličine, razne visine i nejednakog oblika; spojne cijevi dviju apsorpcionih posuda neće biti jednako široke, pa ćeš imati neprilike, kad budeš tražio gumu, koja će za jednu cijev biti preuska, a za drugu preširoka; ubrušeni čepovi na svim aparatima i bocama bit će različiti i pristajat će samo na svoju bocu i slično. Kad bi imao sve aparate zbilja normirane, brzo bi uvidio, koju ti prednost oni pružaju. Nema dvojbe da ćeš u buduće sve češće dobijati normirani stakleni pribor (sl. 128.).

I čaše se ne prave više bilo kojeg oblika i volumena. Razlikujemo visoki, niski (Griffin), konični (Philips) i okrugli oblik (sl. 111.).

Čaše visokog oblika:			Čaše niskog oblika (Griffin):		
Volumen	Visina	Promjer	Volumen	Visina	Promjer
ccm	mm	mm	ccm	mm	mm
25	55	30	100	75	50
50	65	45	150	85	55
100	80	52	250	90	65
150	90	52	400	100	75
250	110	60	600	115	85
400	130	70	800	135	95
600	150	80	1000	145	105
800	165	87	1500	170	115
1000	185	95	2000	195	125
1500	210	102			
2000	235	110			
3000	280	130			

Volumen čaša u ccm:

Koničnog oblika (Philips) 75 125 250 500 750 1000 2000
 Okruglog oblika 100 200 300 400 500 600 800 1000

Odmjernih tikvica ima isto više vrsti: bez čepa, sa staklenim ubrušenim čepom i to običnim ili normiranim (koji može biti masivan ili šupalj), s jednim i s dva odmjerne znaka (gledaj str. 146.), s graduiranim vratom, odmjerne boce po Wislicenus-u i t. d. One se grade slijedećeg volumena u ccm:

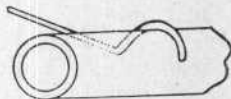
25 50 100 200 250 500 1000 2000 3000 5000

Obične pipete se grade slijedećeg volumena u ccm:

1 2 3 5 10 15 20 25 50 100 150 200

Kod odmjernih tikvica, pipeta, bireta i sličnih posuda imaš dvije vrsti: obične i službeno baždarene. Ove zadnje su skuplje, jer su službeno ispitane i pronađene tačno. One imaju znak sa državnim grbom, brojem ispitivanja i nekom posebnom oznakom. Ovaj znak se nalazi nad markom boce, birete i pipete, kao i na vršku pipete. Ispitane odmjerne posude čuvaj posebno i upotrebljavaj za naročito tačne analize.

Rezanje staklenih cijevi. Uske cijevi zarezati trouglastom turpijom, pa lakim savijanjem cijev pravilno puk-



Sl. 129. — Rezanje širokih staklenih cijevi.

ne. Izrezane krajeve zatali stavivši ih oprezno u plamen i vrteći ih; time se oštri rubovi zaoble. Šire cijevi režeš pomoću užarene zavinate žice odgovarajuće veličine. U staklu, na dodirnutom mjestu, nastaju radi više temperature naprezanja, pa pukne dosta pravilno (sl. 129.), ako ga navlažiš.

Zataljivanje, savijanje cijevi i uopće preradba stakla pomoću plinske duvaljke je od velike koristi i vrlo česta u laboratoriju. To se ali ne može iz knjige jednostavno naučiti, pa te samo upozoravamo da paziš, kad u tvom laboratoriju obrađuje staklo netko tko znađe i kušaj se sam u tome uvježbati.

Guma je skuplja od stakla, pa je upotrebljavaj samo ondje, gdje je zbilja potrebna.

Nove gumene cijevi čuvaj u mraku, posute s milovkom. Gumene cijevi su obične, cijevi za vakuum (s relativno

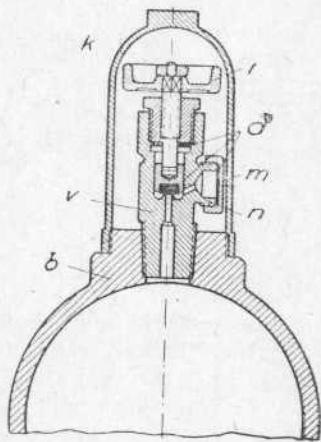
malim otvorom a velikom debljinom stijena) i tlačne cijevi, koje imaju jedan ili više uložaka iz platna.

Kad spajaš staklenu cijev ili pipac s gumom, uzmi gumu u koju cijev ili pipac teško ulazi, a pomogni si kod toga, da cijev namažeš vodom ili glicerinom. Ako je potrebno, da je spoj gume i stakla osobito čvrst, zaveži gumu nad staklom čvrsto s par namota tanke žice ili vlažne tanke špage.

Gumene čepove upotrebljavaj uvijek na bocama, u kojima su lužine.

Za bušenje čepova bilo gumenih ili plutenih postoje posebne bušilice, to je serija noževa bušilica raznog promjera (sl. 114.). Pluto je lako bušiti, dok je gumene čepove dosta teško, stoga bušilicu namaži glicerinom.

Kad moraš utaknuti neku cijev u gumeni čep, budi oprezan: primi cijev tik kod čepa, jer ako je primiš dalje, može cijev lako puknuti i ozlijediti ti ruku.

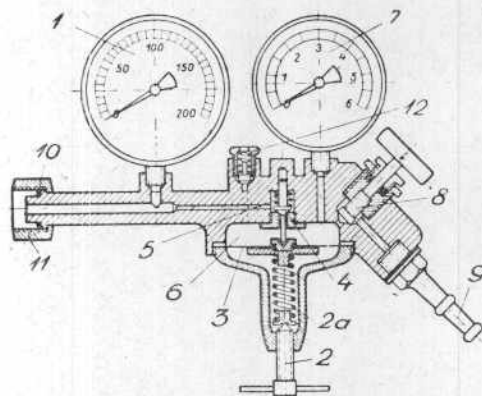


Sl. 130. — Glavni ventil bombe za komprimirane plinove:
k kapa; v ventil; r ručka; a brtvilo; b čelična boca; m matica za zatvaranje; n nastavak sa navojem za priključak.

Gumeni čepovi imaju pred plutenim prednost, da su nepropusni za plinove. Plutene možeš napraviti nepropusnim za pare, ako ih namažeš kromželatinom (2 d želatine + 52 d kipuće vode, nakon filtriranja dodaj 1 d amonijeva bikromata) ili smjesom vodenog stakla i azbesta. Nepropusni za tekućine postaju, ako ih premažeš rastaljenim parafinom ili rastopinom kolodija (kolodij u alkoholu uz malo etera).

Plutene čepove prije upotrebe moraš — osobito na donjem kraju — malo isprešati u posebnim kliještima (sl. 114.), da postanu mekani i elastični.

Veće količine plinova dolaze u laboratoriju u t. zv. bombama. To su teške čelične posude, koje mogu izdržati velike tlakove. Na vrhu imaju glavni ventil (sl. 130.), preko kojeg se stavi, da se ne ozljedi kod prenašanja, čelična kapa (*k*). Na taj ventil priključiš reducirajući ventil, s kojim možeš plin visokog tlaka iz boce reducirati na plin niskog tlaka, kakvog trebaš u laboratoriju ili radionici. Ima dvije vrste reducirajućih ventila. Prvi je obični reducirajući ventil s perom (sl. 131.). Na manometru *1* vidiš koliki je

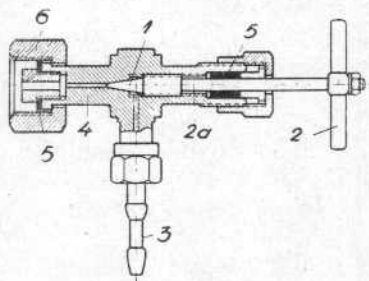


Sl. 131. — Reducirajući ventil:

1 manometar; *2* vijak; *2a* pero; *3* membrana; *4* zapor; *5* predkomora; *6* komora; *7* manometar; *8* zapor; *9* priključak; *10* brtvilo; *11* matica; *12* sigurnosni ventil.

tlak u boci. Okretanjem pomoćnog vijka *2* prema unutra (t. j. na desno) pritišćeš na čeličnu membranu *3*, a preko ove na zapor s perom *4*. Time otvaraš zapor *4*, plin iz boce preko pretkomore *5* struji u komoru *6* i to tako dugo, dok ne dostigne u komori tlak, da ovaj potisne natrag membranu *3*, time zatvori zapor *4* i plin više ne može u komoru *6*. Na taj način reducirani tlak plina u komori *6* vidiš na drugom manometru *7*. Još jačim pritiskanjem, t. j. daljnjim pomicanjem vijka *2*, ponovno otvaraš zapor *4*, plin dalje struji u komoru *6*, tlak plina u komori raste i to tako dugo, dok ne postane toliki, da ispravi membranu *3* i zatvori zapor *4*. Na taj način stanovitim okre-

tanjem vijka 2 prema unutra postizavaš u komori 6 željeni reducirani tlak plina, koji otvaranjem zapora 8 odvadaš na mjesto potroška. Druga vrst je t. zv. Rossignol-ventil (sl. 132.). On je vrlo jednostavan, jer pomicanjem finog zapora 1 pomoću ručke 2 propuštaš veću ili manju količinu komprimiranog plina iz bombe van kroz 3. Dok je ovakav ventil nov, vrlo je dobar i može se regulirati tako, da iz ventila boce sa 150 atmosfera tlaka izlazi plin mjhurić po mjhurić. Ako se ventil nepotrebno jako steže (a to je često slučaj), pokvari se, pa ne brtvi dobro. Mana je ove vrsti ventila, što i kod najužeg otvora struji tako dugo plin, dok ne dostigne isti tlak kakav je i u bombi. Provađaš li tako iz ventila plin kroz neki aparat, koji se slučajno začepio, možeš propustiti suviše veliki tlak i nehотиčno uništiti aparat.



Sl. 132. — Rossignol-ventil:

1 zapor; 2 ručka; 2a zavrtanj; 3 priključak; 4 kučište; 5 brtvilo; 6 matica.

Bombe, koje sadrže gorive plinove, imaju navoje na glavnom izlaznom ventilu lijevokretne, dok su na bombama s ostalim plinovima navoji desnokretni. To je važno, a napravljeno je radi toga, da se spriječi zabuna, te da slučajno ne pošalješ neki gorivi plin u prostor s visokom temperaturom (na pr. neke električne peći). Osim toga se na pr. u Njemačkoj i boce s raznim plinovima razno bojadišu. Tako je boca za kisik plava, vodik crvena, dušik zelena, acetilen žuta, a za ostale plinove siva.

Na manometru očitani tlak plina u boci je zapravo pretlak plina, t. j. tlak iznad atmosferskog tlaka. Zato na pr. Nijemci označuju 1 atmosferu pretlaka s 1 atü, gdje ü dolazi od riječi Ueberdruck = pretlak.

Evo kako dolaze razni komprimirani plinovi u bombama:

Plin:	Normalni tlak kod 20°C u atü:	Stanje:	Navoj glavnog izlaznog pipca:	Opaska:
Kisik O ₂	150	plin	desni	Ne maži pipac
Zrak	150	plin	desni	uljem niti mašću!
Dušik N ₂	150	plin	desni	—
Vodik H ₂	150	plin	lijevi	—
Metan CH ₄	150	plin	lijevi	—
Ugljični monoksid CO	150	plin	lijevi	!Pazi, da ventil ne propušta, jer je CO jako otrovan!
Acetilen C ₂ H ₂ (Dissous-plin)	rastopljen 15 u acetonu		—	Specijalni ventil
Propan C ₃ H ₈ i Butan C ₄ H ₁₀	4	tekuć	lijevi	—
Amonijak NH ₃	9	tekuć	desni	Željezni ventil jer NH ₃ izgriza bakar
Klor Cl ₂	6,5	tekuć	desni	—
Ugljični dioksid CO ₂	57	tekuć	desni	—
Sumporni dioksid SO ₂	3,2	tekuć	desni	—

Ventil boce s komprimiranim kisikom ili zrakom ne smiješ nikako mazati uljem ili mašću ili ga čistiti krpom zamazanom od ulja: lako nastane opasni požar. Ako pak pipac moraš namazati, namaži ga glicerinom.

Manje količine plinova razvijamo u zato podešnim aparatima. Razvijeni se plin onda često mora ispirati ili sušiti.

Kisik pravimo u retortama zagrijavanjem smjese od 1 d KClO₃ i 2 d MnO₂ kod 150—200°C. Ispiremo ga kroz vodu, a ako treba, sušimo kroz konc. H₂SO₄ ili P₂O₅.

Vodik razvijamo u Kipp-ovom ili Honisch-ovom aparatu iz Zn i HCl. Ispiremo ga najprije kroz rastopinu KMnO₄ (da oksidira i tako veže spojeve As i S), a zatim kroz KOH (koji veže pare kiseline) i ako je potrebno, sušimo ga kroz konc. H₂SO₄.

Ugljični dioksid razvijamo u Kipp-ovom ili Ho-

nisch-ovom aparatu iz mramora i solne kiseline. Ispiremo ga vodom, a ako treba, sušimo nad konc. H_2SO_4 ili P_2O_5 .

Ugljični monoksid dobijemo u okrugloj tikvici iz mravlje kiseline, koja kapa u konc. H_2SO_4 , zagrijavanjem na vodenoj kupelji. Ispiremo ga kroz 33% - tnu NaOH ili KOH, a ako treba, sušimo preko konc. H_2SO_4 ili $CaCl_2$. Suvišni nepotrebni CO uništavamo tako, da ga uvađamo u donji otvor Bunsen-ovog plamenika. CO uvijek razvijaj u digestoru!

Klor dobivamo kapanjem HCl na kruti $KMnO_4$. Ispiremo ga zasićenom rastopinom $KMnO_4$ (koja zadrži pare HCl), a ako treba, sušimo preko konc. H_2SO_4 . Suvišni nepotrebni klor uništavamo uvođenjem u konc. KOH ili NaOH. Razvijaj ga u digestoru!

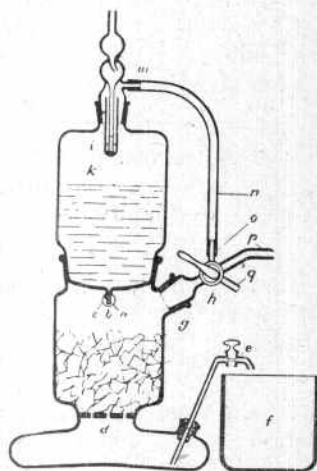
Sumporovodik dobijamo razvijanjem iz FeS i HCl u Kipp-ovom aparatu. Ispiremo ga kroz vodu, a uništavamo uvođenjem u konc. NaOH ili KOH. Razvijaj ga uvijek u digestoru, jer je jako otrovan!

Amonijak dobijamo zagrijavanjem koncentrovane rastopine amonijaka. Inspiranje nije potrebno; a ako treba, sušimo ga preko krutog CaO. Suvišne pare amonijaka uvodimo u ledenu vodu.

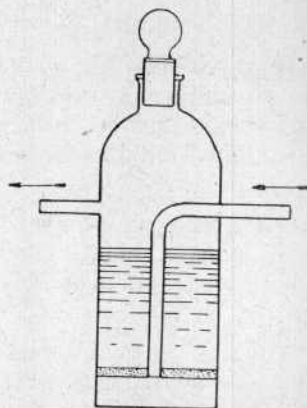
Kipp-ov aparat, koji se često upotrebljava za razvijanje manjih količina plinova, prikazan je na sl. 113., a njegovo djelovanje je svakom poznato. Poboljšana modifikacija je Honisch-ov aparat (sl. 133.).

U donjoj posudi nalazi se na situ d tvar, iz koje se razvija plin pomoću kiseline, koja se nalazi u gornjoj posudi i kod otvorenog pipea h kapa kroz cijevčicu a u donju posudu. Na gornju posudu se nastavlja živin sigurnosni ventil i visok oko 8 cm, koji dozvoljava, da se tlak plina u aparatu popne do 80 mm Hg, što odgovara oko 1 m vodenog stupca. Ako tlak još više poraste, izađe suvišni plin kroz cijev l za hvatanje živinih kapljica u atmosferu. Zgodno konstruiranim pipecem h možemo prostor iznad kiseline spojiti s atmosferom, te plin razvijen u donjoj posudi struji preko cijevčice a kroz kiselinu i iz nje, kao i iz prostora iznad kiseline, uklanja sav zrak, pa nije potrebno naknadno čišćenje plina. Kako kroz cijevčicu a kapa kiselina kap po kap, to se na tvari za razvijanje plina potpuno istroši i skuplja u najdonjem dijelu aparata, odakle se vlastitim tlakom plina istjera kroz pipac e u posudu f . Time ne dolazi do miješanja svježeg s istrošenom kiselinom. Honisch-ov aparat je naročito pogodan za razvijanje vodika i CO_2 .

Plinove ispiremo kroz boce ispiralice (sl. 113.). Oso-
 bito je dobra ispiralica po Kölliker—Dwilling-u (sl.
 134.). Plin prolazi kroz poroznu filter-pločicu od sintrovanog
 stakla, pa izlazi u vrlo finim mjehurićima, te se brzo i vrlo
 dobro izapire.



Sl. 133. — Honisch-ov aparat.



Sl. 134.

Ispiralica po Kölliker-Dwilling-u.

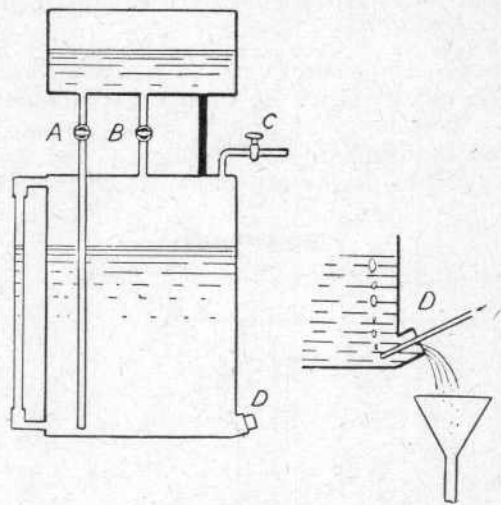
Plinove sušimo u U-cijevima, tornjevima i drugim cijevima (sl. 113.). Obična su sredstva za sušenje bezvodni CaCl_2 , KOH , žareni CaO , silika-gel, P_2O_5 u prahu, konc. H_2SO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ i t. d.

Plinove spremamo u gazometrima (sl. 135.). Gazometar napuniš vodom kroz otvorene pipce *A* i *B*, dok kroz otvoreni pipac *C* izlazi zrak van. Donji otvor *D* je kod toga zatvoren. Kad kroz *C* počinje izlaziti voda, znak je, da je gazometarska posuda puna vode. Onda zatvori sva tri pipca. Gazometar puniš plinom tako, da ga pustiš ulaziti kroz donju cijev *D* uz zatvorena sva tri gornja pipca, pri čemu plin ulazi, a suvišna voda kapa van. Ili ga uvodi kroz pipac *C*, a otvori *D*, da voda može oticati. Plin iz gazometra vadiš tako, da otvoriš pipce *A* i *C*. Iz gornjeg dijela gazometra ulazi u posudu kroz *A* voda i tjera kroz pipac *C* plin van.

Pravilo je, da gazometar nikad ne puniš vodikom ni acetylenom!

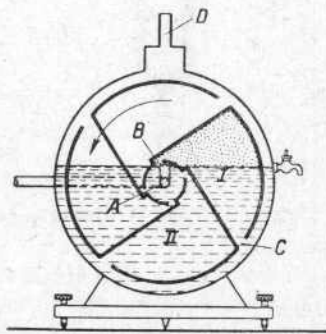
Mjerenje izvjesne količine plina već smo opisali u poglavlju o analizi plinova. Ali ako želimo mjeriti veću

količinu plina, koji je u pokretu, upotrebljavamo plinske ure, Rota-mjerilo, mjerilo strujanja plina i t. d.



Sl. 135. — Gazometar.

Plinska ura (sl. 136.) napunjena je do određene visine zavornom tekućinom, kroz koju se okreću 4 komore pomoću tlaka prolazećeg plina. Plin ulazi kod A, puni komoru I

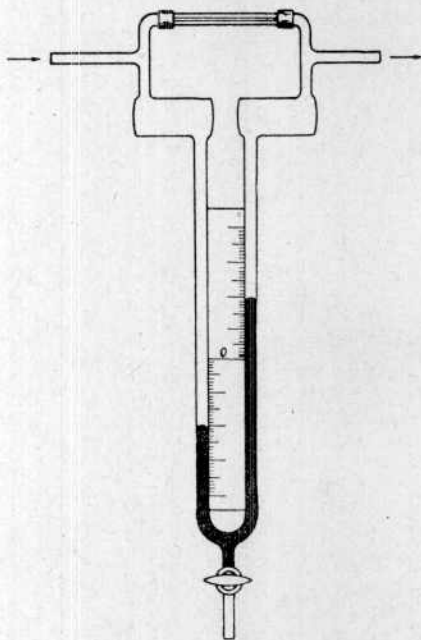


Sl. 136. — Plinska ura.

dižući je iz tekućine, pri čemu se čitavi sistem komora okreće u smjeru strijelice. Kada se komora I ispunila plinom i izašla iz tekućine, izlazi kod daljnjeg okretanja plin iz nje i ure kroz D. U međuvremenu se puni plinom komora II, a komora I po-

činje ulaziti u tekućinu i t. d. Okretanje komora prenosi se na kazaljku ure, koja na mjernoj skali pokazuje količinu plina, koja je prošla kroz plinsku uru. Iz ovakvih ura dobijamo uvijek vlažni plin!

Rota-mjerilo sastoji se iz staklene cijevi, u kojoj se nalazi t. zv. plivač. Cijev se prema gore pomalo širi. Plin ulazi u mjerilo odozdo i već prema brzini strujanja diže više ili manje plivač. Iz visine, do koje se digne plivač, možemo dakle zaključiti na količinu prolazećeg plina. Skala Rota-mjerila baž-



Sl. 137. — Mjerilo strujanja plina.

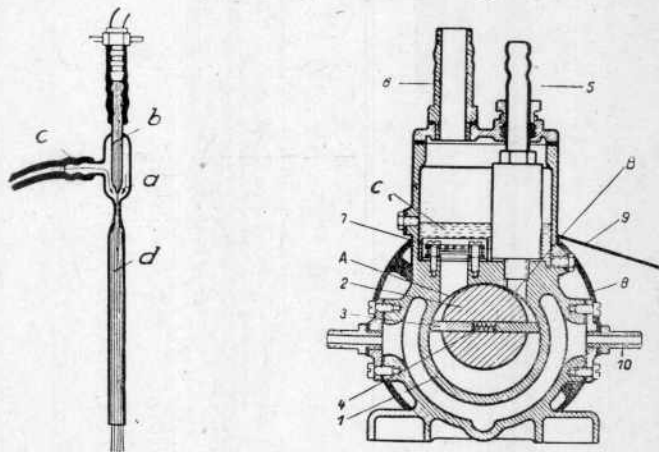
darena je u litrama ili ccm za 1 min. Kako visina, do koje se digne plivač, ovisi i od gustoće plina, to je na mjerilu označeno, za koji plin je baždareno. Mjerilo daje količinu prolazećeg plina u jedinici vremena i to u trenutku očitavanja. Ako je struja plina konstantna, možemo iz očitane vrijednosti i vremena prolaza plina lako izračunati količinu plina, koja je prošla kroz mjerilo.

Mjerilo strujanja plina (sl. 137.) također mjeri količinu prolazećeg plina u jedinici vremena (ccm/min) kao i

Rota-mjerilo. Mjerilo se sastoji iz manometarske U-cijevi, čiji su gornji krajevi spojeni s kapilalom, koja prolazećem plinu pruža stanoviti otpor. Zato nastaje u lijevom kraku U-cijevi pretlak, radi kojeg se manometarska tekućina u lijevom kraku spusti, a u desnom dignu. Što je veća prolazeća količina plina, to je veći pretlak, a tim je veća razlika nivoa manometarske tekućine u krakovima U-cijevi. Kod baždarenja aparata, odnosno kapilare, treba dakle odrediti količinu prolazećeg plina u jedinici vremena, koja odgovara stanovitoj razlici visina nivoa manometarske tekućine.

Vakuu dobivamo pomoću sisaljka: vodene, uljne, kapajuće živine i živine difuzione sisaljke i t. d. Vrsta upotrebljene sisaljke ovisi od veličine potrebnog vakuuma.

Vodena sisaljka (sl. 138.) se najviše upotrebljava u kemijskom laboratoriju. Struja vode kod prolaza kroz su-



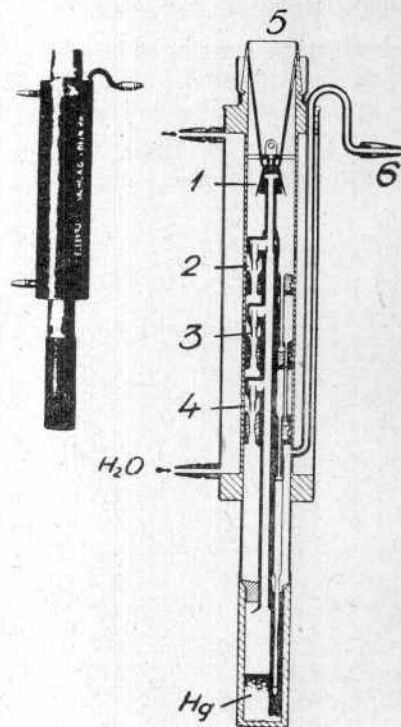
Sl. 138. — Vodena sisaljka: Sl. 139. — Uljna (Gaede-ova) sisaljka.
a diza; b voda; c zrak; d voda i zrak.

ženi dio sisaljke, kroz t. zv. dizu, dobiva veliku brzinu, te povlači za sobom okolni zrak i tako stvara vakuum. Veličina vakuuma ovisi od pritiska vode i može dostići 10 — 14 mm Hg.

Uljna sisaljka (Gaede-ova) (sl. 139.) služi za postizavanje većih vakuuma. U bubnjastom kućištu 1 sisaljke nalazi se ekscentrično postavljeno okretno tijelo 2, u kome se nalaze dva potiskača 3 na pero 4. Kroz cijev 5 i otvor B siše sisaljka zrak na taj način, što ga okretanjem tijela 2 pomoću potiskača 3 potiskuje pred sobom i izbacuje kod A kroz ventil

7 u atmosferu preko cijevi 6. Iznad ventila 7 nalazi se ulje kao zaporna tekućina *C*. Kroz cijev 6 možeš dobiti zrak do 1 at pretlaka. Ovakva jednostepena uljna sisaljka daje vakuum od 10^{-2} do 10^{-4} mm Hg, dok višestepene sisaljke postizavaju i do 10^{-5} mm Hg.

Živina difuziona sisaljka (sl. 140.) služi za dobivanje vrlo visokog vakuuma, 10^{-7} mm Hg i manje. Princip sisaljke je difuzija plina (na pr. zraka) iz prostora koji se eva-

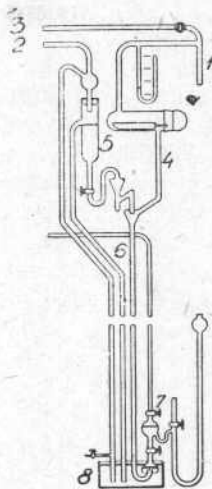


Sl. 140. — Živina difuziona sisaljka.

kuiru u struju živine pare, koja ga odvodi u predvakuum proizvedem uljnom sisaljkom. U donjem dijelu sisaljke nalazi se živa, koja se pomoću plinskog plamenika ili električnog grijala zagrije do vrenja. Nastala živina para struji prema gore kroz dize 1, 2, 3 i 4 u prostor koji je u vezi preko kanala 5 s posudom, koju evakuiramo. Kod toga difundira zrak u struju živine pare, koja ga odvodi u vanjski dio posude, odakle ga otiše

uljna sisaljka priključena na cijev 6. Živina para se kondenzira na stijenama sisaljke hladnim vodom i vraća se natrag u donji dio sisaljke.

Kapajuća živina sisaljka (sl. 141.) služi obično za skupljanje plinova pod vakuumom (na pr. kod određivanja plinova u čeliku vrućom ekstrakcijom). Cijev 1 priključena je na živinu difuzionu sisaljku, a cijev 2 i 3 na uljnu sisaljku.



Sl. 141. — Kapajuća živina sisaljka.

Difuzionom sisaljkom otkisani plinovi ulaze u cijev 4 kapajuće živine sisaljke (po Mayer-u i Castro-u). Iz gornjeg živinog rezervoara 5 kapa živa kroz cijev 6 i kapljice žive poput klipa povlače za sobom i sišu plin iz cijevi 4. Otkisani plin sakuplja se u kuglastom nastavku 7, a živine kapljice u donjem rezervoaru 8, odakle se transportiraju u gornji rezervoar 5.

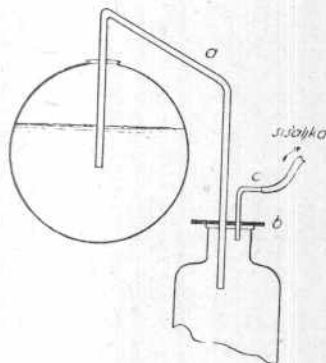
Evakuiranje će biti to brže, što su dovodne cijevi do sisaljke većeg presjeka. Gumene cijevi moraju imati debele stijene, da ih tlak vanjskog zraka ne stisne i tako spriječiti evakuiranje.

Pipce i izbruse dobro namaži naročitom masti za vakuum, na pr. Apiezon-mast ili Apiezon-vosak. Možeš ju i sam pripremiti zagrijavanjem u vakuumu smjese od 8 d sitno izrezane gume + 16 d vazelina + 1 d parafina. Izbrus namaži dobro, ali ne suviše: dobro namazan izbrus je bistro proziran i na rubovima ne izlazi mast.

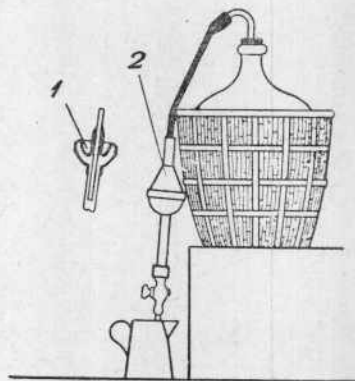
Za zaptivanje (brtvenje) kod rada s vakuumom služi naročita smola Picein, a kod više temperature rastavljeni srebrni klorid. Za zaptivanje izbrusa služi živa.

Stakleno suđe, koje evakuiraš, mora imati naročito debele stijene (na pr. boce sisaljke), jer ga inače vanjski pritisak zraka zdrobi i može te ozlijediti. Radi toga je najbolje kod rada s vakuumom nositi zaštitne naočale ili specijalni zaklon za lice ili raditi iza staklenog zaklona.

Kod rada s vodenom sisaljkom često se događa, ako tlak vode nešto popusti ili ako se vodena sisaljka prije zatvori nego se isključi s evakuirane posude, da u evakuiranu posudu uđe voda. Da se to ne dogodi, priključi na vakuum-cijev naročiti ventil, koji se automatski zatvara, ako u njega uđe voda (njem. Rückschlagventil). Da bude osiguranje još bolje, priključi između ventila i evakuirane posude još jednu bocu sisaljku, kroz čiji čep stavi i jednu cijev s pipcem. Kroz ovu pomalo pusti u evakuirani sistem zrak iza svršenog rada, a prije nego zatvoriš sisaljku.



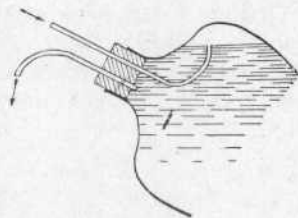
Sl. 142. — Pretakanje tekućine iz balona pomoću sisaljke.



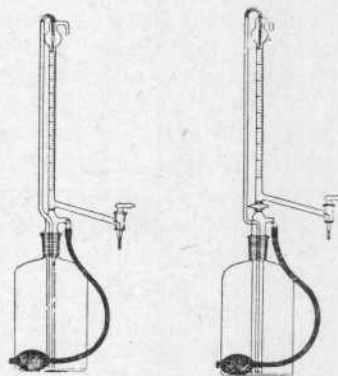
Sl. 143. — Monopol-teglia.

S tekućinama najviše radimo u analitičkim laboratorijima. Dok manje količine tekućina čuvamo u bocama i jednostavno ih pretačemo, dotle veće količine čuvamo u balonima ili bačvama. Pretakanje iz ovih u manje boce često nije tako jednostavno, osobito nije, ako su balon ili bačva puni i ako je tekućina zagušljiva. Pomažeš si kod toga teglicom, bilo najjednostavnijom ili onom, koja ima nastavak za sisanje sa strane (sl. 113.). Naravno da ustima ne smiješ sisati teku-

ćine, koje daju zagušljive i jetke pare (konc. NH_4OH , konc. HCl i sl.). U tom slučaju možeš sisati oprezno pomoću vodene sisaljke, a kad tekućina počne oticati, prestani sa sisanjem, jer

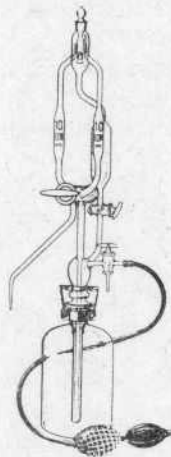


Sl. 144. — Pretakanje iz balona.

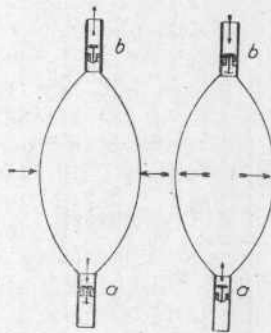


Sl. 145. — Automatska bireta.

— kako je poznato — teglica sama vuče, dok se nivo u obim posudama ne izjednači. Kad želiš prekinuti pretakanje, samo izvuci cijev, koja izvlači, iz tekućine. Još jedan vrlo zgodan



Sl. 146. — Automatska pipeta.



Sl. 147.
 Djelovanje gumene duvaljke.

način je prikazan u sl. 142. Debela cijev *a* je jednim krajem uronjena u tekućinu (u bačvi ili balonu), a drugim krajem u bocu, koju želiš napuniti. Pomoću gumene ploče *b*, koja dobro

prijanja na grlo ove boce i pomoću nastavka *c*, kojeg spojiš s vodenom sisaljkom, možeš vrlo jednostavno napuniti željenu bocu. Vodena sisaljka povuče i apsorbira sve nezgodne pare, tako da se u prostoriji pretakanja ni ne osjeća. Zgodna je i t. zv. Monopol-teglica prikazana na sl. 143. Inače za jednostavno pretakanje iz balona ili bačve staviš u čep dvije cijevi, kroz jednu otiče tekućina, a kroz drugu ulazi u posudu zrak (sl. 144.). Postoje i razni mehanički uređaji za naginjanje većih balona, kad ih želiš isprazniti jednostavno preko otvora. Iz balona bi mogao istjerati tekućinu i pomoću tlaka, ali to upotrebi samo za metalne bačve, ali nikada ne za staklene balone, jer oni nisu građeni da podnose tlak, pa mogu lako puknuti.



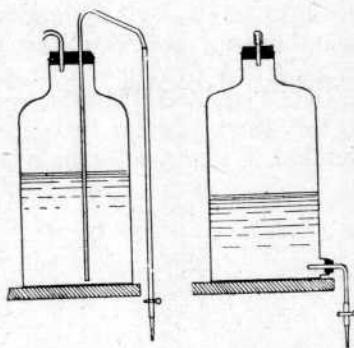
Sl. 148.
Automatska
bireta.

Pomoću tlaka međutim puniš automatske birete (sl. 145.) i pipete (sl. 146.). Nakon izjednačenja tlaka, ispuštanjem utlačenog zraka iz boce, vrati se suvišna tekućina postranom cijevi u bocu, a nivo se u bireti postavi automatski na 0. Taj — naravno vrlo mali — tlak postizavaš gumenom dvaljkom (sl. 114.), čije djelovanje vidiš iz sl. 147.: djeluju dva ventila: onaj koji siše *a* i tlači *b*. Još jedna automatska bireta, kod koje nije potrebno punjenje tlakom zraka, već same tekućine, prikazana je na sl. 148.

Tekućine grubo mjeriš menzurama. Kad očitavaš volumen tekućine u menzuri, drži ove okomito, a ne koso. Naravno, da tekućine možeš i vagati, a to obično nije zgodno. Sjeti se, da samo kod vode vrijedi da 1 ccm važe 1 gram (dotično 1 litra 1 kg), dok za druge tekućine težinu njihovog volumena dobiješ množenjem ovoga sa spec. težinom. Specifična težina konc. $H_2SO_4 = 1,84$, konc. $HNO_3 = 1,4$, konc. $HCl = 1,19$, konc. $NH_4OH = 0,91$ i t. d.

U laboratoriju trošimo mnogo destilirane vode. Mali laboratoriji je kupuju, dok je veći sami prave. Postoje razni aparati za destilaciju vode, a griju se drvetom, plinom, električnom strujom, te mnogi rade sami, pa ih ne treba ni nadzirati. Kod mnogih je hladnjak, kao i svi dijelovi, koji dolaze u dodir s već kondenziranom vodom, iz kositra, ali ih ima i od stakla, a za posebne svrhe čak i od kremenca. Mjesto destilirane vode često upotrebljavamo kondenznu vodu iz parnog postrojenja tvornice ili iz centralnog loženja. Destiliranu vodu u laboratorijima držimo u većim bo-

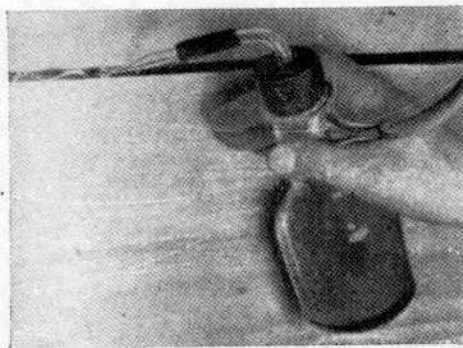
cama (10—15 l) i to običnim ili s tubusom i na povišenom mjestu (sl. 149.). Manje količine dest. vode držimo u bocama štrcaljkama (sl. 111.). Da ove možeš primiti, kad vodu



Sl. 149. — Boce za čuvanje destilirane vode.

u njima zagriješ do vrenja, omotan im je vrat špagom, plutom ili sličnim toplinskim izolatorom.

Tekućina, s kojom imaš češće u laboratoriju posla, je živa. Ona je vrlo teška (ne stavljaš je stoga u boce od tankog stakla), dosta je skupa i ne zaboravi, da je otrovna. Ako se pro-



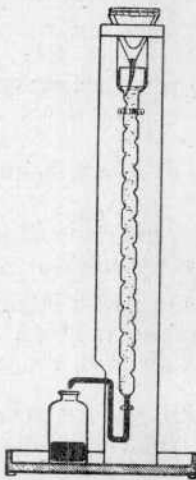
Sl. 150. — Skupljanje živinih kapi.

lije po stolu, sakupi je pomoću posebnih kliješta (sl. 114.), a još sitnije kapi možeš sakupiti sisanjem u bocu pomoću fine kapilare (sl. 150.). Kad se živa zamaže, čistiš ju na slijedeći način.

Živa može biti onečišćena prašinom, stranim kovinama, uljem ili mašću i sl.

Prašinu uklanjaš filtriranjem tako, da na filtru od filterpapira napraviš iglom par finih rupica i staviš živu na filter. Živa prolazi kroz rupice, a prašina ostane na filtru.

Strane kovine, koje su u živi djelomično rastopljene, a djelomično plivaju na njenoj površini kao oksidni sivi spoj, kao i ulje ili mast uklanjaš ovako. Od prašine očišćenu živu stavi u porculansku zdjelicu, dodaj 500 ccm 25%-tne NaOH i kuhaj 2 h uz često miješanje. Zatim lužinu odlij, živu stavi u bocu za čuvanje kemikalija i provodi kroz nju pomoću staklene



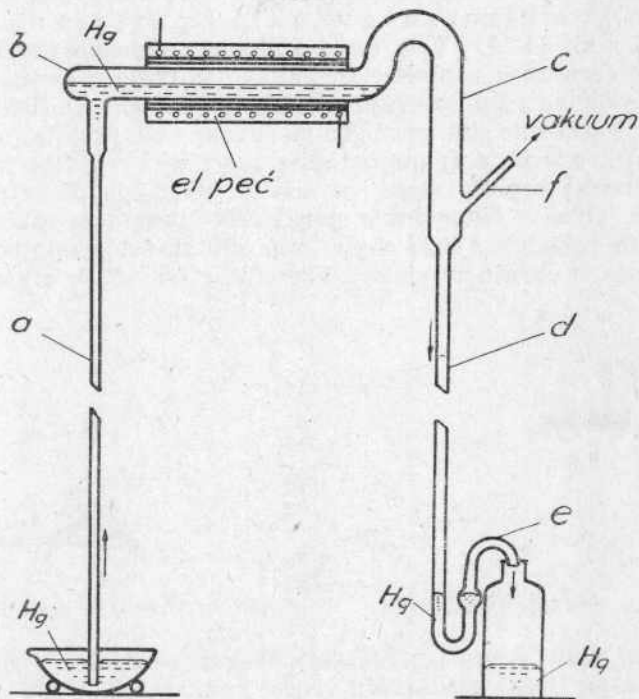
Sl. 151. — Aparat za čišćenje žive.

cijevi 1—2 h vodu iz vodovoda. Iza toga ponovno stavi živu u porculansku zdjelicu, dodaj HCl(1:1), zagrijavaj 2 h na vodenoj kupelji uz često miješanje i zatim operi vodom kao gore.

Ili stavi živu u lijevak za odijeljivanje, dodaj zasićene rastopine KMnO_4 i mućkaj dulje vremena. Zatim živu kao specifički težu otpusti iz lijevka, obradi s HCl i operi vodom kao gore.

Ovako prethodno očišćenu živu osuši filter-papirom i čisti dalje u dugačkim cijevima (sl. 151.). Cijev ima dužinu 1—1,5 m, a promjer oko 30 mm. Cijev je napunjena tekućinom za čišćenje. Na vrhu cijevi nalazi se lijevak, čija je cijev malo svinuta i izvučena u kapilaru, tako da iz njega živa kapa uz

stijenu cijevi. Kapljice žive kod pada kroz tekućinu padaju na udubljene dijelove cijevi, na kojima se raspršuju u sve sitnije kapi i na koncu se sakupljaju na dnu cijevi, a odatle u bocu debelih stijena. Kao tekućine za čišćenje služe po redu: razr. HNO_3 (1+6), razr. HCl (1+1), 3 %-tna Na_2CO_3 i konačno dest. voda. Ovako očišćenu živu posuši filter-papirom i ona je dovoljno čista za mnoge svrhe (sadrži još samo kovine plemenitije od žive).



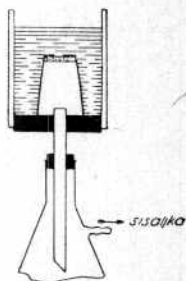
Sl. 152. — Aparat za destilaciju žive.

Ako je potrebna potpuno čista i suha živa (na pr. za polarografske svrhe, za McLeod-ov manometar i t. d.), moraš na gornji način očišćenu živu još predestilirati u vakuumu. Aparat za destilaciju žive (sl. 152.) je iz kvarca (kremena). Cijev *a* uronjena je u živu, koja se nalazi u porculanskoj zdjelici. Na cijev *f* priključi uljnu sisaljku, koja daje potreban vakuum u aparatu. Radi vanjskog pritiska zraka diže se živa kroz cijev *a* automatski u cijev *b* grijanu električnom strujom ili plinskim plamenikom. Kada je živa počela vreti (kod 150—180°C), za-

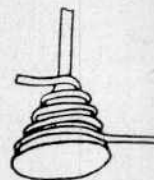
tvori dovod k uljnoj sisaljki. Živine pare se u zračnom hladilu *c* pretvaraju u tekuću živu, koja se skuplja u cijevi *d* i preko cijevi *e* prelazi u bocu. Prvi destilat baci ponovno u nečistu živu. Duljine cijevi *a* i *d* su takve, da aparat radi potpuno automatski i predestilira 20—25 kg žive kroz 24 h.

Veće količine tvari filtriraš kroz B ü c h n e r-ov lijevak (sl. 112.) pomoću sisaljke. Preko ploče s rupicama postavi odgovarajući okrugli filter-papir, na kome se sakupi sav talog.

Veliki je napredak za laboratorijsko filtriranje bilo uvođenje filtra iz sintrovanog stakla i porculana (gledaj str. 38. i sl. 112.). Vrlo sitna staklena, odnosno porculanska zrna se formiraju u pločice i polagano sintruju u čvrstu masu: prema veličina zrna dobivaju se onda finiji ili grublji filtri. Da ne pokvariš staklene sintrovane filtre, drži se ovih pravila: nikad ne filtriraj kroz njih potpuno netopive tvari, niti vrlo fine taloge, a kad filtriraš topive taloge, ne siši ih toliko, da filter potpuno začepiš. Ovakve filtre dakle moraš češće prati i ne zapustiti ih. Pereš ih tako, da tjeraš vodu, odnosno za talog odgovarajuće rastapalo, u obratnom smjeru kroz filter (sl. 153.), a kasnije ih



Sl. 153. — Čišćenje filterlončića.



Sl. 154. — Uređaj za vrelu filtraciju.

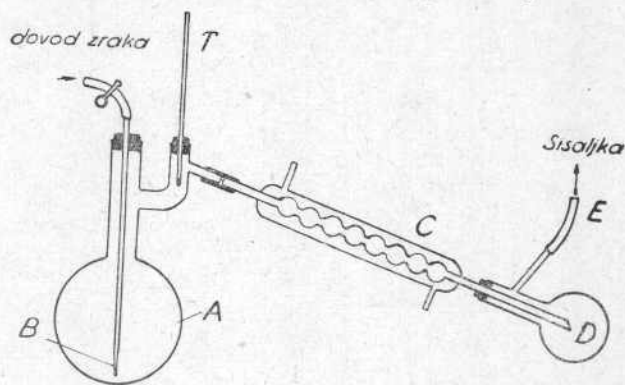
naravno samo dobro ispereš dest. vodom i osušiš. Sredstva za rastapanje: BaSO_4 rastapaš u vrućoj konc. H_2SO_4 , CuO u vrućoj smjesi $\text{HCl} + \text{KClO}_3$, ostatke žive u vrućoj HNO_3 , AgCl u amonijaku, mast u CCl_4 , organske tvari u vrućoj $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$, bjelančevine u vrućem amonijaku ili HCl i t. d.

Za vruće filtriranje, koje je također katkada potrebno, postoje posebni uređeni lijevci, koji se griju električki ili kroz koje provodimo vruću vodu ili vodenu paru. Najjednostavnije je omotati lijevak olovnom cijevi debljine 4—5 mm, kroz koju provodimo vodenu paru (sl. 154.).

Odjeljivanje dviju tekućina obavljamo u lijevcima za odjeljivanje (sl. 113.). Prije upotrebe malo namaži pipac i čep lijevka.

Ekstrakcije vršimo obično u Soxhlet-ovom aparatu, no postoje i razni drugi aparati, kao na pr. po Haanen-u i Badum-u i t. d.

Destilacija se vrši u tikvici za destilaciju (sl. 111.). Kroz gornji otvor dolazi čep, u koji je utaknut termometar, čiji je kraj uvijek ispod otvora odvodne cijevi na vratu. Na kosi nastavak tikvice spojiš Liebig-ovo hladilo (sl. 113.), u kome se para tekućine kondenzira i kondenzirana tekućina kapa u predložak. Međutim kod frankcionirane destilacije nije svejedno, kolika je dužina vrata tikvice za destilaciju. Što je vrat duži, to



Sl. 155. — Destilacija u vakuumu:
A tikvica; B kapilara za dovod zraka; T termometar; C hladilo;
D predložak; E spoj sa sisaljkom.

će biti bolje odjeljivanje pojedinih frakcija, naime kod vrlo niskog vrata odnosi para tekućine, koja prije vrije, sobom i dosta čestica tekućine višeg vrelišta. Da to spriječimo, uzimamo baš tikvice visokog vrata ili dodajemo razne nastavke ili kolone za frankcioniranu destilaciju. Kolone su na pr. sastavljene od raznih kuglica ili su to cijevi ispunjene staklenim kuglicama ili Raschig-ovim prstenima i sl.

Kad treba destilirati kod što niže temperature, da se pojedini sastavni dijelovi kemijski ne raspadnu, uzimaš u pomoć destilaciju u vakuumu. Jednostavan je način prikazan na sl. 155.

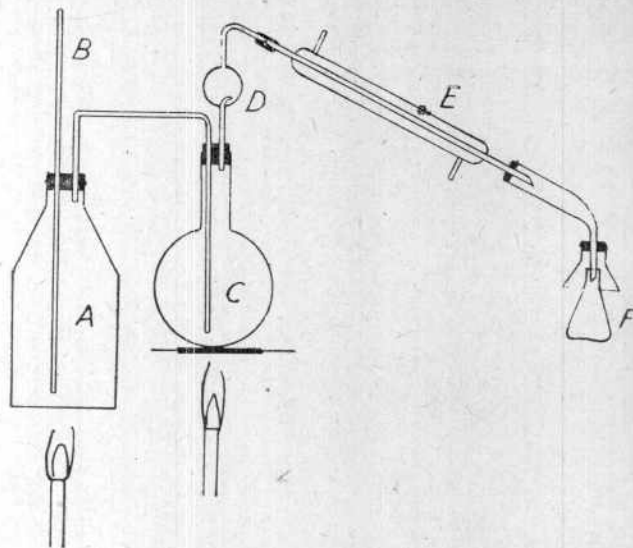
Destilacija pomoću vodene pare upotrebljava se u organskim laboratorijima (sl. 156.).

Pripremanje rastopina. Koncentracije pojedinih rastopina prikazujemo na razne načine:

1. u postocima (%), na pr. 10%-tna rastopina NaCl i t. d.

2. u brojčanom odnosu, kao 1 + 1, 1 + 2, 2 + 3 i t. d.
3. u brojčanom omjeru, kao 1 : 1, 1 : 10, 2 : 3 i t. d.
4. u molaritetu, na pr. m/1 ili m, m/2, m/3, 2 m i t. d.
5. u normalitetu, na pr. n, n/2, n/3, n/10, n/100, 2 n, 3 n i t. d.

Što se tiče postotaka kod rastopina krutih tvari u tekućinama, uvijek podrazumijevamo utezne postotke. To je broj, koji kaže, koliko se uteznih dijelova neke tvari nalazi u 100 uteznih dijelova odgovarajuće rastopine (a ne



Sl. 156. — Destilacija pomoću vodene pare:

A razvijач vodene pare; *B* sigurnosna cijev; *C* destilaciona tikvica;
D nastavak za destilaciju; *E* hladilo; *F* predložak.

samog rastapala). Dakle 10%-tnu rastopinu NaCl dobiješ rastapanjem 10 g NaCl u 90 g (t. j. 90 ccm) vode. Time dobivaš 100 g rastopine NaCl, u kojima se nalazi baš 10 g NaCl, t. j. rastopina je 10%-tna.

Prema tome nije 10%-tna rastopina NaCl, koju bi napravio rastapanjem 10 g NaCl u 100 ccm (100 g) vode. U tom naime slučaju

$$\begin{aligned} &\text{u 110 g rastopine ima 10 g NaCl,} \\ &\qquad\qquad\qquad 100 \times 10 \\ &\text{u 100 g rastopine ima } \frac{\quad}{110} = 9,09 \text{ g NaCl,} \end{aligned}$$

t. j. rastopina je 9,09%-tna!

Isto bi tako bilo krivo, kad bi 10 g NaCl stavio u tikvicu od 100 ccm i nadopunio vodom do znaka. Da izračunaš, koliki bi bio postotak ove rastopine, morao bi odrediti težinu dobivenih 100 ccm ove rastopine i onda iz nje i u njoj prisutnih 10 g NaCl izračunati %.

Dakle vrijedi općenito pravilo: želiš li napraviti $n\%$ -tnu rastopinu neke tvari, uzmi n grama te tvari i rastopi je u $(100-n)$ grama rastapala.

Naravno kod toga mora biti kruta tvar 100% -tna. Na pr. želiš napraviti 10% -tnu rastopinu Na_2CO_3 . Kod toga možeš uzeti 10 g bezvodnog natrijevog karbonata (Natrium carbonicum anhydricum Na_2CO_3), koji je praktično 100% -tan, pa ga rastopiti u 90 g vode. Ali istu rastopinu možeš napraviti i uzevši natrijev karbonat kristaliziran s 2 molekule kristalne vode (Natrium carbonicum siccum $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ili natrijev karbonat s 10 molekula vode (Natrium carbonicum cryst. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Samo u tim slučajevima moraš uzeti:

$$\frac{10 \times 142}{106} = 13,4 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ i dodati } 86,6 \text{ g vode, odnosno}$$

$$\frac{10 \times 286,2}{106} = 27 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ i dodati } 73 \text{ g vode,}$$

jer su 106, 142 i 286,2 molekularne težine Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ odnosno $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Naime u 13,4 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ima baš 10 g čiste Na_2CO_3 i 3,4 g H_2O , a tako i u 27 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ima baš 10 g čiste Na_2CO_3 i 17 g vode.

Kod rastopina tekućina u tekućinama postoje dvije vrsti postotaka: utezni i volumni postoci. Za utezne % vrijedi isto što i za rastopine krutih tvari, dok pod volumnim % razumijevamo volumen tekuće tvari u 100 volumena rastopine (ali ne rastapala). Razliku između jednih i drugih vidiš najbolje iz slijedećeg primjera: Napravi 50% -tnu rastopinu alkohola u vodi!

Ako pod tim razumijevaš utezne postotke, onda izvagni 500 g apsolutnog alkohola (ali to nije jednako 500 ccm nego više, jer spec. težina alkohola nije 1 već 0,79) i dodaj 500 ccm ili — što je isto — 500 g vode. Dobijaš 1 kg 50% -tne rastopine alkohola po uteznim postocima.

Ako pak pod tim razumijevaš volumne postotke, onda uzmi 500 ccm apsolutnog alkohola i u odmjernoj tikvici nadopuni vodom na 1000 ccm. Ako bi uzeo 500 ccm alkohola i dodao 500 ccm vode, ne bi dobio 1000 ccm rastopine, već nešto manje radi kontrakcije volumena.

Kako je lakše mjeriti menzutom volumen tekućine, nego li na vagi mjeriti njihove težine, izgleda, da je zgodnije praviti rastopine danih volumnih nego uteznih postotaka. Međutim u kemiji se uobičajilo upotrebljavati jedino utezne postotke, jer je s njima lakše računati. Ako znamo specifične težine tekućina, koje trebamo, lako je preračunati potreban volumen njihov iz dane težine. Danu težinu podijeliš sa spec. težinom tekućine i dobiješ potreban volumen. Tako u gornjem primjeru mjesto da važeš 500 g alkohola, možeš menzutom odmjeriti $500/0,789 = 634$ ccm alkohola, jer je 0,789 spec. težina alkohola, pa njima dodati 500 ccm vode. Time dobijaš 50%-tnu rastopinu alkohola po uteznim postocima.

Što se tiče brojevanih odnosa, kao $1 + 1$, $1 + 2$, $2 + 3$ i t. d., mi ih upotrebljavamo samo za lako pripremanje rastopina tekućina u tekućinama. Na pr. $H_2SO_4(1+1)$ znači: uzmi neki volumen konc. H_2SO_4 i dodaj u isti volumen vode; $H_2SO_4(1+2)$ znači: uzmi 1 volumen konc. H_2SO_4 i dodaj u 2 volumena vode; $HNO_3(3+1)$ znači: uzmi 3 volumena konc. HNO_3 i dodaj 1 volumen vode i t. d.

Koliki je utezni postotak tako nastalih rastopina, iz samih se odnosa ne očituje odmah, nego ga se mora tek izračunavati. Međutim to nije potrebno, jer se ovim načinom daje najjednostavniji propis za pripremanje rastopina tekućina, te njega mi općenito i upotrebljavamo u ovoj knjizi.

Što se tiče brojevanih omjera, kao $1 : 1$, $1 : 2$, $1 : 10$, $2 : 3$ i t. d., mi ih u ovoj knjizi u glavnom ne upotrebljavamo, i ako se i oni često upotrebljavaju u mnogim knjigama i mnogim laboratorijima. Mi ih ne upotrebljavamo radi toga, što ovaj način označivanja lako može dovesti u brzini ili nepažnjom do zbrke. Naime rastopina na pr. $1 : 2$ znači 1 dio dotične tvari u 2 dijela rastopine, ali bi se lako moglo zamijeniti i rastopiti 1 dio dotične tvari u 2 dijela rastapala. A kod rastopina tekućina u tekućinama još se mora definirati, jesu li to utezni ili volumni odnosi. Mnogi, osobito fiziološki i biološki laboratoriji, često upotrebljavaju ove odnose za označivanje koncentracija, pa kod njih znači:

$1 : 2$	t. j. $\frac{1}{2}$	1 dio tvari	+	1 dio	rastapala	
$1 : 4$	t. j. $\frac{1}{4}$	1 »	»	+	3 dijela	»
$1 : 10$	t. j. $\frac{1}{10}$	1 »	»	+	9 dijelova	»
$1 : 25$	t. j. $\frac{1}{25}$	1 »	»	+	24 »	»
$1 : 100$	t. j. $\frac{1}{100}$	1 »	»	+	99 »	»
$2 : 3$	t. j. $\frac{2}{3}$	2 dijela	»	+	1 dio	»

ili općenito:

$$1 : n \quad \text{t. j. } 1/n \quad 1 \text{ dio tvari} + (n-1) \text{ dijelova rastapala}$$

$$a : n \quad \text{t. j. } a/n \quad a \text{ dijelova tvari} + (n-a) \text{ dijelova rastap.}$$

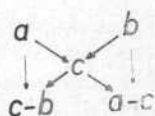
Prema tome 1:1 t. j. 1/1 značilo bi čistu tvar. Ipak često nađemo u knjigama na pr. $H_2SO_4(1:1)$, što u tom slučaju nikako ne znači 100%-tnu, odnosno konc. H_2SO_4 , nego onu, koju smo mi označili s 1 + 1.

Ovi su razlomci zapravo utezni postoci rastopljene tvari, te je dovoljno podijeliti brojnik s nazivnikom i pomnožiti sa 100, da dobijemo utezne postotke. Tako $\frac{1}{2}$ znači 50%, $\frac{1}{3} = 33,33\%$, $\frac{1}{4} = 25\%$, $\frac{1}{10} = 10\%$, $\frac{1}{25} = 4\%$, $\frac{1}{100} = 1\%$, $\frac{1}{1000} = 0,1\%$, $\frac{2}{3} = 66,66\%$ i t. d.

Molarne rastopine. $m/1$ ili m rastopina neke tvari znači: u odmjernu tikvicu od 1 litre stavi 1 grammol (mol) dotične tvari, rastopi ga i nadopuni rastapalom do znaka. Dakle 1000 ccm rastopine (što nije jednako 1000 grama) sadrži baš 1 grammol, dotično kod $m/2$ rastopine $\frac{1}{2}$ grammola, kod $2 m$ rastopine 2 grammola tvari i t. d. 1 grammol (mol) je toliko grama tvari, kolika je njena molekularna težina. Tako je 1 grammol (mol) $Na_2CO_3 = 106$, $Na_2CO_3 \cdot 2 H_2O = 142$, $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O = 286,2$, $H_2SO_4 = 98$ g i t. d. Ovakve se rastopine sreću u naučnim laboratorijima, dok ih u praktičnim analitičkim laboratorijima obično nema.

O normalnim rastopinama smo već govorili u poglavlju o volumetrijskim metodama i kazali, da normalna rastopina sadržaje 1 gramekvivalent tvari u 1 litri rastopine. Dakle u tikvicu od 1 litre stavi 1 gramekvivalent tvari, rastopi ga i nadopuni rastapalom do znaka. Ovdje ćemo još samo spomenuti, da se mjesto riječi gramekvivalent upotrebljava i kratica $v a l$ ili $g-v a l$, te pod gramekvivalentom ili valom razumijevamo toliko grama tvari, koliko je njena ekvivalentna težina (str. 52.).

Razrjeđivanje rastopina. Vrlo često se u laboratoriju mora pripremiti neka rastopina razrjeđenjem koncentriranije rastopine. Da si olakšamo izračunavanje, upotrebljavamo slijedeći postupak s križem:

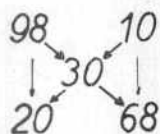


$a = \% \text{ koncentriranije rastopine}$
 $b = \% \text{ razrjeđenije}$ »
 $c = \% \text{ tražene}$ »

Pomiješaj $(c-b)$ uteznih dijelova $a\%$ -tne rastopine i $(a-c)$

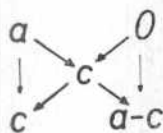
uteznih dijelova $b\%$ -tne rastopine, pa dobiješ traženu $c\%$ -tnu rastopinu.

Na pr. iz konc. H_2SO_4 (98%-tne) i 10%-tne H_2SO_4 napravi 30%-tnu H_2SO_4 :



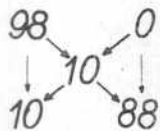
t. j. pomiješaj 68 g 10%-tne H_2SO_4 s 20 g konc. H_2SO_4 .

Kod razrjeđivanja s čistim rastapalom je $b = 0$, te je $(c - b) = (c - 0) = c$:



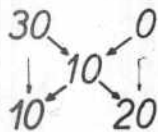
Pomiješaj c uteznih dijelova $a\%$ -tne rastopine s $(a - c)$ uteznih dijelova čistog rastapala.

Na pr. iz konc. H_2SO_4 (98%-tne = spec. težine 1,84) pripremi 10%-tnu H_2SO_4 :



t. j. pomiješaj 88 g vode s 10 g konc. H_2SO_4 .
 Ili, da ne moraš vagati, pomiješaj 88 ccm vode (= 88 g) s $10/1,84 = 5,4$ ccm konc. H_2SO_4 .

Drugi primjer: iz 30%-tne rastopine H_2O_2 (trgovački Hydrogenium peroxydatum) pripremi 10%-tnu rastopinu:



t. j. pomiješaj 10 težinskih dijelova konc. H_2O_2 i 20 težinskih dijelova vode.

Za razrjeđenje rastopina, čija je koncentracija prikazana broječanim omjerom, odnosno razlomcima (na pr. 1:2 ili $1/2$, t. j. 1 d tvari + 1 d rastapala), vrijedi ovo praktično pravilo: Iz rastopine m/a (ili $m : a$) praviš rastopinu n/b (ili $n : b$) tako, da uzmeš $n \times a$ uteznih dijelova rastopine m/a i dodaš $(m \times b - n \times a)$ uteznih dijelova rastapala. Primjer: Iz ras-

topine $1/5$ (ili $1:5$) napravi $1/20$ (ili $1:20$)! Uzmi 5 d rastopine $1/5$ i dodaj $(20 - 5) = 15$ d rastapala. Ili iz rastopine $2/3$ (ili $2:3$) napravi $1/2$ (ili $1:2$)! Uzmi 3 d rastopine $2/3$ i dodaj $(2 \times 2 - 3) = 1$ dio rastapala.

Vrlo važno praktično pravilo kod razrjeđivanja konc. H_2SO_4 : nikad ne lijevaj vodu u konc. H_2SO_4 , nego uvijek obratno, t. j. konc. H_2SO_4 u vodu. Razlog je taj, što se kod miješanja razvija velika toplina, pa dodatkom malo vode u konc. H_2SO_4 može voda naglo zakipiti i prsnuti u lice. Miješanje pak izvodi u kemijskom sudu tankih stijena, a ne u bocama od debelog stakla, jer bi ove mogle puknuti radi jakog zagrijavanja.

IX. POMOĆ ZA SLUČAJ NESREĆE

U laboratoriju mogu nastupiti mnoge i raznovrsne nesreće. Zadaća čovjeka iz laboratorija nije samo da u tom momentu zna pomoći sebi ili drugu u nesreći, nego u prvom redu u tome da spriječi nesreće.

Budi oprezan! Osobito, kada radiš sa staklom, koje je tanko, vrlo tanko, pa lako puca, a tebi može nanijeti teške ozljede. Ne primaj vruće predmete golim rukama. Za to imaš pincete, kliješta, krpe ili komade debelih gumenih cijevi, koje stavljáš na kažiprst i palac ruke, kojom primaš vruću čašu ili tikvicu. Osobito čuvaj oči! U mnogim se laboratorijima preporučuje, da svaki radnik nosi naočale, makar od običnog stakla. One, istina, često smetaju, ali, ako ti spase oči u momentu kojeg nisi očekivao, bit ćeš im zahvalan. Kod pipetiranja jetkih tvari budi oprezan. Sjeti se tog časa, da ne pipetiraš liker. Tekućine, koje imaju mnogo para (na pr. konc. HCl i amonijak), uopće ne pipetiraj direktno ustima, već sisaljkom. Pogotovo budi oprezan, kad radiš s otrovima. Otrovi bi u principu morali biti pod ključem, ali — kako iz iskustva znađeš — ima mnogo otrova s kojima svaki dan radiš, pa koji stoga moraju biti stalno na tvom radnom stolu. Naročito su otrovni kalijev cijanid, te spojevi arsena i žive, dok su manje opasni spojevi bakra, olova, kroma, barija i stroncija. Od organskih spojeva jako su otrovni alkaloidi, i to strihnin, brucin i kinhonin, zatim metilni alkohol, benzol, anilin i t. d. Jake otrove, koje rjeđe upotrebljavaš, stavi u posebni ormar pod ključem skupa sa skupljim reagensima, osobito onakvim, koji lakše nestaju (na pr. čisti špirit). Od plinova su vrlo otrovni rasvjetni plin, sumporovodik (H_2S), klor, nitrozni plinovi (nastali kod rastapanja u HNO_3), pare broma i t. d.

Ako pretačeš lako upaljive tvari ili ako radiš s njima, nemoj pušiti, nemoj u blizini imati upaljene plamenike ili užarene tvari. Lako su upaljivi: eter, benzin, petrolejski eter, ugljični sulfid, alkohol, aceton, terpentinsko ulje, ksilol, fosfor. Veće količine lako upaljivih tvari drži u hladnom podrumu, gdje nema plamena i otvorene vatre, a u laboratoriju drži samo manje količine istih. No ne samo da su gornje tvari lako upaljive, već svaka boca, koja sadrži alkohol, eter, ugljični sulfid i t. d., može sadržavati iznad tekućine eksplozivnu smjesu para tekućine sa zrakom. Zato kod otvaranja boca ukloni svaki plamen ili cigaretu, jer će se uslijed eksplozije boca rasprsnuti i upaljena tekućina će se razletiti po tebi i drugima oko tebe.

Nastoj, da uopće do eksplozije ne dođe! Ne upaljuj smjese plina i zraka, acetilena i zraka (smjesa od 5—30% rasvjetnog plina u zraku je već eksplozivna smjesa). Ovakve smjese mogu često u laboratoriju nastati. Ne pali šibice u prostoriji, u kojoj smrdi plin. Prije prozrači! Pri odlasku iz laboratorija zatvori sve plinske pipe i električne prekidače. Naravno da

ima tvari, koje su eksplozivne i koje se kao eksplozivi i upotrebljavaju. S takvima moraš postupati osobito oprezno, ali u to ovdje ne ulazimo, jer se udaljuje od naše zadaće. No ima i običnih tvari, s kojima često radiš, a koje mogu biti eksplozivne. To su natrijev superoksid (radi toga i dolazi u limenim kutijama), pa amonijev nitrat i konc. perklorna kiselina. Osobito su opasne pare perklorne kiseline (nastale kod uparavanja HClO_4), ako dođu u dodir s fino raspršenim ugljikom, na pr. čađom iz plamenika i nastalom kod sagorjevanja. Ta se čađa slegne u cijevima ventilacije, te u prisutnosti para HClO_4 dolazi do vrlo jakih eksplozija. Zato, upotrebljavaš li često HClO_4 , čisti što češće vodove ventilacije. Ne dovađaj komprimirani kisik u doticaj s uljem, jer može doći do požara; ako se ventili na boci kisika teško otvaraju, namaži ih glicerinom a ne uljem!

Naročito je opasno miješanje vrelih kiselina s lužinama, jer kod toga obično tekućina prska, te možeš izgubiti i oči. Osobito moraš paziti, da nikada ne ulijevaš vodu u konc. sumpornu kiselinu, a ako ih moraš pomiješati, onda ulijevaj konc. H_2SO_4 u tankom mlazu u vodu uz stalno miješanje.

Mrlje od kiselina na odijelu odmah namoči s amonijakom, a zatim isperi vodom, jer će ti inače kiselina uništiti tkaninu. Mrlje od lužine ukloni s razr. octenom kiselinom i zatim vodom.

Kod požara u laboratoriju zatvori vrata i prozore sobe, u kojoj se je pojavio požar (time priječiš dovod za gorenje potrebnog zraka). Pozovi vatrogasce, ako na čas posumnjaš, da požar ne ćeš moći sam svladati. Kušaj svladati požar običnim sredstvima. Kad gori drvo, papir i slične tvari, upotrijebi vodu (ona ohladi goruću tvar i tako gasi požar). Manje požare često uspješno ugasiš s jednim gunjem, ručnikom ili većom krpom. Kad s njima pokriješ goruću tvar, spriječiš dovod zraka, a bez ovog nema gorenja. Kad gori benzin, benzol, eter, ulje, karbid, električni uređaji, upotrijebi razne aparate za gašenje požara, koji daju pare CCl_4 , CO_2 ili još bolje pjenu CO_2 . Ako plamen zahvati odijelo jednoj osobi, stavi ju pod tuš (koji bi morao biti u svakom laboratoriju) ili ju zamotaj u gunj. Nikad ne gasi požar električnih uređaja mlazom vode, jer možeš dobiti električni udarac!

Principi prve pomoći kod težih ozljeda jesu:

1. Pozovi liječnika;
2. Zaustavi krvarenje;
3. Povratí disanje umjetnim načinom;
4. Ne daj nikakve tekućine onesviještenom;
5. Sve što radiš, radi mirno i sabrano.

Opekline. Namaži uljem za opekline, običnim maslinovim uljem, vazelinom, borvazelinom ili običnom mašću. Svrha je tome da spriječiš doticaj opekline sa zrakom. Nemaš li vazelina ili ulja, prekrij opeklinu brašnom, škrobom ili s NaHCO_3 . Omotaj opeklinu sterilnom gazom (osobito je dobra pikrinska gaza) i zamotaj povojem ili rupcem.

Opekline od kiselina (H_2SO_4 , HNO_3 , HF i t. d.), Br, Cl i P. Operi najprije i što brže s mnogo hladne vode. Zatim isperi s 5%-tnom rastopinom NaHCO_3 ili vapnenicom, koje možeš držati u boci-štrcaljki s plavom vrpcom na vratu, a u slučaju opekline od fosfora s 1%-tnom rastopinom CuSO_4 (stvara se neaktivni fosfid bakra). Onda primijeni obična sredstva za opekline: ulje, borvazelin i sl. kao gore. Rane od oleuma najprije obriši, a onda isperi vodom i sodom. Opekline od HF , bilo para, bilo rastopine, su u toliko opasne, što se šire i znatno dalje od mjesta na kom su nastale, uslijed lakog difundiranja F^- -iona. Isperi ih, pa trajno namaži pastom od glicerina i MgO . Liječnik će ti spriječiti daljnje širenje opekline injekcijama Calcium-Sandoza.

Oči, u koje ti je došla kiselina, isperi što brže s mnogo hladne vode, zatim s vodom vapnenicom i dodaj par kapi maslinova ulja.

Opekline od jakih alkalija (Na_2O_2 , NaOH , KOH). Isperi najprije i što brže s mnogo vode, zatim s 3—5%-tnom octenom ili bornom kiselinom, koje možeš držati u boci-štrcaljki sa crvenom vrpcom na vratu, ili limunovim sokom. Zatim primijeni ulje, vazelin, borvazelin, pikrinsku gazu kao gore.

Oči, u koje ti je došla lužina, isperi što brže s mnogo hladne vode, zatim s razrijeđenim octom ili zasićenom rastopinom H_3BO_3 (3—5%). Kapni par kapi maslinova ulja.

Krvarenja. Blizinu rane isperi rastopinom joda. Stavi na ranu malo gaze ili vate umočene u rastopinu FeCl_3 . Ova zaustavlja krvarenje (jer zgrušava krv). Ako je krvarenje jako, kušaj ga zaustaviti tako, da čvrsto zavežeš složeni čisti rubac na mjesto, iz koga krv izlazi. Ako je osobito jako i krv štrca u mlazu iz rane, moraš ruku ili nogu podvezati čvrsto na mjestu između ozljede i srca, a to postigneš najbolje stezanjem gumene cijevi na ruci ili nozi, već prema tome gdje se rana nalazi. Ranjenika uputi odmah u bolnicu, a kod toga čvrsti podvez svakih 15 minuta popusti na jedan do dva časa, a onda opet stegni (toliko da krv više ne izlazi). Kod predugog podveza mogla bi se naime umrtviti ruka ili noga, a opet, ako ih ne bi podvezo, mogao bi nesrećenik izgubiti mnogo krvi.

Nesvjestica. Onesviještenog, ako je u licu blijed, položi tako, da mu glava leži niže (osim ako ima kakvo teško krvarenje na glavi). Raskopčaj ga i stavi na svježiji zrak. Poprskaj ga hladnom vodom. Stavi mu pod nos malo octene kiseline, alkohola ili razr. amonijaka. Namaži mu sljepočice octom. Podigni mu noge u zrak, da mu dođe krv u glavu. Ako nesvjestica dulje traje, stavi mu tople predmete na tijelo pod odijelom. Podigni mu i ruke naglo preko glave. Pokuša li se pridignuti, a još je slab, gurni ga dolje grublje, ali oprezno. On će reagirati i nesvjestica će mu proći. Daj mu čašicu rakije. Dok je nesrećeni u nesvijesnom stanju, ne stavlja mu ništa u usta. Ako bljuje, okreni mu glavu na stranu.

Otrovanje.

Općenita pravila:

1. Postupaj odmah.
2. Zovi liječnika.
3. Ako otrovanje nije od kiseline i lužine, daj nesrećenom sredstvo za povraćanje: 0,006 g kalijeva antimonil-tartarata u 25 ccm vode ili slane vode ili obične sapunice ili prašinate gorušice u dovoljno tople vode.
4. Ne znaš li koji je otrov uzet, daj nesrećenom općeniti protuotrov: 2 d. samljevenog *Carbo animalis* + 1 d. MgO + 1 d. tanina, i to jednu kavsku žlicu u malo tople vode. Osim toga daj za ublaženje: čašu mlijeka ili bjelanca od jaja ili rastopi 3—5 g suhog jajnog albumina u čaši hladne vode, ili ako nemaš toga, malo mineralnog ulja.
5. Pazi na nesvjesticu. Ako treba, primijeni umjetno disanje.

Otrovanje kiselinama:

1. Ne daj sredstva za povraćanje! Ne daj NaHCO_3 !
2. Daj MgO , magnezijevo mlijeko ili vapnenice, dok ne misliš, da je sva kiselina neutralizirana, onda mlijeka ili bjelanca od jaja.

Octena kiselina:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. MgO , voda vapnenica, ulje.

Otrovanje alkalijama:

1. Ne daj sredstva za povraćanje.
2. Daj 5%-tne octene kiseline ili octa, dok ne misliš, da je lužina neutralizirana.
3. Mlijeko ili bjelanjce.

Aceton:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. Općeniti protuotrov.
3. Drži pacijenta budnim.

Acetilen (vidi ugljični monoksid).

Aldehid (formaldehid):

1. Umjetno disanje.
2. Ako je pacijent pri svijesti, daj mu u malim dozama od 1—2 ccm 1%-tnog NH_4OH . Zatim alkalne mineralne vode i 5%-tne NaHCO_3 .
3. Mlijeko, bjelanjac, albumin.

Alkohol (metilni, amilni):

1. Sredstvo za povraćanje.
2. Mlijeko, bjelanjac, albumin.
3. Suzbijaj nesvjesticu.
4. Ako pacijent ne diše: umjetno disanje, svježi zrak.

Antimonski spojevi:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. Jaki čaj ili 2 g tanina u čaši tople vode. Nemaš li toga, daj univerzalni protuotrov.
3. Mlijeko, bjelanjac, albumin.
4. Suzbijaj nesvjesticu.

Arsenovi spojevi (As_2O_3 , arsenati, arseniti):

1. Sredstvo za povraćanje.
2. 4 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5$ aq u 450 ccm vode.
3. Žlicu Mg-mlijeka, ili čašu običnog mlijeka, bjelanjac, jajni albumin, brašno i voda.
4. Suzbijaj nesvjesticu.
5. Maslinovo ulje.

Barijevi spojevi:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. 4 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5$ aq u 450 ccm vode.
3. Mlijeko, bjelanjac, albumin.
4. Suzbijaj nesvjesticu.

Bromna voda:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. Otopina škroba i 5%-tna NaHCO_3 .
3. Mlijeko, bjelanjac, jajni albumin.
4. Suzbijaj nesvjesticu.

Karbolna kiselina (fenol):

1. Odmah 100 g alkohola u 100 ccm vode ili rakije.
2. Sredstvo za povraćanje.
3. Mlijeko, bjelanjac, jajni albumin, mineralno ulje.
4. Suzbijaj nesvjesticu.

Ugljični monoksid, ugljični dioksid, rasvjetni plin, sumporovodik, acetilen, etilen, fosgen, dušični oksidi, cijanovodična kiselina udisani:

1. Odmah na svježi zrak.
2. Umjetno disanje dugo vremena (1—2 sata). Kisik.
3. Pacijenta drži toplim.

Amonijak, brom, klor, pare solne kiseline, pare fluorovodika, pare dušične kiseline udisani:

1. Odmah na svježi zrak.
2. Umjetno disanje za duže vremena.
3. Ako je pacijent svijestan, neka udiše pare razr. octene kiseline, ako se otrovao s amonijakom, a pare amonijaka, ako se otrovao s Br, Cl, HCl ili HNO_3 .
4. Suzbijaj nesvjesticu.

Kromovi spojevi:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. Mlijeko, bjelanjac, albumin.
3. Suzbijaj nesvjesticu.

Bakarni spojevi:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. 100 ccm 10%-tne rastopine Na_2HPO_4 .
3. Suzbijaj nesvjesticu.

Cijanidi (cijankalij): **POSTUPAJ BRZO!**

Ako je otrov progutan:

1. Umjetno disanje, ako je pacijent besvijestan ili teško diše.
2. Sredstvo za povraćanje.
3. 250 ccm vode + 10 ccm 3%-tnog H_2O_2 ili 250 ccm svježe pripravljene rastopine 5% FeSO_4 i 5% NaHCO_3 . Inhaliranje amilnog nitrita.
4. Suzbijaj nesvjesticu. Drži toplim.

Ako je udisana cijanovodična kiselina ili cijan, gledaj ugljični monoksid!

Fluoridi:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. Mlijeko, bjelanjac, albumin.
3. Suzbijaj nesvjesticu.

Jod:

1. Kaša topivog škroba u vodi, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, mlijeko, bjelanjac, albumin.
2. Sredstvo za povraćanje.
3. Suzbijaj nesvjesticu.

Olovni spojevi:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. 4 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 5 aq u 450 ccm vode ili 10% MgSO_4 .
3. Mlijeko, bjelanjac, albumin.
4. Suzbijaj nesvjesticu.

Živini spojevi:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. Mlijeko, bjelanjac, jajni albumin.
3. 4 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 5 aq u 450 ccm vode.
4. Suzbijaj nesvjesticu.

Oksalna kiselina i oksalati:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. Mlijeko, MgO-pasta, voda vapnenica, albumin.
3. Suzbijaj nesvjesticu.

Fosfor i spojevi:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. 2 g CuSO_4 u 100 ccm H_2O .
3. Mnogo vode i 5—10 ccm terpentina, koji je dulje vremena bio na zraku.
4. Ne daj mlijeka ni bjelanjca!
5. 15 g MgSO_4 u 100 ccm vode.

Permanganat:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. Mlijeko, bjelanjac, jajni albumin.
3. 5 ccm 3%-tnog H_2O_2 u 100 ccm vode, slabo zakiseljeno s octenom kisel.
4. Suzbijaj nesvjesticu.

Srebrni spojevi:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. 100 ccm 25%-tnog NaCl.
3. Mlijeko, bjelanjac, jajni albumin.

Kositar i spojevi:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. 100 ccm magnezijevog mlijeka ili mineralnog ulja.
3. Suzbijaj nesvjesticu.

Cinkovi spojevi:

1. Sredstvo za povraćanje.
2. Mnogo 5%-tnog NaHCO_3 .
3. Mlijeko, bjelanjac, albumin.
4. Suzbijaj nesvjesticu.

Opij, morfij i slične droge:

1. Jaka kava.
2. Vruća kupelj.
3. Drži pacijenta budnim pod svaku cijenu!

Kloroform, kloral, eter:

1. Bacj hladne vode na glavu i vrat.
2. Umjetno disanje.

ORMARIĆ ZA PRVU POMOĆ:

- | | |
|---|---|
| 1. Ulje proti opekline. | 8. Universalni protuotrov: |
| 2. Maslinovo ulje. | 2 d. samlj. Carbo animalis |
| 3. Borvazelin. | 1 d. MgO |
| 4. Jodna tinktura: | 1 d. tanina. |
| 7 d. joda | 9. Vata. |
| 3 d. KJ | 10. Gaza. |
| 90 d. alkohola. | 11. Povoji, čisti rupci. |
| 5. Oleum camphoratum. | 12. Pinceta. |
| 6. NaHCO_3 . | 13. Leukoplast. |
| 7. 3%-tna rastopina H_3BO_3 . | 14. 96%-tni alkohol. |
| | 15. Rastopina FeCl_3 ili vata. |

X. NAŠI I STRANI NAZIVI ZA KEMIKALIJE

Za rad u analitičkom laboratoriju neophodno su potrebne razne kemikalije, koje upotrebljavamo bilo kod rastapanja uzorka, bilo kao reagencije. Sjetimo se, da one skoro sve dolaze iz inozemstva, da su stoga relativno skupe, pa nam je dužnost da ih štedimo. Štednja se sastoji i u tome, da upotrebljavamo samo onda one najčišće kemikalije, koje su i najskuplje, kada je to zbilja potrebno. Kod nas se upotrebljavaju skoro isključivo kemikalije, koje dolaze iz Njemačke. Glavni su proizvađači ove svjetske tvrtke:

1. njemačke:
E. Merck, Darmstadt,
Schering - Kahlbaum A. G., Berlin,
Riedel - de Haën, Berlin-Britz,
Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz;
2. engleske:
Griffin and Tatlock Ltd., London;
3. francuske:
Rhône-Poulenc, Paris;
4. talijanske:
Carlo Erba S. A., Milano.
5. američke:
I. T. Baker Chemical Co, Phillipsburg, N. Y.
Eimer and Amend, New York, N. Y.
Mallinckrodt Chemical Works.

Sve one daju kvalitativno vrlo dobru robu, kojom se možemo zadovoljiti.

Ima kemikalija raznih vrsti i po čistoći i po obliku ili veličini ili kakvim drugim svojstvima njihovih čestica.

Kemikalije poredane po čistoći idu ovim redom (od najčišćih do tehničkih):

latinski:	njemački:	hrvatski:
1. puriss. p. a. (= purissimum pro analysis) s naznačenim nečistoćama	reinst für analytische Zwecke ili zur Analyse, mit Garantie-schein	osobito čist za analitičke svrhe s naznačenim nečistoćama
2. puriss. p. a.	reinst für analytische Zwecke ili zur Analyse	osobito čist za analitičke svrhe
3. puriss.	reinst	osobito čist
4. pur. (= purum)	rein	čist

latinski:	njemački:	hrvatski:
5. depurat. (= depuratum)	gereinigt	pročišćen
6. crudum	technisch, roh	tehnički, sirov

Osim toga mnoge kemikalije nose uz ime i kratice kao DAB 6, DAB 5 ili ErgB 5 i slično. To znači, da one odgovaraju onim propisima, koje na njihovu čistoću stavlja njemačka farmakopeja, koju izdaje Društvo njemačkih apotekara. DAB 6 ili 5 znači: Deutsches Arzneibuch, 6. odnosno 5. izdanje; ErgB 5 znači: Ergänzungsbuch zum Deutschen Arzneibuch, 5. izdanje. Ove su kemikalije dosta čiste (odgovaraju čistoći purum ili čak puriss.), pa se mnogo troše u laboratorijima.

Moramo spomenuti, da i neke naše tvrtke (bivše: Isis d. d., Ifa d. d., Pliva) prodaju neke kemikalije, koje često dolaze i u analitičke laboratorije. Te su redovito čistoće purum, a ako su tehničke, onda je to posebno označeno. Nose li natpis Ph. Jug. I., znači da odgovaraju propisima I. jugoslavenske farmakopeje.

Često je i u nazivu kemikalije dano neko njeno svojstvo obzirom na čistoću. Tako na pr. »chlorfrei«, »alkalifrei«, »schwefelfrei«, »eisenfrei« znači, da je dotična kemikalija čista od klora, alkalija, sumpora, željeza. S druge strane »eisenhaltig« znači, da ona sadržava željeza, pa ju ne smijemo upotrijebiti, kada u nekoj tvari želimo točno odrediti baš željezo.

Što se tiče veličine i oblika čestica kemikalija, naravno da mogu biti vrlo raznoliki. Ovdje ćemo dati kratki rječnik latinsko-njemačko-hrvatski, u kome su protumačeni barem glavni nazivi za veličinu i oblik čestica, koji se nalaze na etiketama kemikalija, koje kod nas dolaze u trgovinu:

latinski:	njemački:	hrvatski:
_____	grobkörnig	grubi komadi (krupnozrnati)
_____	mittelkörnig	srednji komadi
_____	hirsekorngroß	komadi veličine prosa
_____	feinkörnig	fini komadi (sitnozrnati)
_____	in Stücken	u komadima
in cubulis	in Würfeln	u kockama
_____	Eiform	u obliku jaja (jajolik, ovalan)
in bacillis	in Stangen	u štapićima (šipkama)
in tabulis	in Platten	u pločama
_____	Blech	lim
_____	Draht	žica
_____	Drehspäne	strugotine
_____	Feilspäne	pilotine
in rotulis	Plätzchenform	u obliku leća, pastila
_____	in Schuppen	u ljuskama
in foliis	Folie	u folijama, listićima
_____	Flitter	u sitnim folijama
_____	Schwamm	spužva
_____	Wolle	vuna
_____	Perlform	u obliku perla, bisera
in pulvis	Staub	prah (finiji)
_____	Pulver	prah
pulverisatum	kristallinische Pulver	kristalinični prah
_____	gepulvert	prašinast
_____	gekörnt	zrnast, u zrnima

latinski:	njemački:	hrvatski:
granulatum	granuliert	granuliran
raspatum	Gries	kao gris (krupica)
	geraspelt	isturpijan
	zerrieben	razdrobljen
	gemahlen	samljeven
pulv. gross	Grobpulver	grubi prah
subtilis	fein	fin
ponderosum		težak
levissimum		vrlo lagan
	langfaserig	dugovlaknat
	kurzfaserig	kratkovlaknat
Slijede izrazi, koji označuju druga svojstva čestica ili kemi-		
kalija:		
latinski:	njemački:	hrvatski:
crystallisatum	amorf	amorfan
	krystallisiert	kristaliziran
crystallisable	kristallinische Pulver	kristalinični prah
naturale	krystallisierbar	koji se kristalizira
crudum		prirodan
forte	roh	sirov
glaciale		jak, koncentriran
		leden, dolazi u obliku
		sličnom ledu
fumans	rauchend	dimljiv (dimeći)
siccum	trocken	suh
exsiccatum	getrocknet	osušen
anhydricum	wasserfrei	bezvodan
ustus	entwässert	spaljen, žaren
fusum	gebrannt	rastaljen
	geschmolzen	rastaljen u crijepovima,
	geschmolzen in Scherben	komadima
molle		mekan
praecipitatum	glasig	staklast, staklenast
leve	gefällt	staložen
levissimum	fein	lagan
ponderosum	extrafein	vrlo lagan
causticum	schwer	težak
corrosivum	kaustisch	koji najeda, ujeda
mite		jedak
		blag
tinctura	flüssig	tekuć
	Tinktur	tinktura
	Sirupkonsistenz	sirupast
solutio	Lösung	rastopina
solutum	gelöst	rastopljen
	gesättigt	zasićen
concentratum	konzentriert	koncentriran
dilutum	verdünnt	razrijeđen
reductum	reduziert	reduciran
destillatum	destilliert	destiliran
bidestillatum	redestilliert	dva puta destiliran
sublimatum	sublimiert	sublimiran
resublimatum	resublimiert	resublimiran, dvaput s.

latinski:	njemački:	hrvatski:
gelatinosum	_____	želatinozan
semidepuratum	_____	poluočišćen
bisdepuratum	doppelgereinigt	dvaput pročišćen
praeparatum	_____	pripravljen
per vaporem paratum	_____	pripravljen iz para
e marmore	aus Marmor	(dobiven) iz mramora
e natrio	aus Natrium	» » natrija
medicinale	_____	medicinalan
vivum	_____	živ
albissimum	extraweiß	osobito bijel
album	weiß	bijel
flavum	gelb	žut
nigrum	schwarz	crn
griseum	_____	siv
fuscum	_____	taman, smeđ, crn
_____	indifferent gegen	indiferentan na $KMnO_4$
_____	$KMnO_4$	(ne troši $KMnO_4$)
_____	für wissenschaftliche	za naučne svrhe
_____	Zwecke	
pro usu forensi	für forensische Zwecke	za sudske svrhe
_____	mit Säure gewaschen	ispran kiselinom
neutrale	neutral	neutralan
_____	basisch	bazičan
_____	sauer	kiseo
_____	echt	prav
sub	sub	sub, ispod, manje
_____	normal	normalan
iso	iso	izo
ortho	ortho	orto
meta	meta	meta
para	para	para

Slijedi hrvatsko-latinsko-njemački pomoćni rječnik za najvažnije kemikalije.

On nije potpun niti je u svemu logičan, ali ipak mislimo, da ćeš se vrlo često moći njime korisno poslužiti, jer smo nastojali, da bude u prvom redu praktičan.

Njega ovdje dajemo stoga, da, kada dobiješ u ruku neku kemikaliju s latinskim ili njemačkim imenom, uzmogneš odmah sigurno znati, o kojoj se kemikaliji zapravo radi, a također i da uzmogneš iz hrvatskog naziva nekog reagensa sam skovati latinsko ili njemačko ime. Naravno, da smo ovdje uzeli u glavnom samo one kemikalije, koje dolaze u obzir kod analiza opisanih u ovom priručniku, pa je rječnik stoga na pr. za organske preparate naravno jako manjkav.

Rječnik sastoji iz četiri stupca. U prvom su stupcu hrvatska imena. Znak → znači: »gledaj pod«. Crtica iza neke riječi -, na pr. amon-, cijan- znači na pr. amonklorid, amonnitrat, amonsulfat i t. d., ili cijankalij, cijannatrij i sl. Na mjestu crtice dakle dolazi uvijek jedna imenica, koja se piše skupa sa dotičnom riječi. Valencije pojedinih atoma (kad je potrebno) označene su s rimskim brojevima u zagradama prema propisima međunarodne terminologije, na pr. antimonov(III) i antimonov(V) i t. d.

Hrvatska imena su u glavnom poredana alfabetskim redom, ali ne uvijek. Nekada smo naime smatrali, da je logičnije, ako neke riječi ne složimo alfabetskim redom.

Hrvatskih imena ima više. Kao prva smo upotrijebili ona, koja se najčešće upotrebljavaju u hrvatskoj kemijskoj literaturi, a naveli smo i

mnoga trivijalna imena, kao i neka skovana prema pravilima međunarodne terminologije. Upozoravamo, da kod nas nažalost ne postoji neka službena ili propisana terminologija za imena kemijskih spojeva, stoga i tolika zbrka s raznim imenima. Sva su imena pisana malim početnim slovima, osim naravno onih, koja se po pravopisu moraju pisati velikim, na pr. Seignette-ova sol.

U drugom stupcu su dane kemijske formule raznih spojeva. »Me« znači jednovalentni metal, na pr. Na^+ , K^+ i sl., ili radikal (atomsku skupinu), na pr. NH_4^+ .

U trećem stupcu nalaze se latinska imena. Njih smo izvadili iz Merck-ovog i Schering-ovog kataloga kemikalija. Imenice su pisane početnim velikim slovom, a pridjevi malim; samo upozoravamo na slijedeće: dok je na pr. kod hrvatskog izraza za NaCl kation u pridjevnom, a anion u imeničnom obliku (natrijev klorid), dotle je u latinskom obratno, t. j. kation je u imeničnom, a anion u pridjevnom obliku: Natrium chloratum (doslovni prijevod bi bio kloridni natrij). Latinska ćeš imena danas kod nas jedino naći na etiketama Merck-ovih kemikalija i kemikalijama naših domaćih farmaceutskih tvornica ili veletrgoherija.

U četvrtom stupcu nalaze se njemačka imena. I kod Nijemaca vlada začudo velika zbrka u pogledu kemijskih izraza, naravno još veća nego kod nas, sigurno radi toga, jer je njihova kemijska literatura nerazmjerno i starija i veća od naše.

Znak - ispred ili iza riječi znači ono isto, što i kod hrvatskih izraza. Ta riječ naime ne stoji sama, nego ima ispred ili na kraju jedan dodatak. Tako: -acetat može biti Ammoniumacetat, Natriumacetat, Kaliumacetat i t. d. Stoga je u tom slučaju acetat pisan s malim slovom. S druge strane: Antimon- može značiti Antimonchlorid, Antimonbromid i t. d. Naravno, da se u ovom slučaju Antimon- mora pisati velikim slovom.

U njemačkom stupcu ispred riječi na pr. Antimon- nalaziš i riječ Antimon. Ta se riječ onda odnosi na sam metalni antimon, metalni stibij. Sb. Ili je slična riječ samo imenični dio nekih njemačkih naziva kemikalija, na pr. oxalsures Kalium.

Valencija je označena rimskim brojevima u zagradama. Tako: Kupfer (I)- = Cupro-, Kupfer(II)- = Cupri- znači na pr. Kupfer(I)chlorid ili Cuprochlorid, t. j. hrvatski bakreni(I) klorid Cu_2Cl_2 , dotično Kupfer(II) chlorid ili Cuprichlorid, t. j. hrvatski bakreni(II) klorid CuCl_2 .

Ako iza neke njemačke riječi slijede dvije crtice, na pr. arsensaures --, onda znak -- znači, da na njegovo mjesto dolazi jedna imenica, koja se piše početnim velikim slovom i rastavljeno od riječi arsensaures. Tako može biti: arsensaures Natrium, arsensaures Kalium i t. d., a u isto vrijeme isto znače i izrazi Natriumarsenat i Natriumarseniat ili Kaliumarsenat i Kaliumarseniat.

Od njemačkih smo imena stavili u rječnik sva ona, koja dolaze u katalozima ili na etiketama glavnih proizvođača kemikalija, kao i ona, koja se mogu naći u stručnoj literaturi. Osim njih stavili smo i neka skovana na temelju moderne međunarodne terminologije, koja, iako se danas još malo upotrebljavaju, ipak su počela ulaziti sve više u literaturu, pa će svakim danom biti sve češća.

Ovaj će ti rječnik biti vrlo koristan i ne žali truda da ga pregledaš malo pomniji. Osobito se posavjetuj s njim u dvojbenim slučajevima. Ako to učiniš, ne će ti se desiti, da dobiješ 10 kg kalijeva klorida, a htio si 10 kg kalijeva klorata, pa si pogrešno naručio Kalium chloratum mjesto Kalium chloricum; ili ne ćeš dobiti nepotrebni SnCl_4 umjesto potrebnog ti SnCl_2 . Ako naime pogledaš u rječnik, vidjet ćeš, da se SnCl_2 latinski zove Stannum chloratum, dok je Stannum bichloratum zapravo SnCl_4 , a po riječi bichloratum mogao bi misliti baš obratno.

HRVATSKO-LATINSKO-NJEMAČKI POMOĆNI RJEČNIK
za najvažnije kemikalije

Hrvatski:	Formula:
A	
acetat	CH_3COOMe
alaun amonijev	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + $24\text{H}_2\text{O}$
» kalijev	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + $24\text{H}_2\text{O}$
» kromov	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ + $24\text{H}_2\text{O}$
alizarinsko žutilo (R, RS, GG)	
alkalno modriilo (6 B)	
alkohol, etilni alkohol, etanol, špirit, žesta	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
aluminij, aluminijev	Al
aluminijev hidroksid	$\text{Al}(\text{OH})_3$
aluminijev oksid, glinica	Al_2O_3
amilni	$\text{C}_5\text{H}_{11}^-$
amonijev, amon-	NH_4^-
amonijak, amonijev hidroksid	NH_4OH
amonijev fluorid, amonfluorid	NH_4F
amonijev bifluorid, amonijev kiseli fluorid	$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$
amonijev hidrosulfid, amonijev kiseli sulfid	NH_4HS
amonijev kromat	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$
amonijev molibdat, heksaamonijev heptamolibdat-4-hidrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4 \text{H}_2\text{O}$
anilin-klorid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$
antimon, antimonov, antimonov(III) i antimonov(V), stibijev	Sb
antimonov klorid, antimonov(III) klorid, antimonov triklorid, stibijev triklorid	SbCl_3
arsen, arsenov, arsenov (III) i arsenov(V)	As
arsenov trioksid, arsenik, mišomor	As_2O_3
arsenat, hidrogenarsenat	$\text{Me}_3\text{AsO}_4, \text{Me}_2\text{HAsO}_4$
arsenit	$\text{Me}_3\text{AsO}_3, \text{Me}_2\text{As}_2\text{O}_4$
askarit, natronski azbest	
auri-, auro- → zlatni	
azid	MeN_3
B	
bakar, bakreni, bakreni(I) = kupro-, bakreni(II) = kupri-	Cu
barij, barijev	Ba
barijev hidroksid	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

Latinski:	Njemački:
aceticum Alumen ammoniacale	-acetat, essigsaures - - Ammoniakalaun, Aluminiumammoniumsulfat
Alumen kalicum	Kalialaun, Aluminiumkaliumsulfat
Alumen chromicum	Chromalaun(Kali), Chromkaliumalaun, Chrom(III)kaliumsulfat Alizarinengelb (R, RS, GG) Alkaliblau (6 B)
Alcohol	Alkohol, Aethylalkohol, Etanol
Aluminium	Aluminium, Aluminium-
Aluminium oxydatum hydricum	Aluminiumhydroxyd
Aluminium oxydatum anhydricum	Aluminiumoxyd, Tonerde
amylicus	Amyl-
Ammonium	Ammonium-
Liquor Ammonij caustici	Ammoniak wässerige Lösung, Salmiakgeist
Ammonium fluoratum neutrale	Ammoniumfluorid
Ammonium bifluoratum, Ammonium fluoratum (bifluoratum)	Ammoniumbifluorid
Liquor Ammonii hydro- sulfurati	Ammoniumhydrosulfid, Ammoniumsulfhydrat
Ammonium chromicum neutrale	Ammoniumchromat (neutral)
Ammonium molybdae- nicum	molybdänsaures Ammonium, Ammonium- molybdat, Hexaammoniumheptamolybdat- 4-Hydrat
Anilinum hydrochloricum	Anilinhydrochlorid
Stibium	Antimon, Antimon-, Antimon(III)-, Antimon(V)-
Stibium chloratum	Antimontrichlorid, Antimon(III)chlorid, Antimonchlorid, Antimonbutter
Arsenum, Arsenicum	Arsen, Arsen-, Arsen(III)-, Arsen(V)-
Acidum arsenicosum	Arsentrioxyd, Arsenige Säure
arsenicicum	-arseniat, arsensaures - -, -arsenat
arsenicosum	-arsenit
-	Natronasbest
-	-azid, stickstoffwasserstoffsaures - -
Cuprum	Kupfer, Kupfer-, Kupfer(I)- = Cupro, Kupfer(II)- = Cupri-
Barium	Barium, Barium-
Barium oxydatum hydricum (caustic.)	Bariumhydroxyd

Hrvatski:	Formula:
baritna voda	vod. rastop. Ba(OH) ₂
bazični nitrat → bizmutov b. n.	
benzojeva kiselina	C ₆ H ₅ COOH
berilij, berilijev	Be
biborat, tetraborat	Me ₂ B ₄ O ₇
bifluorid, kiseli fluorid	MeF · HF
bifosfat, jednobazični fosfat, dihidrogenfosfat, primarni fosfat	MeH ₂ PO ₄
bijodat	MeJO ₃ · HJO ₃
bikarbonat, kiseli karbonat, hidrokarbonat, hidrogenkarbonat	MeHCO ₃
bikromat, dikromat	Me ₂ Cr ₂ O ₇
bioksalat, kiseli oksalat, hidrogenoksalat	MeHC ₂ O ₄
bisulfat, kiseli sulfat, hidrosulfat, hidrogen-sulfat, disulfat	MeHSO ₄
bisulfit, hidrogensulfit	MeHSO ₃
bitartarat, kiseli tartarat, hidrogentartarat, bitartarat	MeHC ₄ H ₄ O ₆
bizmut, bizmutov	Bi
bizmutat	MeBiO ₃
bizmutov bazični nitrat, b. subnitrat	BiONO ₃ + H ₂ O
bismutov peroksid, b. superoksid, b. tetraoksid	Bi ₂ O ₄
bor, borni	B
borna kiselina	H ₃ BO ₃
borat	Me ₃ BO ₃ , Me ₂ O · nB ₂ O ₃
boraks, natrijev tetraborat, n. biborat	Na ₂ B ₄ O ₇ + 10 H ₂ O
brom, bromni	Br
bromna voda	vodena rastopina Br
bromovodična kiselina	HBr
bromid	MeBr
bromat	MeBrO ₃
butilni	C ₄ H ₉ -
C	
cedrovo ulje	
cer, cerov (III) = cero-, cerov (IV) = cer ²⁺	Ce
cezij, cezijev	Cs
cijanid, cijan-	MeCN
cijanat	MeCNO
cinak, cinkov	Zn
cirkon, cirkonov	Zr
citronska kis., limunova kis.	C ₃ H ₄ OH(COOH) ₃ + H ₂ O ili C ₆ H ₈ O ₇ + H ₂ O
citrat	C ₃ H ₄ OH(COOMe) ₃

Latinski:	Njemački:
Aqua barytae	Barytwasser
Acidum benzoicum	Benzoessäure
Beryllium	Beryllium, Beryllium-
hiboricum	-biborat, -tetraborat
bifluoratum	-bifluorid
biphosphoricum, phospho- ricum monobasicum	-phosphat einbasisch, -dihydrogenphosphat, -phosphat primär
bijodicum	-bijodat
bicarbonicum	-bicarbonat, -hydrogencarbonat
bichromicum	-bichromat, -diechromat
bioxalicum, oxalicum acid.	oxalsaures - - sauer, -bioxalat, -hydrogen- oxalat
bisulfuricum	-bisulfat, -hydrogensulfat
bisulfurosum	-bisulfit, -hydrogensulfit
bitartaricum	weinsaures - - sauer, -bitartarat, -hydrogen- tartarat
Bismutum	Wismut, Wismut-, Wismut(III)-, Wismut(IV)-, Wismut(V)-
bismuticum	wismutsaures - -, -wismutat
Bismutum subnitricum	Wismutsubnitrat, Wismutnitrat basisch
Bismutum peroxydatum	Wismutperoxyd, Wismutsuperoxyd, Wismut(IV)oxyd
Borium	Bor, Bor-, Bor(III)-
Acidum boricum	Borsäure
boricum	borsaures - -, -borat
Natrium biboricum	Borax, Natriumbiborat
Bromum	Brom, Brom-
Aqua bromata	Bromwasser
Acidum hydrobromicum	Bromwasserstoffsäure
bromatum	-bromid, Brom-
bromicum	-bromat
butylicus, Butyl-	Butyl-
Oleum Cedri ligni	Cedernholzöl
Cerium	Cer, Cer-, Cer(III)-, Cer(IV)-
Caesium	Cäsium, Cäsium-
cyanatum	-cyanid, Cyan-
cyanicum	-cyanat
Zincum	Zink, Zink-
Zirconium	Zirkon, Zirkon-, Zirkon(IV)-
Acidum citricum	Citronensäure
citricum	citronensaures - -, -citrat

Hrvatski:	Formula:
D	
destilirana voda	H ₂ O
difosfat → bifosfat	
dihidrogenfosfat → bifosfat	
dikromat → bikromat	
disulfat → bisulfat	
dimetilgliksim, diacetildioksim	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \end{array}$
dušična kis.	HNO ₃
dvobazični fosfat, hidrogenfosfat, sekundarni fosfat	Me ₂ HPO ₄
E	
eter, dietilni eter, etilni eter	(C ₂ H ₅) ₂ O
etilni	C ₂ H ₅ -
etilni alkohol → alkohol	
Eschka-smjesa, Eška-smjesa	2 d MgO + 1 d Na ₂ CO ₃
F	
fenol, karbol, karbolna kis.	C ₆ H ₅ OH
fenolftalein	
fero-, feri- → željezni	
feroklorid, željezni (II) klorid	FeCl ₂ + 4 H ₂ O
feriklorid, željezni klorid, željezni (III) klorid	FeCl ₃ + 6 H ₂ O
ferosulfat, željezni sulfat, željezni (II) sulfat, zelena galica	FeSO ₄ + 7 H ₂ O
ferisulfat, željezni (III) sulfat	Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 9 H ₂ O
feroamonijev sulfat, željezni (II) amonijev sulfat, Mohrova sol	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ + 6 H ₂ O
feriamonijev sulfat, željezni (III) amonijev sulfat, željezni alaun	Fe ₂ (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₄ + 24 H ₂ O
ferocijanid, ferocijan-, heksacijanoferat (II)	Me ₄ Fe(CN) ₆
fericijanid, fericijan-, heksacijanoferat (III)	Me ₃ Fe(CN) ₆
fluor, fluorni	F
fluorovodična kis.	HF
fluorid	MeF
formaldehid, formalin, formol	HCHO
formijat	HCOOMe
fosfor, fosforni	P
fosforni pentoksid	P ₂ O ₅
fosforasta kis.	H ₃ PO ₃
fosforna kis., ortofosforna kis.	H ₃ PO ₄
fosfat → jedno-, dvo- i trobazični fosfat	

Latinski:	Njemački:
Aqua destillata	Destilliertes Wasser
Diacetyldioximum, Dimethylglyoximum	Diacetyldioxim, Dimethylglyoxim
Acidum nitricum phosphoricum (basic.)	Salpetersäure -phosphat (sekundär), -hydrogenphosphat
Aether, Aether aethylicus aethylicus, Aethyl-	Äther, Äthyläther, Diäthyläther Äthyl- Eschkamischung, Eschka-Mischung
Phenolum, Acidum carbolicum Phenolphtalein	Phenol, Carbol, Carbolsäure Phenolphtalein
Ferrum chloratum (mu- riaticum oxydulatum) Ferrum sesquichloratum	Eisenchlorür, Ferrochlorid, Eisen(II)chlorid Eisenchlorid, Eisensesquichlorid, Ferrichlorid, Eisen(III)chlorid
Ferrum sulfuricum oxy- dulatum, Vitriol viride Ferrum sulfuricum oxydatum	Eisensulfat oxydul (Ferro), Ferrosulfat, Eisen(II)sulfat, Eisenvitriol Eisensulfat oxyd (Ferri), Ferrisulfat, Eisen(III)sulfat
Ferro-Ammonium sulfuricum	Eisenammoniumsulfat (Ferro), Eisen(II)- ammoniumsulfat, Mohrsches Salz
Ferri-Ammonium sulfuricum	Eisenammoniumsulfat (Ferri), Eisen(III)- ammoniumsulfat, Eisenalaun
ferricyanatium ferricyanatium	-ferricyanid, -(hexa)cyanoferrat (II) -ferricyanid, -(hexa)cyanoferrat (III)
Fluorum Acidum hydrofluoricum fluoratum (neuträle)	Fluor, Fluor- Fluorwasserstoffsäure -fluorid (neutral)
Formaldehyd, Formalin formicicum	Formaldehyd, Methanal, Formalin -formiat, ameisensaures - -
Phosphorus Acidum phosphoricum anhydricum	Phosphor, Phosphor- Phosphorpentoxyd, Phosphorsäureanhydrid
Acidum phosphorosum Acidum phosphoricum phosphoricum	Phosphorige Säure Phosphorsäure -phosphat, phosphorsaures - -

Hrvatski:	Formula:
fosformolibdat	$\text{Me}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{MeO}_3$
fosforvolframat	$\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{WO}_3$
G	
galica modra, bakreni sulfat	$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$
galica zelena → ferosulfat	
Glauberova sol, natrijev sulfat	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$
gleda, olovni oksid, litargirij	PbO
glinica → aluminijev oksid	
glukoza, groždani šećer	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
H	
hidrazin	$\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ili N_2H_4
hidrazin-sulfat	$\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$
hidroksilamin	NH_2OH
hidroksilamin-klorid	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$
hidrogenfosfat → dvobazični fosfat	
hidrogenkarbonat → bikarbonat	
hidrogenoksalat → bioksalat	
hidrogensulfat → bisulfat	
hidrogensulfit → bisulfit	
hidrogentartarat → bitartarat	
hidrokarbonat → bikarbonat	
hidroklorid	
hidroksid, hidrat, lužina	MeOH
hidrosulfat → bisulfat	
hidrosulfid, kiseli sulfid, hidrogensulfid	MeSH
hidrosulfit*)	$\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_4$
hipofosfit	MeH_2PO_2
hipoklorit	MeOCl
hiposulfit, tiosulfat**)	$\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3$
J	
jantarna kis.	$(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ ili $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$
Javellova voda, natrijev hipoklorit u vod. rast.	NaOCl
jednobazični fosfat → bifosfat	
jod, jodni	J
jodovodična kis.	HJ
jodid	MeJ
jodat	MeJO_3
K	
kadmij, kadmijev	Cd
kalcij, kalcijev	Ca
kalcijev oksid, (živo) vapno, kreč	CaO

Latinski:	Njemački:
phosphomolybdaenicum	-phosphormolybdat, phosphormolybdän- saures - -
phosphowolframicum	-phosphorwolframat, phosphorwolfram- saures - -
<u>Cuprum sulfuricum</u>	Kupfersulfat, Kupfer(II)sulfat, Kupfervitriol
Natrium sulfuricum	Glaubersalz, Natriumsulfat
Plumbum oxydatum, Lytargyrum	Glätte, Bleiglätte, Bleioxyd, Blei(II)-oxyd
<u>Saccharum amylaceum</u>	d-Glucose, Traubenzucker
Hydrazinum	Hydrazin
Hydrazinum sulfuricum	Hydrazinsulfat
Hydroxylaminum	Hydroxylamin
Hydroxylaminum hydro- chloricum	Hydroxylaminhydrochlorid
hydrochloricum (oxydatum) hydricum	-hydrochlorid -hydroxyd, -hydrat, -lauge, Ätz-
hydrosulfuratum	-hydrosulfid, -hydrogensulfid, -sulfhydrat
hydrosulfurosum	-hydrosulfit
hypophosphorosum	-hypophosphit
hypochlorosum	-hypochlorit
hyposulfurosum, thio- sulfuricum	-hyposulfit, -thiosulfat
<u>Acidum succinicum</u>	Bernsteinsäure
<u>Liquor Natrii hypo- chlorosi</u>	Javell'sche Lauge, Natriumhypochloritlösung
Jodum	Jod, Jod-
<u>Acidum hydrojodicum</u>	Jodwasserstoffsäure
jodatum	-jodid, Jod-
<u>jodicum</u>	-jodat
Cadmium	Cadmium, Cadmium-
Calcium	Calcium, Calcium-
Calcium oxydatum causticum	Calciumoxyd

Hrvatski:	Formula:
kalij, kalijev, -kalij	K
kalijev ferocijanid, ferocijankalij, kalijev heksacijanoferat (II), žuti krvni lužac	$K_4Fe(CN)_6$
kalijev fericijanid, fericijankalij, kalijev heksacijanoferat (III), crveni krvni lužac	$K_3Fe(CN)_6$
kalomel, merkuroklorid, živin (I) klorid	Hg_2Cl_2
kanada-balzam	
kaporit = kalcijev hipoklorit + natrijev klorid	$CaCl(OCl) + NaCl$
karbamid, mokraćevina, urea	$(NH_2)_2CO$
karbolna kiselina, karbol → fenol	
karbonat	Me_2CO_3
kiselina	
kiseli fluorid → bifluorid	
kiseli karbonat → bikarbonat	
kiseli oksalat → bioksalat	
kiseli sulfid → hidrosulfid	
kiseli sulfat → bisulfat	
kiseli tartarat → bitartarat	
kinhidron	$C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$
klor, klorini	Cl
kloramin	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NClNa$
klorna voda	vodena rastopina Cl_2
klorno vapno, klorini kreč, kalcijev hipoklorit	$3CaOCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 5H_2O$
klorovodična kis., solna kis.	HCl
klorid	MeCl
klorat	MeClO ₃
kobalt, kobaltov, kobaltov (II), kobaltov (III) = kobalti-	Co
kositar, kositreni, kositreni (II) = stano-, kositreni (IV) = stani-	Sn
kovinski	
kretnični, kretnična → silicij	
krom, kromov, kromov (II) = kromo-, kromov (III) = kromi-	Cr
kromov trioksid, kromova kiselina	CrO_3
kromat	Me_2CrO_4
krvni lužac crveni → kalijev fericijanid	
krvni lužac žuti → kalijev ferocijanid	
ksantogenat	$C_2H_5O \cdot CS \cdot SMe$
ksilol	$C_6H_4(CH_3)_2$
kuproklorid, bakreni (I) klorid	Cu_2Cl_2
kupriklorid, bakreni (II) klorid	$CuCl_2 + 2 H_2O$
kupron, α-benzoinoksim	$C_6H_5 - C = NOH$
	$C_6H_5 - CHO$

Latinski:	Njemački:
Kalium <u>Kalium ferrocyanatum</u>	Kalium, Kalium-, Kali-, -kali Kaliumferrocyanid, Eisen(II)kaliumcyanid, Tetrakaliumhexacyanoferrat, Kaliumhexa- cyanoferrat(II), Blutlaugensalz gelb
<u>Kalium ferricyanatum</u>	Kaliumferricyanid, Eisen(III)kaliumcyanid, Trikaliumhexacyanoferrat, Kaliumhexa- cyanoferrat(III), Blutlaugensalz rot
<u>Kalomel, Hydrargyrum chloratum mite</u>	Kalomel, Quecksilberchlorür, Quecksilber(I)- chlorid
<u>Balsamum canadense</u>	Canadabalsam
<u>Caporit</u>	Caporit
<u>Carbamid, Urea</u>	Carbamid, Harnstoff
carbonicum acidum	-carbonat, Kohlensäures - - Säure
Chinhydronum	Chinhydron
Chlor	Chlor, Chlor-
Chloramin	Chloramin
Aqua chlorata	Chlorwasser
<u>Calcaria chlorata, Cal- cium hypochlorosum</u>	Chlorkalk
<u>Acidum hydrochloricum</u>	Salzsäure
chloratum, chloratum oxydulatur-, mono- chloratum, bichloratum	-chlorid, Chlor-, -chlorür
chloricum	-chlorat
Cobaltum	Kobalt, Kobalt-, Kobalt(II)-, Kobalt(III)-
Stannum	Zinn, Zinn-, Zinn(II)- = Stanno-, Zinn(IV)- = Stanni-
metallicum	
Chromium	Chrom, Chrom-, Chrom(II)- = Chromo-, Chrom(III)- = Chromi-
<u>Acidum chromicum</u>	Chromsäure, Chromtrioxyd
chromicum	-chromat (neutral)
xanthogenicum	-xanthogenat, xanthogensaures - -
<u>Xylolum</u>	Xylol
<u>Cuprum monochloratum</u>	Kupferchlorür, Kupfer(I)chlorid
<u>Cuprum bichloratum</u>	Kupferchlorid, Kupfer(II)chlorid
<u>α-Benzoinoxim</u>	Cupron, α -Benzoinoxim

Hrvatski:	Formula:
L	
ledena octena kis.	CH_3COOH (99—100%)
limunova kis. → citronska kis.	
litargirij → gleđa	
litij, litijev	Li
lužina → hidroksid	
M	
magnezij, magnezijev	Mg
magnezijev oksid, magnezija	MgO
mangan, manganov, manganov (II) = manganov-, manganov (III), manganov (IV)	Mn
manganov peroksid, m. superoksid, m. dioksid, manganov (IV) oksid, piroluzit, surac	MnO ₂
manganov sulfat, manganosulfat, manganov (II) sulfat	MnSO ₄ + 4 H ₂ O
mast za pipce	
merkuro-, merkuri- → živin	
merkuroklorid → kalomel	
merkurioklorid, živin klorid, živin (II) klorid, sublimat	HgCl ₂
metabisulfit, pirosulfit	Me ₂ S ₂ O ₅
metafosfat	MePO ₃
metavanadat, monovanadat	MeVO ₃
metilni	CH ₃ -
metilni alkohol, metanol, drvni špirit, drvna žesta	CH ₃ OH
metilensko modrilo	
metiloranž	
metilno crvenilo, »metilrot«	
minij	Pb ₃ O ₄
mokraćevina → karbamid	
molibdat, heksa- heptamolibdat	Me ₂ MoO ₄ , Me ₆ Mo ₇ O ₂₄
mravlja kiselina	HCOOH
N	
natrij, natrijev	Na
natrijev amonijev fosfat, amonijev natrijev fosfat, a. n. hidrogenfosfat	NaNH ₄ HPO ₄ + 4 H ₂ O
natrijev arsenat, natrijev hidrogenarsenat, dinatrijev arsenat	Na ₂ HAsO ₄ + 7 H ₂ O
natronski azbest → askarit	
natronsko vapno	CaO + NaOH

Latinski:	Njemački:
<u>Acidum aceticum glaciale</u>	Eisessig
Lithium	Lithium, Lithium-
Magnesium <u>Magnesium oxydatum,</u> <u>Magnesia usta</u> Manganum	Magnesium, Magnesium- Magnesiumoxyd Mangan, Mangan-, Mangan(II)-, Mangan(III)-, Mangan(IV)-
<u>Manganum peroxydatum,</u> Pyrolusit	Manganperoxyd, Mangansuperoxyd, Mangan(IV)oxyd, Mangandioxyd, Pyrolusit, Braunstein
Manganum sulfuricum	Mangansulfat oxydul, Manganosulfat, Mangan(II)sulfat Hahnfett
<u>Hydrargyrum bichloratum</u> corrosivum bisulfurosum meta phosphoricum meta vanadicum meta	Quecksilberchlorid, Quecksilber(II)-chlorid, Sublimat -bisulfit meta, -pyrosulfit, -metabisulfit -metaphosphat -metavanadat, -vanadat meta, vanadinsaures - meta, -monovanadat
Methyl-, methylicus <u>Alcohol methylicus,</u> Methanol <i>Methyleum Ceruleum</i>	Methyl- Methylalkohol, Methanol, Holzgeist Methylenblau Methylorange Methylrot
Minium	Mennige, Bleisuperoxyd-Mennige, Blei(II, IV)oxyd
molybdaenicum	-molybdat, molybdänsaures - -, Hexa - - heptamolybdat
<u>Acidum formicicum</u>	Ameisensäure
Natrium Natrium-Ammonium phosphoricum, Ammonium-Natrium phosphoricum Natrium arsenicum	Natrium, Natrium-, Natron- Natriumammoniumphosphat, Ammonium- natriumphosphat, Ammoniumnatrium- hydrogenphosphat Natriumarsenat, Natriumarseniat, arsensaures Natrium
Natrium hydricum eum calce	Natronkalk

Hrvatski:	Formula:
neutralno crvenilo	Ni
nikalj, nikaljni	NH ₄ Cl
nišador, salmijak, amonijev klorid	MeNO ₃
nitrat	Me ₃ N
nitrid	MeNO ₂
nitrit	Me ₂ Fe(CN) ₅ NO
nitroprusid, nitrozopentacijanoferat (III)	
O	
octena kiselina	CH ₃ COOH ili C ₂ H ₄ O ₂
oksalna kiselina	(COOH) ₂ + 2 H ₂ O ili C ₂ H ₂ O ₄ + 2 H ₂ O
oksalat	Me ₂ C ₂ O ₄
oksid	Me ₂ O
oksiklorid	na pr. BiOCl
olovo, olovni, olovni (II), olovni (IV)	Pb
ortofosforna kiselina → fosforna kiselina	
osmijeva kis., osmijev tetroksid, osmijev(VIII) oksid	OsO ₄
P	
paladij, paladijev	Pd
palmitinska kis.	C ₁₅ H ₃₁ COOH ili C ₁₆ H ₃₂ O ₂
palmitat	C ₁₅ H ₃₁ COOMe
perborat, peroksiborat	MeBO ₃
perhidrol, vodikov peroksid, v. superoksid	H ₂ O ₂
peroksid, superoksid	Me ₂ O ₂
perklorna kis.	HClO ₄
perklorat	MeClO ₄
permanganat	MeMnO ₄
persulfat, peroksidisulfat	Me ₂ S ₂ O ₈
piroantimonijat	Me ₂ H ₂ Sb ₂ O ₇
pirofosfat	Me ₄ P ₂ O ₇
pirogalol	C ₆ H ₃ (OH) ₃ (1, 2, 3)
piroluzit → manganov peroksid	
pirosulfat	Me ₂ S ₂ O ₇
pirosulfit → metabisulfit	
platina, platinski, platinski (II) = platino-, platinski (IV) = platini-	Pt
platiniklorovodična kis., heksakloroplatinska (IV) kiselina	H ₂ PtCl ₆ + 6 H ₂ O
platinski diklorid, platinski (II) klorid, platinklorid	PtCl ₂
plovučac	
potaša, kalijev karbonat	K ₂ CO ₃
propilni	C ₃ H ₇ -

Latinski:	Njemački:
Niccolum Ammonium chloratum nitricum -nitrogenium nitrosum nitroprussicum	Neutralrot Nickel, Nickel-, Nickel(II)-, Nickel(III)- Salmiak, Ammoniumchlorid -nitrat -nitrid -nitrit -nitroprussiat, -nitrosopentacyanoferrat(III)
Acidum aceticum Acidum oxalicum oxalicum (neutrale) oxydatum (anhydricum), oxydulatum oxychloratum Plumbum Acidum osmicum	Essigsäure Oxalsäure -oxalat (neutral), oxalsäures - - (neutral) -oxyd, -oxydul -oxychlorid Blei, Blei-, Blei(II)-, Blei(IV)- Osmiumsäure, Osmium(VIII)oxyd
Palladium Acidum palmiticum palmiticum perboricum Hydrogenium per- oxydatum peroxydatum Acidum perchloricum perchloricum permanganicum persulfuricum stibicum pyrophosphoricum Pyrogallolum, Acidum pyrogallicum pyrosulfuricum Platinum Platinum chloratum Platinum chloratum (Chlorür) Kalium carbonicum propylicus, Propyl-	Palladium, Palladium-, Palladium(II)- Palmitinsäure -palmitat, palmitinsäures - - -perborat, -peroxyborat Perhydrol, Wasserstoffperoxyd, Wasserstoff- superoxyd -peroxyd, -superoxyd Überchlorsäure, Perchlorsäure -perchlorat, überchlorsäures - - -permanganat -persulfat, -peroxydisulfat -pyroantimoniat sauer, -pyroantimonat sauer, antimonsäures - - -pyrophosphat Pyrogallol, Pyrogallussäure -pyrosulfat Platin, Platin-, Platin(II)- = Platino-, Platin(IV)- = Platini- Platin(IV)chlorwasserstoffsäure, Platin(IV)- chlorid, Platinchlorid, Platinchloridchlor- wasserstoff, Hexachloroplatin(IV)säure Platinchlorür, Platin(II)chlorid Bimsstein Pottasche, Kaliumcarbonat Propyl-

Hrvatski:	Formula:
R	
rastopina vodena rodanid, tiocijanat, sulfocijanat, sulfocijanid	MeCNS
S	
saharoza, šećer, slador	$C_{12}H_{22}O_{11}$
salicilna kis.	$C_6H_4(OH)COOH$
salitra, kalijev nitrat	KNO_3
salitra čilska, natrijev nitrat	$NaNO_3$
salmijak → nišador	
Seignette-ova sol, kalijev natrijev tartarat	$KNaC_4H_4O_6 + 4 H_2O$
selen, selenov	Se
silicij, silicijev, kremični	Si
silikat	Me_2SiO_3
silikofluorid	Me_2SiF_6
silikovolframova kiselina	$SiO_2 \cdot 12 WO_3 + 25 H_2O$
soda, natrijev karbonat	Na_2CO_3
solna kiselina → klorovodična kiselina	
srebro, srebrni	Ag
staklena vuna	
stano-, stani- → kositreći	
staniklorid, kositreći (IV) klorid	$SnCl_4 + 3 H_2O$
stanoklorid, kositreći (II) klorid	$SnCl_2 + 2 H_2O$
stibij, stibijev → antimon	
stroncij, stroncijev	Sr
sublimat → merkuriklorid	
subnitrat → bazični nitrat	
sukcinat	$(CH_2)_2(COOMe)_2$
sulfid	Me_2S
sulfat	Me_2SO_4
sulfit	Me_2SO_3
sulfocijanat, sulfocijanid → rodanid	
sulfokarbamid, tiokarbamid	$(NH_2)_2CS$
sumpor, sumporni	S
sumporasta kiselina (rastopina)	H_2SO_3
sumporna kiselina	H_2SO_4
sumporni dioksid	SO_2
sumporougljik, ugljični sulfid	CS_2
sumporovodik	H_2S
superoksid → peroksid	
surac → manganov peroksid	
Š	
škrob	$(C_6H_{10}O_5)_n$

Latinski:	Njemački:
liquor rhodanatum, sulfo- cyanatum	- - wässrige Lösung -rhodanid, -sulfocyanid, -thiocyanat, -sulfocyanat, Rhodan-
Saccharosa	Saccharose, Rohrzucker
Acidum salicylicum	Salicylsäure
Kalium nitricum	Salpeter, Kalisalpeter, Kaliumnitrat
Natrium nitricum	Natronsalpeter, Natriumnitrat
Kalium-Natrium tartari- cum, Tartarus natro- natus	Seignettesalz, weinsaures Kalium-Natrium, Kaliumnatriumtartarat
Selenium	Selen, Selen-, Selen(I)-, Selen(IV)-
Silicium	Silicium, Silicium-, Silicium(IV)-
silicium	-silicat
siliciofluoratum	-silicofluorid
siliciowolframicum	Kieselwolframsäure
Natrium carbonicum	Soda, Natriumcarbonat
Argentum	Silber, Silber- Glaswolle
Stannum bichloratum	Zinnchlorid, Zinn(IV)chlorid, Stannichlorid
Stannum chloratum	Zinnchlorür, Zinn(II)chlorid, Stannochlorid
Strontium	Strontium, Strontium-
succinicum	-succinat, bernsteinsaures - -
sulfuratum	-sulfid
sulfuricum	-sulfat, schwefelsaures - -
sulfurosum	-sulfit
Sulfocarbamid, Thio- carbamid	Sulfocarbamid, Thiocarbamid, Sulfoharnstoff, Schwefelharnstoff
Sulfur	Schwefel, Schwefel-
Acidum sulfurosum (solutum)	Schweflige Säure (wässrige Lösung)
Acidum sulfuricum	Schwefelsäure
Acidum sulfurosum anhydricum	Schweflige Säure wasserfrei, Schwefeldioxyd
Carboneum sulfuratum	Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffdisulfid Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsulfid
Amylum solubile	Stärke

Hrvatski:	Formula:
špirit → alkohol špirit drvni → metilni alkohol	
T	
talij, talijev, talijev (I) = talo-, talijev (III) = tali-	Tl
tanin, taninska kiselina	
tartarat, tartrat	$\text{Me}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
tetra, tetraklormetan, ugljični tetraklorid	CCl_4
tetraborat → baborat	
tetraklorid	
tetraoksalat kalijev	$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
tiocijanat → rodanid	
tiokarbamid → sulfokarbamid	
tiosulfat → hiposulfit	
titan, titanov, titanov (III), titanov (IV)	Ti
titanov tetraklorid, titanov (IV) klorid	TiCl_4
titanov triklorid, titanov (III) klorid	TiCl_3
tor, torov	Th
trifosfat, trobazični fosfat, tercijski fosfat	Me_3PO_4
triklorid	
tropeolin, anilinsko žutilo T	
U	
ugljen aktivni	
ugljen drveni	
ugljen koštani	
ugljen krvni	
ugljen za medicinske svrhe	
ugljen životinjski	
ugljik, ugljični	C
ugljični sulfid → sumporouglijik	
ugljični tetraklorid → tetra	
uran, uranov	U
uranat	$\text{Me}_2\text{U}_2\text{O}_7$
uranilni	UO_2^{++}
uranova kiselina, uranov trioksid	UO_3
V	
vanadij, vanadijev, vanadijev (III), vanadijev (V)	V
vanadat, ortovanadat	Me_3VO_4
vanadijev pentoksid, vanadijeva kiselina, vanadijev (V) oksid	V_2O_5
vanadil-	VO^{++}
vanadilklorid (rastopina)	VOCl_2

L a t i n s k i :	N j e m a č k i :
Thallium	Thallium, Thallium-, Thallium(I)- = Thallo-, Thallium(III)- = Thalli-
Tannin, Acidum tannicum tartaricum (neutrale)	Tannin, Gerbsäure -tartrat (neutral), weinsaures - - (neutral)
Carboneum tetra- chloratum	Tetrachlorkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid
tetrachloratum Kalium tetraoxalicum, Kalium Oxalium	-tetrachlorid, Tetrachlor- Kaliumtetraoxalat, Kleesalz, (Mono)kalium- trihydrogenoxalat
Titanium	Titan, Titan-, Titan(III)-, Titan(IV)-
Titanium chloratum	Titantetrachlorid, Titan(IV)chlorid
Titanium trichloratum	Titantrichlorid, Titan(III)chlorid
Thorium	Thorium, Thorium-
phosphoricum tribasicum	-phosphat dreibasisch, -phosphat tertiär
trichloratum	-trichlorid Tropaeolin, Anilingelb T
Carbo activans (adsorbens)	Kohle aktiv, Aktivkohle
Carbo ligni	Holzkohle
Carbo ossium	Knochenkohle
Carbo sanguinis	Blutkohle
Carbo medicinalis	Kohle für medizinische Zwecke
Carbo animalis	Tierkohle
Carboneum	Kohlen-, Kohlenstoff.
Uranium	Uran, Uran-, Uran(IV)-
uranicum	-uranat, uransaures - -
Uranium	Uranyl-, Uran(VI)dioxyd-
Acidum uranicum, Ura- nium oxydatum rubrum	Uransäure, Uranoxyd rot
Vanadium	Vanadium, Vanadin, Vanadium-, Vanadin-, Vanadium(III)-, Vanadium(V)-
vanadinicum ortho	-vanadat ortho, vanadinsaures - - ortho, -orthovanadat
Acidum vanadinicum	Vanadinsäureanhydrid, Vanadinsäure, Vanadin(V)oxyd
Vanadium	Vanadyl-, Vanadium-
Vanadium chloratum (solut.)	Vanadylchlorid (Lösung), Vanadiumchlorid (Lösung)

Hrvatski:	Formula:
vapnenica, vapnena voda vinska kiselina	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ rastoplj. u vodi $(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2$ ili $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$
vinski kamen, kiseli kalijev tartarat, k. bi- tartarat, k. hidrogentartarat	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$
vodeno staklo natrijevo, vodena rastopina na- trijeva silikata (40°Bé)	Na_2SiO_3
vodeno staklo kalijevo, vodena rastopina kali- jeva silikata (30°Bé)	K_2SiO_3
vodik, vodikov	H
vodikov peroksid \rightarrow perhidrol	W
volfram, volframov	
volframat	Me_2WO_4 , $\text{Me}_4\text{W}_5\text{O}_{17}$
Z	
zlatno, zlatni, zlatni (I) = auro-, zlatni (III) = auri-	Au
zlatni klorid, auriklorid, zlatni (III) klorid auriklorovodična kiselina	AuCl_3 $\text{HAuCl}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ili $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} + 4 \text{H}_2\text{O}$
Ž	
željezo, željezni, željezni (II) = fero-, željezni (III) = feri-	Fe
željezni alaun \rightarrow feriamonijev sulfat	
žesta \rightarrow alkohol	
žesta drvena \rightarrow metilni alkohol	
živa, živin, živin (I) = merkuro-, živin (II) = merkuri-	Hg

*) Pravo mu je ime hiposulfit, ali se uobičajilo nazivati ga hidrosulfitom.
 **) Zapravo bi se morao zvati samo tiosulfat, jer je hiposulfit $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Latinski:	Njemački:
Aqua Calcariæ	Kalkwasser
Acidum tartaricum	Weinsäure
Kalium bitartaricum, Kalium tartaricum acid., Cremor tartari	Weinstein, weinsaures Kalium sauer, Kaliumbitartrat, Kaliumhydrogentartrat
Natrium silicicum	Natronwasserglas, Wasserglas(Natron), Natriumsilicat-Lösung
Kalium silicicum	Kaliwasserglas, Wasserglas, Kaliumsilicat-Lösung
Hydrogenium	Wasserstoff, Wasserstoff-
Wolframium	Wolfram, Wolfram-, Wolfram(IV)-, Wolfram(VI)-
wolframicum	-wolframat, wolframsaures - -
Aurum	Gold, Gold-, Gold(I)- = Auro-, Gold(III)- = Auri-
Aurum chloratum fuscum	Goldchlorid braun, Gold(III)chlorid braun
Aurum chloratum flavum	Goldchlorid gelb, Gold(III)chlorid gelb, Goldchloridchlorwasserstoff
Ferrum	Eisen, Eisen-, Eisen(II)- = Ferro-, Eisen(III)- = Ferri-
Hydrargyrum	Quecksilber, Quecksilber-, Quecksilber(I)- = Mercurio-, Quecksilber(II)- = Mercuri-

LITERATURA

Općenito:

- Aleksejev: Analitičeskaja himija. Moskva 1940.
Bubanović: Kemija I., II. i III. Zagreb 1930/33.
Chemiker-Kalender. Berlin 1935. i 1936.
Chemiker-Taschenbuch. Berlin 1937.
D'Ans: Chemisch - technische Untersuchungsmethoden, Ergänzungswerk I. Berlin 1939.
D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin 1943.
Deniges-Chelles-Labat: Chimie analytique I. i II. Paris 1931.
Agenda Dunod: Chimie. Paris 1937.
Ferić: Uvod u studij kemije, Zagreb 1946.
Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, Ohio 1931.
Hofmann: Anorganische Chemie. Braunschweig 1943.
Holleman: Neorganska hemija. Preveo V. M. Mićović. Beograd 1927.
Holleman - Wiberg: Anorganische Chemie, Berlin 1943.
Köhle: ABC des Chemielaborwerkers. Stuttgart 1943.
Kolthoff-Sandell: Textbook of quantitative inorganic analysis. New York 1943.
Krajinović: Kemija za niže razrede srednjih škola. Zagreb 1935.
Krasovski: Analitička kemija (ruski). Moskva-Lenjingrad 1940.
Kruhme: Fachkunde für Chemiewerker I. i II. Leipzig-Berlin 1943.
Küster-Thiel: Logarithmische Rechentafeln. Berlin 1941.
Medaković: Kemija za niže razrede srednjih škola. Zagreb 1928.
Menšutkin: Analitičeskaja himija. Moskva-Lenjingrad 1929.
Mikšić: Repetitorij kemije I. Zagreb 1939.
Molinari: Trattato di chimica generale ed applicata all'industria, vol. I. Milano.
Njegovan: Osnovi hemije. Zagreb 1939.
Pinterović: Kemija za više razrede srednjih i sličnih škola. Zagreb 1943.
Remy: Lehrbuch der anorganischen Chemie I. i II. Leipzig 1943.
Strohal: Upoznavanje tvari I. Zagreb 1943.
The Chemist's Handbook. Philadelphia-Chicago-Toronto 1921.
Wilkinson: Calculation in quantitative chemical Analysis. New York 1938.
Willard-Diehl: Advanced quantitative Analysis. New York 1944.

Uzimanje uzoraka:

- Bauer-Deiss: Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl. Berlin 1922.
Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden I.—IV. Berlin 1931/34.

- Chemikerausschuß des V. D. Eh.: Richtlinien für die Ermittlung der Schmelzanalyse von Stahl und Eisen, Bericht Nr. 156. Düsseldorf.
- Chemiker-Kalender II. Berlin 1936.
- Chemiker-Taschenbuch II. Berlin 1937.
- Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V.: Probenahme von Erzen, Metallen und Legierungen. Berlin 1931.
- Keilig: Die Probenahme in den Metallhütten; »Metall u. Erz« 41 (1944) 9/15.
- Lundell-Hoffman-Bright: Chemical analysis of iron and steel. New York 1931.
- Manuel des Laboratoires Sidérurgiques, Arbed Terres-Rouges. Bruxelles-Paris 1927.
- V. D. Eh.: Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium I. i II. Düsseldorf 1939/41.

Gravimetrija:

- Aleksejevski: Količestvenij analiz. Lenjingrad-Moskva 1938.
- Autenrieth-Rojahn: Quantitative chemische Analyse. Dresden-Leipzig 1939.
- Biltz-Biltz: Ausführung quantitativer Analysen. Leipzig 1940.
- Brunck: Quantitative Analyse. Dresden-Leipzig 1936.
- Medicus-Schmidt: Gewichtsanalyse. Dresden-Leipzig 1922.
- Njegovan: Kvalitativna analiza (Opći deo). Zagreb 1923.
- Ostwald: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Dresden-Leipzig 1920.
- Ovsenkina: Utezna analiza (ruski). Moskva 1938.
- Rieman - Neuss: Quantitative Analysis. New York - London 1937.
- T. B. Smith: Analytical processes, a physico-chemical interpretation. London 1940.
- Stock-Stähler-Njegovan: Praktikum iz anorganske kvantitativne analize. Beograd 1927.
- Swift: System of Chemical Analysis. New York 1939.
- Tananajev: Utezna analiza (ruski). Harkov - Kijev 1936.
- Treadwell: Lehrbuch der analytischen Chemie I. i II. Leipzig-Wien 1943.

Volumetrija:

- Aleksejevski: Količestvenij analiz. Lenjingrad-Moskva 1938.
- Beckurts: Die Methoden der Maßanalyse I., II. i III. Braunschweig 1931.
- Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden I. Berlin 1931.
- Biltz-Biltz: Ausführung quantitativer Analysen. Leipzig 1940.
- Bradstreet: The standardisation of volumetric solutions. Passaic, New Jersey 1938.
- Brennecke-Fajans-Furman-Lang: Neuere maßanalytische Methoden. Stuttgart 1937.
- Gutbier-Birckenbach: Anleitung zur Maßanalyse. Stuttgart 1924.
- Jander-Jahr: Maßanalyse I. i II. Berlin 1940.
- Kljačko - Timofejev: Oksidometrija i taložne metode (ruski). Moskva 1941.
- Kolthoff: Die Maßanalyse I. i II. Berlin 1928/30.
- Medicus-Poethke: Maßanalyse. Dresden-Leipzig 1942.
- Mitchell: Sutton's A Systematic Handbook of Volumetric Analysis. Philadelphia.
- Rieman - Neuss: Quantitative Analysis. New York - London 1937.

- T. B. Smith: Analytical processes, a physico-chemical interpretation. London 1940.
Stock-Stähler-Njegovan: Praktikum iz anorganske kvantitativne analize. Beograd 1927.
Treadwell: Lehrbuch der analytischen Chemie II. Leipzig-Wien 1943.

Fizikalne i fizikalno-kemijske metode i mjerenja u analitičkom laboratoriju

1. Općenito:

- Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden I. i II./2. Berlin 1931/32.
Böttger: Physikalische Methoden der analytischen Chemie I., II. i III. Leipzig 1933/36/39.
D'Ans: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Ergänzungswerk I. Berlin 1939.
Hondl: Fizika za više razrede srednjih škola. Zagreb 1943.
Kohlrausch-Henning: Praktische Physik. Leipzig-Berlin 1935.
Reilly-Rae: Physico-Chemical Methods. New York 1939.
Šćukarev: Nove fizikalno-kemijske metode kemijske analize (ruski). Lenjingrad 1932.

2. Električna mjerenja:

- Lončar: Električna mjerenja. Zagreb 1939.

3. Mjerenje temperature:

- Hoffmann - Tingwaldt: Optische Pyrometrie. Braunschweig 1938.

4. Elektroanaliza:

- Classen-Danneel: Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Berlin 1927.
Fischer: Elektroanalytische Schnellmethoden. Stuttgart 1908.
Sand: Electrochemistry and Electrochemical Analysis. London-Glasgow 1940.
Smith: Quantitative Elektroanalyse. Leipzig 1908.

5. Kolorimetrija i fotometrija:

- Kortüm: Kolorimetrie und Spektralphotometrie. Leipzig 1942.
Lange: Kolorimetrische Analyse. Berlin 1942.
F. D. Snell - C. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis. New York - London 1936.
Thiel: Absolutkolorimetrie. Berlin 1939.
Zeiss: Absolutkolorimetrische Metallanalysen. Jena 1938.

6. Potenciometrička titracija:

- Hiltner: Ausführung potentiometrischer Analysen. Berlin 1935.
Kolthoff-Furman: Potentiometric Titrations. New York 1932.
Müller: Die elektrometrische Maßanalyse. Dresden-Leipzig 1942.

7. Određivanje pH:

- Britton: Hydrogen Ions. London 1932.
Kordatzki: Taschenbuch der praktischen pH-Messung. München 1938.
Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration. Berlin 1922.

8. Polarografija:

- Heyrovský: Polarographie. Wien 1941.
Hohn: Chemische Analyse mit dem Polarographen. Berlin 1937.
Kolthoff-Lingane: Polarography, polarographic analysis and voltametry, amperometric titrations. New York 1941.
Semerano: Il polarografo. Padova 1933.

9. Spektralna analiza:

- Brode: Chemical spectroscopy. New York 1939.
Gerlach-Schweitzer: Die chemische Emissions-Spektralanalyse I, i II. Leipzig 1930/33.
Henrici-Scheibe: Chemische Spektralanalyse. Leipzig 1939.
Lundegardh: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente I, i II. Jena 1929/34.
Seith-Ruthardt: Chemische Spektralanalyse. Berlin 1941.
Thompson: A course in chemical spectroscopy. Oxford 1938.
Twyman-Allsopp: The Practice of Spectrophotometry with Hilger Instruments. London 1934.
Zeiss: Anleitung für die Ausführung von spektrographischen quantitativen Bestimmungen. Jena.

Analiza plinova:

- Bayer: Gasanalyse. Stuttgart 1938.
Biebesheimer: Laboratoriumsbuch für Gaswerke und Gasbetriebe aller Art. Halle (Saale) 1938.
Schufftan: Gasanalyse in der Technik. Leipzig 1931.
Wagner: Gasanalytisches Praktikum. Wien 1942.
Zsigmondy-Jander: Kurzer Leitfaden der technischen Gasanalyse. Braunschweig 1920.

Dokimastika:

- Beringer: A textbook of assaying. London 1913.
Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden II/2. Berlin 1932.
Bugbee: A textbook of fire assaying. New York 1933.
Frick-Dausch: Taschenbuch für metallurgische Probierkunde. Stuttgart 1932.
Kerl: Metallurgische Probierkunst (1882).
Michel: Edelmetalle-Probierkunde. Berlin 1927.
Hradecky: Die Strichprobe der Edelmetalle. Wien 1930.
Kolbeck: Plattners Probierkunst mit dem Lötrohr. Leipzig 1927.
Riche-Forrest: L'art de l'essayeur (1905).
Schiffner: Einführung in die Probierkunde. Halle (Saale) 1925.

Laboratorijski pribor:

- Behre: Chemisch-physikalische Laboratorien. Leipzig 1942.
Köhle: ABC des Chemielaborwerkers. Stuttgart 1943.
Kruhme: Fachkunde für Chemiewerker I, i II. Leipzig-Berlin 1943.

Pomoć za slučaj nesreće:

Fischer-Scientific Company: Laboratory Emergency Chart (zidna tablica).

Terminologija:

Deželić: O hrvatskoj kemijskoj terminologiji. Nastavni Vjesnik, 1940.

Deželić: Građa za kemijski rječnik. Stručni glasnik ministarstva za obrt, veleobrt i trgovinu, 1942.

Njegovan: Kvalitativna analiza (Predgovor). Zagreb 1923.

Tablica važnijih elemenata

Element	Simbol	Atomska težina	Element	Simbol	Atomska težina
Aluminij	Al	26,97	Magnezij	Mg	24,32
Antimon	Sb	121,76	Mangan	Mn	54,93
Arsen	As	74,96	Molibden	Mo	96,0
Bakar	Cu	63,57	Natrij	Na	22,997
Barij	Ba	137,36	Nikalj	Ni	58,69
Berilij	Be	9,02	Olovo	Pb	207,21
Bismut	Bi	209,00	Osmij	Os	190,9
Bor	B	10,82	Paladij	Pd	106,7
Brom	Br	79,916	Platina	Pt	195,23
Cer	Ce	140,13	Selen	Se	79,2
Cinak	Zn	65,38	Silicij	Si	28,06
Cirkon	Zr	91,22	Srebro	Ag	107,880
Dušik	N	14,008	Stroncij	Sr	87,63
Fluor	F	19,00	Sumpor	S	32,06
Fosfor	P	31,02	Talij	Tl	204,39
Galij	Ga	69,72	Tantal	Ta	181,5
Germanij	Ge	72,60	Telur	Te	127,5
Iridij	Ir	193,1	Titan	Ti	47,9
Jod	J	126,93	Torij	Th	232,12
Kadmij	Cd	112,41	Ugljik	C	12,000
Kalcij	Ca	40,07	Uran	U	238,14
Kalij	K	39,104	Vanadij	V	50,95
Kisik	O	16,0000	Vodik	H	1,0078
Klor	Cl	35,457	Volfram	W	184,0
Kobalt	Co	58,94	Zlato	Au	197,2
Kositar	Sn	118,70	Željezo	Fe	55,84
Krom	Cr	52,01	Živa	Hg	200,61
Litij	Li	6,94			

°Bé i specifične težine

°Bé	Spec. težina	°Bé	Spec. težina	°Bé	Spec. težina	°Bé	Spec. težina
0	1,000	17	1,134	34	1,308	51	1,540
1	1,007	18	1,142	35	1,320	52	1,563
2	1,014	19	1,152	36	1,332	53	1,580
3	1,022	20	1,162	37	1,345	54	1,597
4	1,029	21	1,171	38	1,357	55	1,615
5	1,037	22	1,180	39	1,370	56	1,634
6	1,045	23	1,190	40	1,383	57	1,652
7	1,052	24	1,200	41	1,397	58	1,672
8	1,060	25	1,210	42	1,410	59	1,691
9	1,067	26	1,220	43	1,424	60	1,711
10	1,075	27	1,231	44	1,438	61	1,732
11	1,083	28	1,241	45	1,453	62	1,753
12	1,091	29	1,252	46	1,468	63	1,774
13	1,100	30	1,263	47	1,483	64	1,796
14	1,108	31	1,274	48	1,498	65	1,819
15	1,116	32	1,285	49	1,514	66	1,842
16	1,125	33	1,297	50	1,530		

H_2SO_4

Sumporna kiselina

Mol. tež. 98,08

Spec. težina 15° kod 4°	Utežni % H_2SO_4	°Bé	Spec. težina 15° kod 4°	Utežni % H_2SO_4	°Bé	Spec. težina 15° kod 4°	Utežni % H_2SO_4	°Bé	Spec. težina 15° kod 4°	Utežni % H_2SO_4	°Bé
1,000	0,09	0	1,235	31,70	27,4	1,470	56,90	46,1	1,705	77,60	59,7
1,005	0,95	0,7	1,240	32,28	27,9	1,475	57,37	46,4	1,710	78,04	60,0
1,010	1,57	1,4	1,245	32,86	28,4	1,480	57,83	46,8	1,715	78,48	60,2
1,015	2,30	2,1	1,250	33,43	28,8	1,485	58,28	47,1	1,720	78,92	60,4
1,020	3,03	2,7	1,255	34,00	29,3	1,490	58,74	47,4	1,725	79,36	60,6
1,025	3,76	3,4	1,260	34,57	29,7	1,495	59,22	47,8	1,730	79,80	60,9
1,030	4,49	4,1	1,265	35,14	30,2	1,500	59,70	48,1	1,735	80,24	61,1
1,035	5,23	4,7	1,270	35,71	30,6	1,505	60,18	48,4	1,740	80,68	61,4
1,040	5,96	5,4	1,275	36,29	31,1	1,510	60,65	48,7	1,745	81,12	61,6
1,045	6,67	6,0	1,280	36,87	31,5	1,515	61,12	49,0	1,750	81,56	61,8
1,050	7,37	6,7	1,285	37,45	32,0	1,520	61,59	49,4	1,755	82,00	62,1
1,055	8,07	7,4	1,290	38,03	32,4	1,525	62,06	49,7	1,760	82,44	62,3
1,060	8,77	8,0	1,295	38,61	32,8	1,530	62,53	50,0	1,765	83,01	62,5
1,065	9,47	8,7	1,300	39,19	33,3	1,535	63,00	50,3	1,770	83,51	62,8
1,070	10,19	9,4	1,305	39,77	33,7	1,540	63,43	50,6	1,775	84,02	63,0
1,075	10,90	10,0	1,310	40,35	34,2	1,545	63,85	50,9	1,780	84,50	63,2
1,080	11,60	10,6	1,315	40,93	34,6	1,550	64,26	51,2	1,785	85,10	63,5
1,085	12,30	11,2	1,320	41,50	35,0	1,555	64,67	51,5	1,790	85,70	63,7
1,090	12,99	11,9	1,325	42,08	35,4	1,560	65,20	51,8	1,795	86,30	64,0
1,095	13,67	12,4	1,330	42,66	35,8	1,565	65,65	52,1	1,800	86,92	64,2
1,100	14,35	13,0	1,335	43,20	36,2	1,570	66,09	52,4	1,805	87,60	64,4
1,105	15,03	13,6	1,340	43,74	36,6	1,575	66,53	52,7	1,810	88,30	64,6
1,110	15,71	14,2	1,345	44,28	37,0	1,580	66,95	53,0	1,815	89,16	64,8
1,115	16,36	14,9	1,350	44,82	37,4	1,585	67,40	53,3	1,820	90,05	65,0
1,120	17,01	15,4	1,355	45,35	37,8	1,590	67,83	53,6	1,821	90,20	—
1,125	17,66	16,0	1,360	45,88	38,2	1,595	68,26	53,9	1,822	90,40	65,1
1,130	18,31	16,5	1,365	46,41	38,6	1,600	68,70	54,1	1,823	90,60	—
1,135	18,96	17,1	1,370	46,94	39,0	1,605	69,13	54,4	1,824	90,80	65,2
1,140	19,61	17,7	1,375	47,47	39,4	1,610	69,56	54,7	1,825	91,00	—
1,145	20,26	18,3	1,380	48,00	39,8	1,615	70,00	55,0	1,826	91,25	65,3
1,150	20,91	18,8	1,385	48,53	40,1	1,620	70,42	55,2	1,827	91,50	—
1,155	21,55	19,3	1,390	49,06	40,5	1,625	70,85	55,5	1,828	91,70	65,4
1,160	22,19	19,8	1,395	49,59	40,8	1,630	71,27	55,8	1,829	91,90	—
1,165	22,83	20,3	1,400	50,11	41,2	1,635	71,70	56,0	1,830	92,10	—
1,170	23,47	20,9	1,405	50,63	41,6	1,640	72,12	56,3	1,831	92,43	65,5
1,175	24,12	21,4	1,410	51,15	42,0	1,645	72,55	56,6	1,832	92,70	—
1,180	24,76	22,0	1,415	51,66	42,3	1,650	72,96	56,9	1,833	92,97	65,6
1,185	25,40	22,5	1,420	52,15	42,7	1,655	73,40	57,1	1,834	93,25	—
1,190	26,04	23,0	1,425	52,63	43,1	1,660	73,81	57,4	1,835	93,56	65,7
1,195	26,68	23,5	1,430	53,11	43,4	1,665	74,24	57,7	1,836	93,80	—
1,200	27,32	24,0	1,435	53,59	43,8	1,670	74,66	57,9	1,837	94,25	—
1,205	27,95	24,5	1,440	54,07	44,1	1,675	75,08	58,2	1,838	94,60	65,8
1,210	28,58	25,0	1,445	54,55	44,4	1,680	75,50	58,4	1,839	95,00	—
1,215	29,21	25,5	1,450	55,03	44,8	1,685	75,94	58,7	1,840	95,60	65,9
1,220	29,84	26,0	1,455	55,50	45,1	1,690	76,38	58,9	1,841	96,38	—
1,225	30,48	26,4	1,460	55,97	45,4	1,695	76,76	59,2	1,842	98,20	—
1,230	31,11	26,9	1,465	56,43	45,8	1,700	77,17	59,5			

HNO_3

Dušična kiselina

Mol. tež. 63,02

Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Utežni % HNO_3	$^\circ\text{Bé}$	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Utežni % HNO_3	$^\circ\text{Bé}$	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Utežni % HNO_3	$^\circ\text{Bé}$	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Utežni % HNO_3	$^\circ\text{Bé}$
1,000	0,10	0	1,155	25,60	19,3	1,310	49,07	34,2	1,465	81,42	45,8
1,005	1,00	0,7	1,160	26,36	19,3	1,315	49,89	34,6	1,470	82,90	46,1
1,010	1,90	1,4	1,165	27,12	20,3	1,320	50,71	35,0	1,475	84,45	46,4
1,015	2,80	2,1	1,170	27,88	20,9	1,325	51,53	35,4	1,480	86,05	46,8
1,020	3,70	2,7	1,175	28,63	21,4	1,330	52,37	35,8	1,485	87,70	47,1
1,025	4,60	3,4	1,180	29,38	22,0	1,335	53,22	36,2	1,490	89,60	47,4
1,030	5,50	4,1	1,185	30,13	22,5	1,340	54,07	36,6	1,495	91,60	47,8
1,035	6,38	4,7	1,190	30,88	23,0	1,345	54,93	37,0	1,500	94,09	48,1
1,040	7,26	5,4	1,195	31,62	23,5	1,350	55,79	37,4	1,501	94,60	—
1,045	8,13	6,0	1,200	32,36	24,0	1,355	56,66	37,8	1,502	95,08	—
1,050	8,99	6,7	1,205	33,09	24,5	1,360	57,57	38,2	1,503	95,55	—
1,055	9,84	7,4	1,210	33,82	25,0	1,365	58,48	38,6	1,504	96,00	—
1,060	10,68	8,0	1,215	34,55	25,5	1,370	59,39	39,0	1,505	96,39	48,4
1,065	11,51	8,7	1,220	35,28	26,0	1,375	60,30	39,4	1,506	96,76	—
1,070	12,33	9,4	1,225	36,03	26,4	1,380	61,27	39,8	1,507	97,13	—
1,075	13,15	10,0	1,230	36,78	26,9	1,385	62,24	40,1	1,508	97,50	48,5
1,080	13,95	10,6	1,235	37,53	27,4	1,390	63,23	40,5	1,509	97,84	—
1,085	14,74	11,2	1,240	38,29	27,9	1,395	64,25	40,8	1,510	98,10	48,7
1,090	15,53	11,9	1,245	39,05	28,4	1,400	65,30	41,2	1,511	98,32	—
1,095	16,32	12,4	1,250	39,82	28,8	1,405	66,40	41,6	1,512	98,53	—
1,100	17,11	13,0	1,255	40,58	29,3	1,410	67,50	42,0	1,513	98,73	—
1,105	17,89	13,6	1,260	41,34	29,7	1,415	68,63	42,3	1,514	98,90	—
1,110	18,67	14,2	1,265	42,10	30,2	1,420	69,80	42,7	1,515	99,07	49,0
1,115	19,45	14,9	1,270	42,87	30,6	1,425	70,98	43,1	1,516	99,21	—
1,120	20,23	15,4	1,275	43,64	31,1	1,430	72,17	43,4	1,517	99,34	—
1,125	21,00	16,0	1,280	44,41	31,5	1,435	73,39	43,8	1,518	99,46	—
1,130	21,77	16,5	1,285	45,18	32,0	1,440	74,68	44,1	1,519	99,57	—
1,135	22,54	17,1	1,290	45,95	32,4	1,445	75,98	44,4	1,520	99,67	49,4
1,140	23,31	17,7	1,295	46,72	32,8	1,450	77,28	44,8			
1,145	24,08	18,3	1,300	47,49	33,3	1,455	78,60	45,1			
1,150	24,84	18,8	1,305	48,26	33,7	1,460	79,98	45,4			

 H_3PO_4

Fosforna kiselina

Mol. tež. 98,04

Spec. težina kod $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	Utežni % H_3PO_4	Spec. težina kod $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	Utežni % H_3PO_4	Spec. težina kod $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	Utežni % H_3PO_4	Spec. težina kod $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	Utežni % H_3PO_4	Spec. težina kod $\frac{20^\circ}{4^\circ}$	Utežni % H_3PO_4
1,0038	1	1,0532	10	1,1134	20	1,1805	30	1,379	55
1,0092	2	1,0647	12	1,1263	22	1,216	35	1,426	60
1,0200	4	1,0764	14	1,1395	24	1,254	40	1,515	70
1,0309	6	1,0884	16	1,1529	26	1,293	45	1,619	80
1,0420	8	1,1008	18	1,1665	28	1,335	50	1,766	90

HCl

Solna kiselina

Mol. tež. 36,47

Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Utežni % HCl	°Bé	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Utežni % HCl	°Bé	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Utežni % HCl	°Bé	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{4^\circ}$	Utežni % HCl	°Bé
1,000	0,16	0,0	1,060	12,19	8,0	1,120	23,82	15,4	1,165	32,49	20,3
1,055	1,15	0,7	1,065	13,19	8,7	1,125	24,78	16,0	1,170	33,46	20,9
1,010	2,14	1,4	1,070	14,17	9,4	1,130	25,75	16,5	1,171	33,65	21,0
1,015	3,12	2,1	1,075	15,16	10,0	1,135	26,70	17,1	1,175	34,42	21,4
1,020	4,13	2,7	1,080	16,15	10,6	1,140	27,66	17,7	1,180	35,39	22,0
1,025	5,15	3,4	1,085	17,13	11,2	1,1425	28,14	18,0	1,185	36,31	22,5
1,030	6,15	4,1	1,090	18,11	11,9	1,145	28,61	18,3	1,190	37,23	23,0
1,035	7,15	4,7	1,095	19,06	12,4	1,150	29,57	18,8	1,195	38,16	23,5
1,040	8,16	5,4	1,100	20,01	13,0	1,152	29,95	19,0	1,200	39,11	24,0
1,045	9,16	6,0	1,105	20,97	13,6	1,155	30,55	19,3			
1,050	10,17	6,7	1,110	21,92	14,2	1,160	31,52	19,8			
1,055	11,18	7,4	1,115	22,86	14,9	1,163	32,10	20,0			

NH₃

Vodena rastopina amonijaka

Mol. tež. 17,03

Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Utežni % NH ₃	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Utežni % NH ₃	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Utežni % NH ₃	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Utežni % NH ₃	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Utežni % NH ₃
1,000	0,00	0,970	7,31	0,948	13,31	0,926	19,87	0,898	29,01
0,998	0,45	0,968	7,82	0,946	13,88	0,922	21,12	0,894	30,37
0,996	0,91	0,966	8,33	0,944	14,46	0,920	21,75	0,892	31,05
0,994	1,37	0,964	8,84	0,942	15,04	0,914	23,68	0,890	31,75
0,992	1,84	0,962	9,37	0,940	15,63	0,910	24,99	0,888	32,50
0,990	2,31	0,960	9,91	0,938	16,22	0,908	25,65	0,886	33,25
0,986	3,30	0,958	10,47	0,936	16,82	0,906	26,31	0,884	34,10
0,982	4,30	0,954	11,60	0,934	17,42	0,904	26,98	0,882	34,95
0,980	4,80	0,952	12,17	0,932	18,03	0,902	27,65		
0,974	6,30	0,950	12,74	0,930	18,64	0,900	28,33		

NaOH

Natrijeva lužina

Mol. tež. 40,01

Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Utežni % NaOH	°Bé	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Utežni % NaOH	°Bé	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Utežni % NaOH	°Bé	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Utežni % NaOH	°Bé
1,007	0,59	1	1,108	9,50	14	1,231	20,60	27	1,383	35,00	40
1,014	1,20	2	1,116	10,30	15	1,241	21,55	28	1,397	36,36	41
1,022	1,85	3	1,125	11,06	16	1,252	22,50	29	1,410	37,65	42
1,029	2,50	4	1,134	11,90	17	1,263	23,50	30	1,424	39,06	43
1,036	3,15	5	1,142	12,69	18	1,274	24,48	31	1,438	40,47	44
1,045	3,79	6	1,152	13,50	19	1,285	25,50	32	1,453	42,02	45
1,052	4,50	7	1,162	14,35	20	1,297	26,58	33	1,468	43,58	46
1,060	5,20	8	1,171	15,15	21	1,308	27,65	34	1,483	45,16	47
1,067	5,86	9	1,180	16,00	22	1,320	28,83	35	1,498	46,73	48
1,075	6,58	10	1,190	16,91	23	1,332	30,00	36	1,514	48,41	49
1,083	7,30	11	1,200	17,81	24	1,345	31,20	37	1,530	50,10	50
1,091	8,07	12	1,210	18,71	25	1,357	32,50	38			
1,100	8,78	13	1,220	19,65	26	1,370	33,73	39			

KOH

Kalijeva lužina

Mol. tež. 56,11

Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Utežni % KOH	°Bé	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Utežni % KOH	°Bé	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Utežni % KOH	°Bé	Spec. težina kod $\frac{15^\circ}{15^\circ}$	Utežni % KOH	°Bé
1,007	0,9	1	1,116	13,8	15	1,252	27,0	29	1,424	40,9	43
1,014	1,7	2	1,125	14,8	16	1,263	28,0	30	1,438	42,1	44
1,022	2,6	3	1,134	15,7	17	1,274	28,9	31	1,453	43,4	45
1,029	3,5	4	1,142	16,5	18	1,285	29,8	32	1,468	44,6	46
1,037	4,5	5	1,152	17,6	19	1,297	30,7	33	1,483	45,8	47
1,045	5,6	6	1,162	18,6	20	1,308	31,8	34	1,498	47,1	48
1,052	6,4	7	1,171	19,5	21	1,320	32,7	35	1,514	48,3	49
1,060	7,4	8	1,180	20,5	22	1,332	33,7	36	1,530	49,4	50
1,067	8,2	9	1,190	21,4	23	1,345	34,9	37	1,546	50,6	51
1,075	9,2	10	1,200	22,4	24	1,357	35,9	38	1,563	51,9	52
1,083	10,1	11	1,210	23,3	25	1,370	36,9	39	1,580	53,2	53
1,091	10,9	12	1,220	24,2	26	1,383	37,8	40	1,597	54,5	54
1,100	12,0	13	1,231	25,1	27	1,397	38,9	41	1,615	55,9	55
1,108	12,9	14	1,241	26,1	28	1,410	39,9	42	1,634	57,5	56

KAZALO

	Str.		Str.
A			
Adsorpcija - - - - -	34	Apsorpcija kisika - - - - -	264
Adsorpcioni indikatori - - -	124	— teških ugljikovodika -	263
Areometar - - - - -	155	— ugljičnog dioksida -	263
Akumulator, Edisonov - - - -	166	— ugljičnog monoksida -	264
— izbijanje - - - - -	166	Ardometar - - - - -	172
— kapacitet - - - - -	166	Aretiranje vage - - - - -	44
— olovni - - - - -	165	Argol - - - - -	279
— punjenje ili nabijanje	166	Arsenitna rastopina As_2O_3 -	117
Akumulatori, spajanje paralelno	167	— — određivanje	
— spajanje u seriju -	167	titra s normalnim čelikom -	118
Alexander - Low-ova metoda za		Aspirator dvostruki - - - - -	256
određivanje olova - - - - -	134	— jednostruki - - - - -	257
Alikvotni dio - - - - -	49	— s dvije staklene boce	257
Alsint-lončić - - - - -	25	Atmosfera - - - - -	176
Aluminijev blok - - - - -	317	Atomi - - - - -	2
Amfoterni oksidi - - - - -	4	Atomska težina - - - - -	2
Amonijak, dobivanje, čišćenje	327	Automatske birete i pipete - -	336
Amonijev molibdat, rastopina -	135		
— rodanid - - - - -	113	B	
— rodanid n/10 - - - - -	127	Babo-ov lijevak - - - - -	317
Amper - - - - -	160	Balling-ov postupak - - - - -	289
Ampermetar - - - - -	162	Barijev hidroksid n/10 - - - -	64
— ukapčanje - - - - -	163	Barometar - - - - -	175
Analiza plinova - - - - -	254	Baumé-ovi stupnjevi - - - - -	156
— — pogreške - - - - -	262	Baze, lužine, hidroksidi - - - -	3
— tehnička kemijska - - - -	2	Baždarene tikvice - - - - -	141
Aneroid, kovinski barometar -	175	Baždareni stakleni pribor - - -	322
Anioni - - - - -	6, 7	Baždarenje na izljev - - - - -	145
Anoda - - - - -	179	— na uljev - - - - -	145
Anodna oksidacija - - - - -	181	Baždarna krivulja fotometriiranja	193
— struja - - - - -	205	— — za spektrogra-	
Aparat za destilaciju vode - - -	336	firanje - - - - -	249
— za elektrolizu - - - - -	183	Baždarni diagram u polarografiji	236
— za tehničku analizu pli-		— dodatak u polarografiji	237
nova - - - - -	271	— list termometra - - - - -	169
Apiezon-mast - - - - -	333	Beckmann-ov termometar - - -	169
— vosak - - - - -	333	Bioptix - - - - -	174

Boca štrcaljka - - - - -	337	Ekvivalent oksidansa - - - - -	72
Boraks za dokimastiku 278, 279, 283,	290	Ekvivalentna točka - - - - -	55
Bromna voda za apsorpciju CnHm	263	Električna iskra - - - - -	247
Büchner-ov lijevak - - - - -	340	— peč - - - - -	315
Bunte-ova bireta - - - - -	271	Električni lûk - - - - -	246
		— — periodički - - - - -	247
		— — potencijal - - - - -	201
C		Elektroanaliza - - - - -	179, 181
Centri kristalizacije - - - - -	30	Elektrode, čišćenje - - - - -	185
Cerisulfat n/10 - - - - -	103	— po Fischer-u - - - - -	184
Le Chatelièr-ov termoelement	170	— po Winkler-u - - - - -	184
Cijevni voltmetar po Willard Ha-		Elektroliti - - - - -	6
ger-u - - - - -	207	Elektrolitička disocijacija - - - - -	6
Clark-ova rastopina sapuna - - - - -	131	Elektroliza - - - - -	179, 184
Contat - Göckel-ov ventil - - - - -	83	Elektrometričko određivanje pH	220
Crno tijelo - - - - -	173	Elektronska cijev - - - - -	205
Crno zračenje - - - - -	173	Elementi - - - - -	2
		Empiričke rastopine - - - - -	51
Č		Eozin - - - - -	125
Čaše konične (Philips) - - - - -	321	Erdmenger - Mann-ov aparat - - - - -	152
— niske (Griffin) - - - - -	321	Etikete - - - - -	320
— okrugle - - - - -	321		
— visoke - - - - -	321	F	
Čepovi gumeni - - - - -	323	Faktor normaliteta - - - - -	54
— pluteni - - - - -	324	— , tablice faktora - - - - -	48
Četvrtanje - - - - -	14	Fenoltalein - - - - -	58, 59
Čišćenje filter-lončića - - - - -	340	Ferisulfat-rastopina po Volhard-u	128
— masnog staklenog suda	147	Feroin - - - - -	75
		Ferosulfat n/10, n/50 - - - - -	103
D		Fiksanalni - - - - -	139
Dekantiranje - - - - -	40	Fiksne točke - - - - -	249
Destilacija s vodenom parom - - - - -	341	Fiksni par linija - - - - -	251
— u vakuumu - - - - -	341	Filtar-papir kvalitativni - - - - -	37
— vode - - - - -	336	— — kvantitativni - - - - -	37
— žive - - - - -	339	— — nabrani - - - - -	37
Dickens-ov aparat za titraciju - - - - -	112	Filtar za svijetlo - - - - -	188
— — kompenzacioni poten-		Filtri iz sintrovanog stakla i por-	
ciometar - - - - -	206	culana - - - - -	340
Difenilamin - - - - -	76	— iz sintrovanog stakla i por-	
Difenilbenzidin - - - - -	76	culana, čišćenje - - - - -	340
Difuziona struja - - - - -	233	Filtriranje - - - - -	37
Digeriranje - - - - -	31	Fluorescein - - - - -	125
Digestor - - - - -	317	Fluorit za dokimastiku - - - - -	279
Dokimastika - - - - -	276	Formule kemijske - - - - -	2
Drehschmidt-ova kapilara - - - - -	267	Fosfor za apsorpciju kisika - - - - -	264
Drobnica - - - - -	312	Fotočelija - - - - -	190
Drveni ugljen za dokimastiku - - - - -	278	Fotoelektrični kolorimetar po	
Dubosq-ov kolorimetar - - - - -	197	Hirschmüller-u - - - - -	200
Duvaljka plinska - - - - -	316	Fotoelement selenov - - - - -	190
		Fotometar Havemann-ov - - - - -	192
		— Hilger-ov - - - - -	192
E		— Kortüm-ov - - - - -	192
Eksikator - - - - -	42, 315	— Leitz-ov Leifo - - - - -	190
Ekstinkcija - - - - -	186	— Pulfrich-ov - - - - -	189

Fotometrija - - - - -	Str. 186
— spektralnih linija - - - - -	248
Fotometriiranje - - - - -	187

G

Galleti-Fahlberg-ova metoda određivanja cinka - - - - -	133
Gay Lussac-ova metoda određivanja srebra - - - - -	122
Gazometar - - - - -	328
Gel - - - - -	33
Goldschmidt-ov postupak određivanja količine zlata - - - - -	299
Gramekvivalent - - - - -	52
Gravimetrija - - - - -	29
Griffin-čase - - - - -	321
Grijača ploča - - - - -	316
Gumene cijevi - - - - -	322
Gustoća - - - - -	149
— plinova - - - - -	157
— struje - - - - -	182

H

Hahn-ov kompenzacioni fotometar - - - - -	207
Havemann-ov fotometar - - - - -	192
Hehner-ovi cilindri - - - - -	196
Hempel-ove birete - - - - -	271
— pipete - - - - -	273
Hidroksidi, baze, lužine - - - - -	3
Hidrolitički postupak - - - - -	128
Hidrolitičko taloženje - - - - -	32
Hidroliza - - - - -	32
Hidrostatska vaga - - - - -	152
Lilger-ov fotometar - - - - -	192
Hiltner-ov cijevni voltmetar - - - - -	206, 211
Hirschmüller-ov fotoelektrični kolorimetar - - - - -	200
Homologni par linija - - - - -	249
Honisch-ov aparat - - - - -	327

I

Indikatori - - - - -	55, 57, 58, 59
Indikatorska elektroda - - - - -	202
Ioni - - - - -	6
Iskuhavanje - - - - -	23
Isparivanje - - - - -	23
Ispiralice - - - - -	328
— po Kölliker Dwilling-u - - - - -	328
Ispravljači - - - - -	167
Izapiranje taloga - - - - -	39

J

Jahač - - - - -	44
Jakost struje - - - - -	160
Jednadžba kemijska - - - - -	2
— ionska - - - - -	8
Jod, empirička rastopina - - - - -	98
— — — — — određivanje titra s KMnO_4 - - - - -	100
— — — — — s $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - - - - -	102
Jod n/10 - - - - -	90
— — — — — određivanje titra s n/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - - - - -	91
— — — — — s As_2O_3 - - - - -	92
Jodometrija - - - - -	90
Jodov monoklorid m/200 - - - - -	103

K

Kadmijeva svjetiljka - - - - -	188
Kalijev bikromat n/10 - - - - -	89
— — — — — n/50 - - - - -	90
— bromat n/10 - - - - -	87
— cijanid, rastopina - - - - -	136
— ferocijanid, rastopina - - - - -	133
— jodid - - - - -	137
— kromat, rastopina po Mohr-u - - - - -	128
— palmitat n/10 po Blacher-u - - - - -	129
— permanganat n/10 - - - - -	77
— — — — — određivanje titra s $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - - - - -	78
— — — — — s čistim Fe - - - - -	82
— — — — — s Fe_2O_3 - - - - -	84
Kalijeva lužina n/10 - - - - -	63
— — — — — alkoholna n/10 i n/2 - - - - -	63, 64
— — — — — za apsorpciju CO_2 - - - - -	263
Kalomelova elektroda - - - - -	204
— — — — — n/10, n, za sićena - - - - -	214, 225
Kalorija - - - - -	175
Kamen, kamenac, matte - - - - -	285
Kapacitet - - - - -	160
Kapela, kupela - - - - -	294
Kationi - - - - -	6, 7
Katoda - - - - -	179
Kemikalije, čistoća - - - - -	354
— — — — — proizvađači - - - - -	354
Kinhidronova elektroda - - - - -	223
Kisele soli - - - - -	4
Kiseline - - - - -	3
Kisik, dobivanje, čišćenje - - - - -	326
Klor, dobivanje, čišćenje - - - - -	327

	Str.		Str.
N			
Naeser-ov optički pirometar -	174	Optički pirometar - - - -	172
Napetost - - - - -	160	Ormarić za prvu pomoć - - -	353
— rastvaranja - - - -	182	Orsat-ov aparat - - - - -	275
Natrijev difenilaminsulfonat -	77	Osmijev tetroksid m/100 - -	103
— hidrosulfit, rastopina -	264	Osnovna rastopina - - - - -	234
— karbonat kao osnovna tvar -	60	— tvar - - - - -	60
— klorid n/10 - - - - -	126	Otpor električni - - - - -	161
— sulfid, rastopina - - - -	132	— — spojen paralelno - - -	162
— tiosulfat, empirička rastopina -	98	— — spojen u seriju - - -	161
— — n/10 - - - - -	93	Otrovanje - - - - -	350
— — — odredi- vanje titra s n/10 $KMnO_4$ -	95	Otvaranje boca - - - - -	320
— — — s n/10 $KBrO_3$ -	96	P	
— — — s $K_2Cr_2O_7$ - - - -	97	Paladijeva kapilara - - - -	266
Natrijeva lužina n/10 - - - -	62	Pallaplat - - - - -	170
— — za određivanje		Pehavi - - - - -	207
— P u čeliku - - - - -	65-69	pH - - - - -	57, 217
— S po Holthaus-u - - - -	69	— jakih kiselina - - - - -	218
— svjetiljka - - - - -	188	— slabih kiselina - - - - -	219
Neelektroliti - - - - -	6	— mjerenje	
Nernst-ova teorija - - - - -	200	— cijevnim potencijetrom -	227
Nesvjestica - - - - -	350	— indikatorskim papirima - -	229
Netopivost - - - - -	30	— indikatorskim rastopinama -	229
Neutralizacija - - - - -	56	— kolorimetrijskom metodom -	228
Neutralna točka - - - - -	57	— kompenzacionim potencio- metrom - - - - -	226
Neutralno crvenilo - - - -	58, 59	Philips-čase - - - - -	321
Nezasićena rastopina - - -	30	Picein - - - - -	334
Normalitet - - - - -	55	Piknometar - - - - -	152
Normalne probe - - - - -	138	Pipeta - - - - -	322
Normalne rastopine - - - -	51	Pipetiranje - - - - -	146
Normalne ili normne okolnosti -	260	Pirogalolna rastopina - - - -	264
Normalni tlak - - - - -	175	Pirometar - - - - -	169
Normirani stakleni pribor - -	321	— na sveukupno isijavanje -	172
O			
Obaranje - - - - -	29	Plamenik - - - - -	315
Odjeljivanje kod Au-Ag legura -	298	Platiniranje platinskih elektroda	221
— — Au-Pt-Ag » - - - -	302	Platinska kapilara - - - - -	267
— — u dokimastici - - - -	298	Platinsko posuđe, čišćenje - -	28
Ohm-ov zakon - - - - -	161	— — ispravan rad - - - -	26, 27
Okludiranje taloga - - - -	36	Plattner-ova zdjelica - - - -	300
Oksalna kiselina n/10 - - - -	119	Plinovi dimni - - - - -	255
Oksidacija - - - - -	4, 70, 71	— gorivi - - - - -	254
Oksidansi, oksidaciona sredstva	5, 71	— tehnički - - - - -	255
Oksidi, bazični, kiseli, amfoterni	4	Plinska peć - - - - -	315
Oksidne rude u dokimastici - -	291	— ura - - - - -	329
Olovna vreća - - - - -	296	— volumetrija - - - - -	261
Olovni oksid u dokimastici - -	278	Poggendorf-ova metoda - - - -	226
Olovo zrnato u dokimastici - -	278	Pokusni kamen - - - - -	299
Opeklina - - - - -	349	Polarizacija elektroda - - - -	204
		Polarograf - - - - -	234, 235
		Polarografija - - - - -	232, 234
		Polarografska krivulja - - - -	235
		Polarografske posudice - - - -	239

	Str.		Str.
Polarografski spektar - - -	240, 241	Rodamin 6G - - - - -	126
Polarogram - - - - -	235	Rota-mjerilo - - - - -	330
Polovljenje uzorka - - - -	14		
Pomoć za slučaj nesreće -	348—353		
Postupak mjerenja dviju linija (Scheibe-Schöntag) -	251	S	
— mjerenja triju linija (Scheibe - Schnettler) -	249	Salitra za dokimastiku - - -	279
— uspoređivanjem za- crnjenja - - - - -	251	Schaffner-ova metoda određiva- nja Zn - - - - -	132
Posudice za prženje - - - -	287	Schellbach-ova crta na bireti -	146
Potencijal depolarizacioni -	233	Schilling-Bunsen-ov aparat - -	158
— ekvivalentne točke 211, 212		Segeer-ovi čunjevi - - - - -	174
— električni - - - - -	201	Senger-ov aparat - - - - -	21
Potencijometar cijevni - - -	204, 205	Setoglaucin - - - - -	76
— za kompenzaciju metodu - - - - -	204, 207	Shunt - - - - -	162
Potencimetrička titracija 200, 201, 207		Siemens-ov optički pirometar -	172
Predpokus po Treadwell-u -	290, 291	Simbol elementa - - - - -	2
Pretakanje tekućina - - - -	334	Sisaljka uljna (Gaede-ova) - -	331
Pretlak - - - - -	176, 325	— vodena - - - - -	331
Probni kalupić - - - - -	15	— živina difuziona - - - - -	332
Produkt topivosti - - - - -	35	— živina kapajuća - - - - -	333
Prosječna analiza - - - - -	20	Sita - - - - -	314
Prženje oksidaciono - - - -	287	— normirana - - - - -	314
Pufer-rastopine - - - - -	231	Skok potencijala - - - - -	202
Pulfrich-ov fotometar - - -	189	Slotosch-ova kositrena vaga -	151
		Smjesa indikatora - - - - -	59
R		Snijeg od CO ₂ - - - - -	318
Rastapanje - - - - -	22	Sol - - - - -	33
— u dokimastici - - - - -	287	Soli - - - - -	3
— u HNO ₃ u dokimastici -	298	Solna kiselina n/10 - - - - -	60
— u H ₂ SO ₄ u dokimastici -	303	Sörensen-Clark-ova smjesa borata	231
Rastavljanje sastojaka - - -	49	Sörensen-ov eksponent koncentra- cije H ⁺ -iona - - - - -	217
Raščinjavanje - - - - -	24, 277	Spaljivanje - - - - -	264
— amfoternih oksida - - -	25	— etana - - - - -	266
— bazičnih oksida - - - -	24	— filter-papira - - - - -	42
— kiselih oksida - - - - -	24	— metana - - - - -	265
— u loncu - - - - -	284	— ugljičnog monoksida -	265
— u zdjelici - - - - -	279	— vodika - - - - -	265
Razrjeđivanje rastopina - - -	345	— vodika i metana - - - -	266
Reagens - - - - -	29	Specifična težina - - - - -	149
Redoks-indikatori - - - - -	75	— — krutih tvari - - - -	150
Redukcija - - - - -	4, 105	— — plinova - - - - -	157
Redukciona sredstva - - - -	5, 105	— — prividna - - - - -	150
— — količina u dokimastici - - - - -	290	— — tekućina - - - - -	152
Reduktivna sredstva - - - -	5, 105	— — vode kod raznih temperatura - - - - -	150
Reduktivne titracione rastopine	107	Spektar - - - - -	243
Regulus olovni 276, 284, 290, 292, 293		— isprekidan, diskontinui- ran, linijski - - - - -	244
Reinhardt-ova rastopina - - -	86	— neprekidan, kontinuiran	243
Rezanje staklenih cijevi - - -	322	Spektralna analiza - - - - -	242, 245
		Spektralne boje - - - - -	243
		— linije - - - - -	244
		— svjetiljke - - - - -	188

	Str.		Str.
Spektrograf - - - - -	245	Taloženje s H ₂ S - - - - -	36
Spektroskop - - - - -	245	— teorija - - - - -	30—36
Spojevi - - - - -	2	Taložne metode - - - - -	122
Spojnice pirometra, vruća i hladna	169	Taninska rastopina - - - - -	135
Srebrni nitrat - - - - -	137	Tarionik, mužar - - - - -	313
— n/10 - - - - -	126	— ahatni - - - - -	314
Sredstva za hlađenje - - - - -	318	Tashiro-indikator - - - - -	59
Stabilizacioni koloidi - - - - -	240	Teglica - - - - -	334
Stabilizatori - - - - -	168	Tehnička atmosfera - - - - -	176
Staklena elektroda - - - - -	224	Teluridne rude kod dokima-	
Stakleni prah za dokimastiku - - - - -	279	stike - - - - -	284, 298
— pribor - - - - -	319	Termoelektrični pirometar - - - - -	169
Standardna rastopina - - - - -		Termoelement - - - - -	169
po Mc Ilvaine-u - - - - -	230	Termometri - - - - -	168
po Michaelis-u - - - - -	230	Termostruja - - - - -	169
po Sörensen-Clark-u - - - - -	231	Teške tekućine - - - - -	152
Standardne rastopine poznatog pH - - - - -	230	Thiel-ov kolorimetar - - - - -	190
Stanoklorid-rastopina - - - - -	121	Tikvica odmjerna - - - - -	322
Stepenice polarografske - - - - -	236	— — po Wislicenus-u - - - - -	322
Sterner - Reiner-ov postupak u dokimastici - - - - -	301	— za odjeljivanje u dokimastici - - - - -	300
Struja istosmjerna, izmjenična - - - - -	160	Tinta za staklo - - - - -	319
Stupnjevi Celsius-ovi, Reaumur-ovi i Fahrenheit-ovi - - - - -	168	Titanov triklorid n/50 - - - - -	112
— Baumé-ovi i Twadell-ovi - - - - -	156	— — — određivanje - - - - -	
Stvarna kiselost - - - - -	220	titra s FeCl ₃ - - - - -	114
Sulfidne rude u dokimastici - - - - -	291	s MoO ₃ - - - - -	116
Sumpor, uklanjanje sa željezom - - - - -	289	s normalnim čelikom - - - - -	117
Sumporna kiselina - - - - -		Titar - - - - -	53
dimeća za apsorpciju teških - - - - -		— arsenitne rastopine za Mn - - - - -	118
ugljkovodika - - - - -	263	— empiričke rastopine joda - - - - -	
n/10 - - - - -	62	za As - - - - -	103
za određivanje P u čeliku - - - - -	65—69	za S - - - - -	103
Sumporovodik, dobivanje, čišćenje - - - - -	327	za Sb - - - - -	103
Sušenje - - - - -	40—41	— n/10 rastopine KBrO ₃ - - - - -	
— plinova - - - - -	328	za Al - - - - -	89
— u vakuumu - - - - -	41	— As - - - - -	87
Sušionik - - - - -	315	— Mg - - - - -	89
		— Sb - - - - -	87
		— Sn - - - - -	88
		— — — KMnO ₄ - - - - -	
		za CaO - - - - -	82
		— Cr - - - - -	81
		— Fe - - - - -	79
		— Mn - - - - -	80
		— Mo - - - - -	81
		— V - - - - -	81
		— rastopine cijankalija za Ni - - - - -	137
		— — ferosulfata - - - - -	
		za Cr - - - - -	109, 110
		— V - - - - -	109, 110
		— — olova - - - - -	135
		— — titanova triklorida - - - - -	
		za Cu - - - - -	116
		— Fe - - - - -	115
		— Mo - - - - -	115

	Str.		Str.
Titracija - - - - -	50	Uzorak vatrogasnog materijala -	15
Titraciona kiselost - - - - -	219	— za analizu - - - - -	14
— rastopina - - - - -	50	— zrcalastog željeza - - - - -	18
— — — — — pripremanje	60		
Plak rastapanja - - - - -	201		
Tor - - - - -	176	V	
Transformatori - - - - -	167	Vaga analitička - - - - -	43
Trénel-vo kompenzacioni potenciometar - - - - -	207	— precizna - - - - -	44
Triodometar po Ehrhardt-u - - - - -	206	— za odvage - - - - -	47
Troska - - - - -	277, 285	Vaganje - - - - -	43
Tucalo - - - - -	312	Vakuummeter - - - - -	177
Tvrdoća - - - - -	159	Valencija - - - - -	3
— vode u stupnjevima - - - - -	130	Vat - - - - -	160
Twadell-ovi stupnjevi - - - - -	156	Ventil, glavni za bombu - - - - -	324
		— reducirajući na pero - - - - -	324
U		— Rossignol - - - - -	325
Ugljični dioksid, dobivanje, čišćenje - - - - -	326	Vinski kamen - - - - -	278
— monoksid, dobivanje, čišćenje - - - - -	327	Vodik, dobivanje, čišćenje - - - - -	326
Uranil acetat ili nitrat - - - - -	134	— — — — — elektrolizom KOH - - - - -	222
Usporedna elektroda - - - - -	220	— — — — — u Hidrogenogen- aparatu - - - - -	222
Utezni postoci - - - - -	342	— — — — — u Kipp-ovom aparatu - - - - -	222
Uzorak aluminijske - - - - -	19	— i metan, određivanje spaljivanjem - - - - -	268
— bijelog sirovog željeza - - - - -	15	Vodikova elektroda - - - - -	220, 221
— čelika - - - - -	16	Volhard-ova metoda - - - - -	123
— ferokroma niskougljičnog - - - - -	19	Volt - - - - -	160
— ferolegura - - - - -	18	Voltmeter - - - - -	162
— feromangana visokougljičnog - - - - -	17	— cijevni po Hiltner-u - - - - -	206, 211
— iz hrpe - - - - -	13	— ukapćanje - - - - -	164
— iz ingota - - - - -	17	Volumen plinova, odmjerenje - - - - -	258
— iz limova - - - - -	18	— — — — — redukcija na normalne okolnosti - - - - -	258
— iz posude - - - - -	20	Volumetrijske rastopine - - - - -	50
— iz vagona - - - - -	13	Volumetrijski ekvivalent - - - - -	53
— iz vagona cisterne - - - - -	20	Volumetrijsko određivanje - - - - -	50
— kobalta - - - - -	19	Volumni postoci - - - - -	343
— koksa - - - - -	14	Volumometar - - - - -	151
— kovine - - - - -	18, 19	Vruća filtracija - - - - -	340
— legiranih čelika - - - - -	17		
— legura - - - - -	19	W	
— lijevanog željeza - - - - -	18	Wartha-Pfeiffer-ova rastopina - - - - -	64
— masti - - - - -	20	Willard-Hager-ov cijevni voltmeter - - - - -	206
— niklja - - - - -	19	Winkler-Dennis-ova pipeta - - - - -	267
— plinova - - - - -	255	Winkler-ova pipeta - - - - -	256
— ruda - - - - -	13	Wislicenus-ova tikvica - - - - -	61
— sirova željeza - - - - -	15	Wulff-ov kolorimeter - - - - -	230
— sirovi - - - - -	13		
— sivog sirovog željeza - - - - -	15	Z	
— tekućina - - - - -	20	Zakon o djelovanju masa - - - - -	35
— troske - - - - -	15	Zapreminska težina - - - - -	150
— ugljena - - - - -	14		

	Str.		Str.
Zasićena kalomelova elektroda -	226	Ž	
— rastopina - - - - -	30	Žarenje - - - - -	41
Zaštitna guma za prste - - - - -	317	— u atmosferi drugih plinova	41
Zaštitni lonac - - - - -	316	Živa, aparat za čišćenje - - -	338
Zavorna tekućina - - - - -	258	— — — destilaciju - - -	339
Zdjelica za prženje - - - - -	287	— čišćenje - - - - -	337
— — rašćinjanje - - - - -	279	Živina svjetiljka - - - - -	188
Zeiss-ov fotometar za spektralne			
linije - - - - -	248		
— kremeni spektrograf Qu24	247		