

# Практикум по аналитичка хемија, применета во фармација за студентите на студиска програма интегрирани студии за магистри по фармација

Фармацевтски факултет  
Универзитет "Св Кирил и Методиј", Скопје

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

Скопје, 2018

## **ВОВЕД**

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

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

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

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

## ПРАВИЛА И УПАТСТВА ЗА РАБОТЕЊЕ ВО АНАЛИТИЧКА ЛАБОРАТОРИЈА

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

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

## БЕЗБЕДНОСТ ВО ЛАБОРАТОРИЈА

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

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

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

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

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

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

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

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

## ПРАВИЛА ЗА РАКУВАЊЕ СО РЕАГЕНСИ И РАСТВОРИ

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

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

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

## УПАТСТВА ЗА ВОДЕЊЕ НА ЛАБОРАТОРISКИ ДНЕВНИК

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

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

## ЛАБОРАТОРИСКИ ПРИБОР И АПАРАТИ ЗА ИЗВЕДУВАЊЕ НА ХЕМИСКА АНАЛИЗА

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

### Волуметриски (одмерни) садови

Садови за прецизно мерење на волуменот на растворите се: **волуметрска тиквичка (колба), пипета и бирета.** Калибрirани се така да на одредена температура ( $20^{\circ}\text{C}$ ) содржат, односно испуштаат точно одреден волумен на течност.

### *Оштештава за правилна употреба на волуметриските садови*

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

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

### *Како се очишува точен волумен? Избегнување на паралакса.*

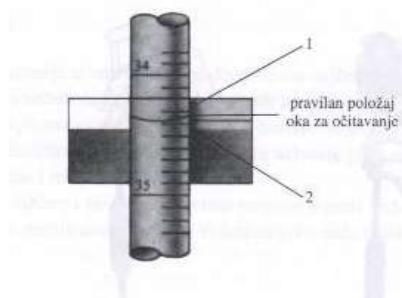
Горната површина на течноста во тесна цевка (како што се пипета, бирета или вратот на тиквичка) формира закривување или **менискус**.

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

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

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

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



**Паралакса** е јомеснување на висината на течноста при промена на положбата на набљудувачот. Се јавува кога градуираната линија која се очишува не е во висина на очите на набљудувачот.

### **Волуметриска тиквичка (колба)**

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

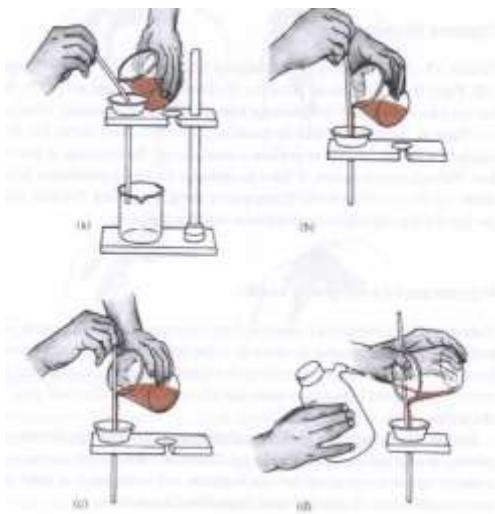
Се употребуваат за приготвување на стандардни раствори и за разредување на примерок до точен волумен.

*Како се употребуваат волуметрички тиквички?*

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

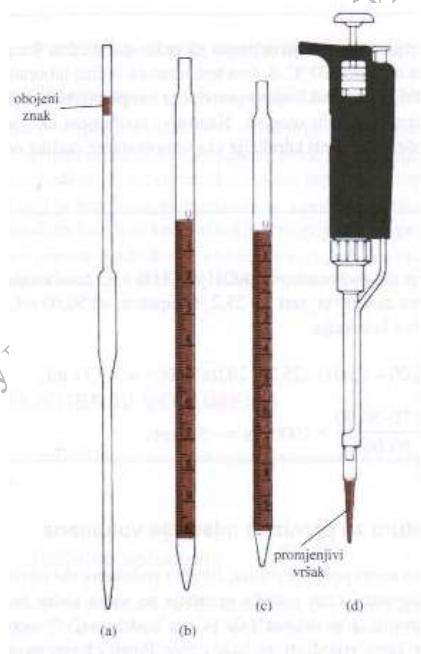
**Важно:** супстанцијата мора да биде потполно растворена пред дополнување со растворувач до ознаката.

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



### Пипета

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



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

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

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

#### Како се употребува пипета? Одмерување на аликвот

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



#### Бирета

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

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

Бирета е долга градуирана стаклена цевка капиларно продолжена на долниот крај. Долниот дел може да биде прав или свиткан и завршува со стаклен шлифуван затворувач (чеп). Биретите можат да бидат направени и од обично стакло, а се употребуваат за раствори кои се непостојани на светлина (пр.  $\text{KMnO}_4$ ). За макро анализа се употребуваат бирети со волумен од 25 и 50 ml, а волуменот се отчитува со точност од 0,01 ml. Овие бирети можат да бидат обични по Mohr и по Shelbach. Биретите по Shelbach имаат една широка млечно-бела линија во чија средина има тесна сина линија. Оваа сина линија се гледа стеснета во долниот дел на менискусот и помага за попрецизно отчитување на волуменот од титрантот. Кога за титрација треба да се употреби мал волумен на стандарден раствор, се употребуваат микро бирети од 2,5 или 10 ml. Кај овие бирети волуменот може да се отчита со точност од 0,001 ml.



Бирета по Mohr



Бирета по Shelbach

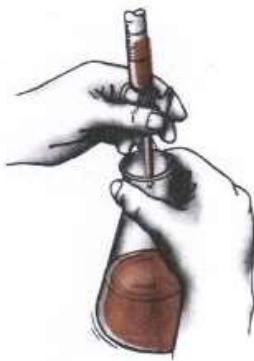
Биретата се поставува на стабилен метален сталак со соодветен држач за бирети, т.н. клема.

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

*Како се изведува титрација?*

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

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



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

### Епрувета

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

### Мензур

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

### Конусен лабораториски сад (ерленмаер)

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

### **Стаклена чаша**

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

### **Стаклена прачка**

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

### **Саатно стакло**

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

### **Инка**

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

### **Вегеглас (чашка за вагање)**

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

### **Реагенс боца**

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

### **Порцеланско лонче за жарење**

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

### **Порцелански аван со толчник**

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

### **Порцелански сад**

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

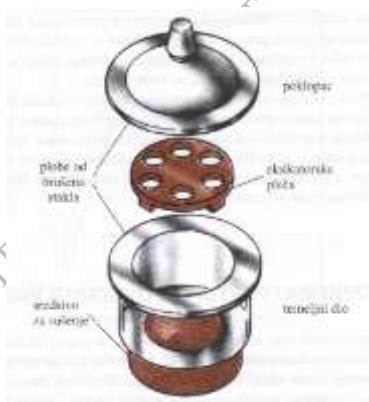
### Метален троножник

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

### Ексикатор

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

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



### Аналитичка вага

Се употребува за прецизно мерење на масата на испитуваната супстанција.

Типови на аналитички ваги:

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

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



### Центрифуга

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

### Водена бања

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

### Гасна греалка (пламеник)

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

### Електрична сушница

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

### Електрична печка за жарење

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

## КВАЛИТАТИВНА ХЕМИСКА АНАЛИЗА

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

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

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

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

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

Во микро методите се користи 5-10 mg супстанција и 0,1 ml раствор.

Реакциите се изведуваат микроскопски плочки или во вдлабнатините на порцелански плочи, на филтер хартија или на саатно стакло.

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

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

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

Аналитичките реакции може да се спроведуваат како:

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

1. реакции на обојување на пламен (*солите на некои металите го обојуваат пламенот во карактеристична боја*)

- натриум - интензивно жолто
- калиум - виолетово
- калциум - цигла црвено
- бариум - зелено
- стронциум - карминцрвено

2. формирање обоени перли кога солите на определени метали се топат со:

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

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

- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KNO}_3$

## II. анализа по мокар пат (реакции во раствор)

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

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

- **појава на боја**  
(*пример,  $\text{Fe}^{+3}$  со  $\text{SCN}^-$  дава црвено обоеен комплекс*)
- **исчезнување на боја**  
(*пример, перманганатен јон во сулфурно кисела средина реагира со сулфурводород, јодид или водороден пероксид при што се губи карактеристичната виолетова боја*)
- **формирање талог**  
(*пример,  $\text{Ag}^+$  со  $\text{Cl}^-$  во кисела средина формира бел талог*)
- **издвојување на гас со карактеристична миризба**  
(*пример,  $\text{NH}_4^+$  со јаки бази на топло дава  $\text{NH}_3$  со карактеристична миризба*)
- **издвојување на гас со карактеристична боја**  
(*пример,  $\text{I}^-$  со концентрирана сулфурна киселина дава елементарен јод што сублимира и развива виолетови пареи*)

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

- **групна** - карактеристична за поголем број јони  
(*пример, реакциите помеѓу разблашена хлороводородна киселина и јоните на  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  (I група катјони); разблажената  $\text{HCl}$  се вика групен реагенс за оваа група катјони*)
- **селективна** - карактеристична за неколку јони, при што на селективноста на реакцијата може да се влијае со промена на условите на изведување на реакцијата (рН, температура);  
(*пример, реакциите помеѓу  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  во слабо кисела средина*)

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

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

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

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

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

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

Овој практикум е наменет за студентите од студиска програма магистер по фармација, па затоа воглавно ќе бидат дадени и обработени примери на квалитативна анализа на јони (катјони и анјони) што имаат примена во фармацевтската пракса. Класичната квалитативна анализа на катјоните и анјоните има практична примена во фармацијата за идентификација на јони од интерес. Во Европската фармакопеја (European Pharmacopoeia, Ph. Eur.) постои поглавје во општиот дел од фармакопејата, што се вика **Реакции за идентификација на јони** и функционални групи (2.3.1. Reaction for identification of ions and functional group) во кое се описаны реакциите за идентификација на хемиски супстанции за фармацевтска употреба. Во продолжение се дадени неколку примери за реакции за идентификација од Ph. Eur:

- ↳ идентификација на  $\text{Cl}^-$  со  $\text{Ag}^+$  во кисела средина при што се добива бел талог
- ↳ идентификација на  $\text{SO}_4^{2+}$  со бариумова сол и обратно  $\text{Ba}^{2+}$  се докажува со реакција со сулфурна киселина, при што се добива бел талог
- ↳ идентификација на тешките метали со тиоацетамид при што се добива талог или заматување (во зависност од количеството што е присутно)

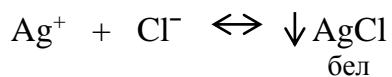
ФАРМАЦЕВТСКИ ФАКУЛТЕТ, УНИВЕРЗИТЕТ "Св КИРИЛИ МЕТОДИЈ", СКОПЈЕ

## ПРВА АНАЛИТИЧКА ГРУПА

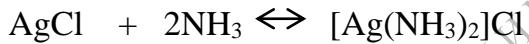
Во прва аналитичка група на катјони спаѓаат  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  кои со групниот реагенс  $\text{HCl}$  градат хлоридни соли кои се тешко растворливи во вода.

### Рекации по воден пат за $\text{Ag}^+$ јони

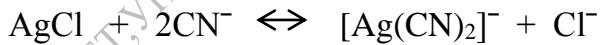
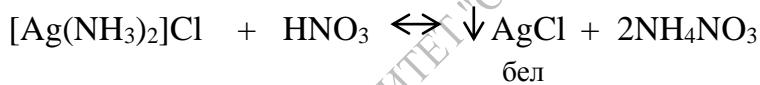
1. Хлороводородна киселина и растворливи хлориди со  $\text{Ag}^+$  јони таложат бел сирест талог



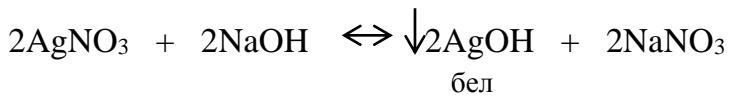
Лесно се раствора во разреден амонијак ( $\text{NH}_3$ ) при што се добива комплексна сол диамин сребро (I) хлорид



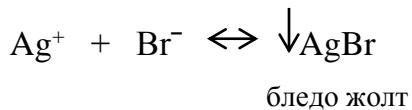
Ако овој раствор се закисeli со  $\text{HNO}_3$ , повторно ќе се добие бел талог ( $\text{AgCl}$ ):



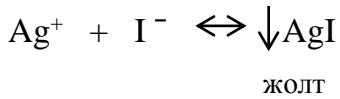
2. Алкалните хидроксиди ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) со  $\text{Ag}^+$  јони даваат бел талог од  $\text{AgOH}$ , кој спонтано се променува во темно кафеав талог од  $\text{Ag}_2\text{O}$



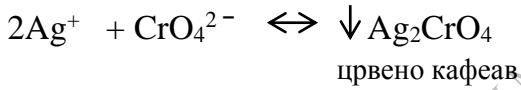
4. Алкални бромиди во присуство на  $\text{Ag}^+$  јони таложат бледо жолт талог од  $\text{AgBr}$



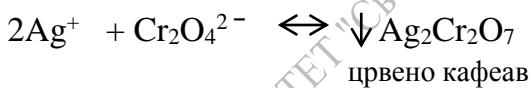
5. Алкални јодиди во присуство на  $\text{Ag}^+$  јони таложат жолт талог од  $\text{AgI}$



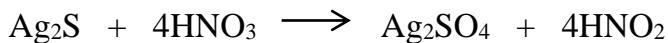
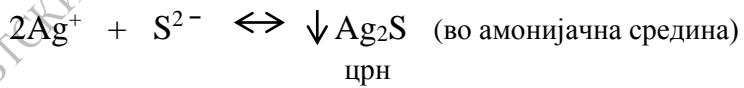
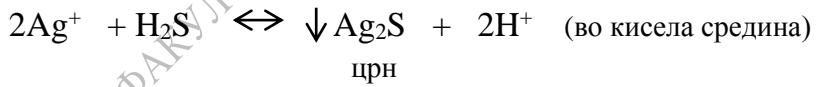
6. Калиум хроматот ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), со  $\text{Ag}^+$  јони таложи црвено - кафеав талог од  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$



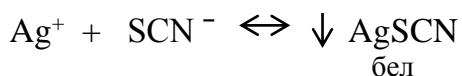
7. Калиум дихромат ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), со  $\text{Ag}^+$  јони таложи црвено - кафеав талог од  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



8. Сулфидни јони, добиени со протолиза (хидролиза) на тиоацетамид ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) во кисела и амонијачна средина, со сребро јонот образува црн талог од  $\text{Ag}_2\text{S}$

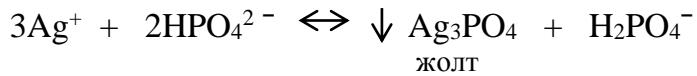


9. Калиум сулфоцијанат ( $\text{KSCN}$ ) со  $\text{Ag}^+$  јони таложи бел талог од  $\text{AgSCN}$ , растворлив во вишок од реагенсот





10. Натриум хидрогенфосфат ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), со  $\text{Ag}^+$  јони дава жолт талог од  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$

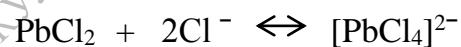
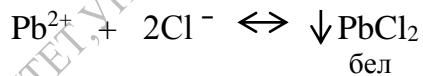


11.  $\text{Ag}^+$  може да биде редуциран до метално сребро со повеќе редуктори:  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ , формалдехид и други.

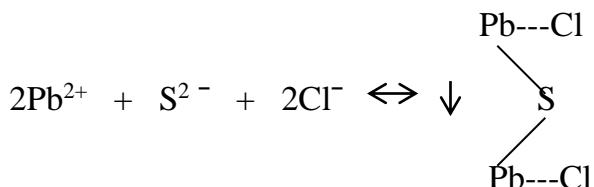
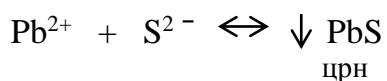


### Реакции по воден пат за $\text{Pb}^{2+}$ јони

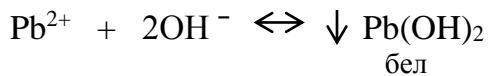
1. Раствори кои содржат хлориден јон (HCl или NaCl), таложат бел талог со  $\text{Pb}^{2+}$  јонот.



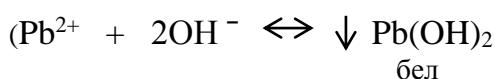
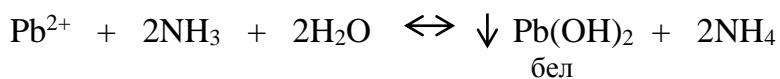
2. Сулфидни јони, добиени со протолиза (хидролиза) на тиоацетамид ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) таложи и од најразредени раствори на оловни јони, во кисела и базна средина, црн олово (II) сулфид



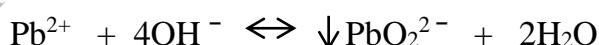
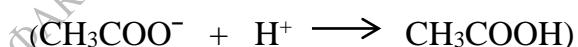
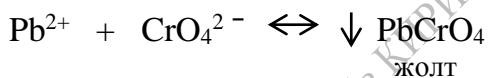
3. Алкалните хидроксиди ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ), таложат со  $\text{Pb}^{2+}$ , бел талог  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , кој се растворва во вишок од реагенсот



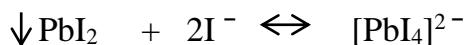
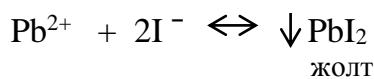
4. Воден раствор на амонијак ( $\text{NH}_3$ ) таложи со  $\text{Pb}^{2+}$  јони бел талог кој во вишок на реагенсот не се раствора



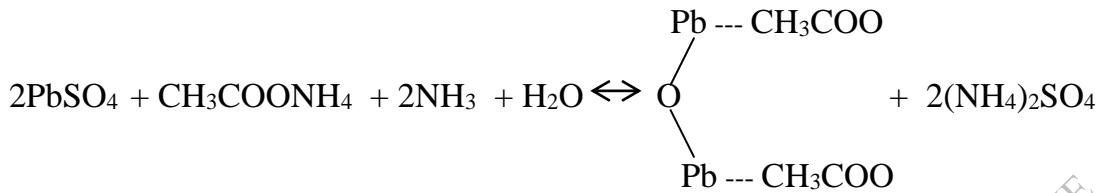
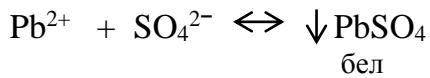
5. Калиум хромат ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) и калиум дихромат ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) образуваат тешко растворлив жолт талог од олово (II) хромат



6. Раствор кој содржи јодидни јони со  $\text{Pb}^{2+}$  јони таложи жолт талог од  $\text{PbI}_2$ , кој се растворва во вишок од реагенсот и формира тетрајодоплумбат (II).

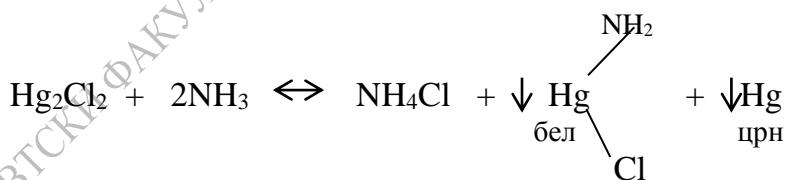
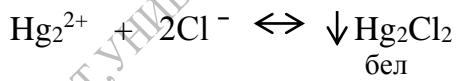


7. Сулфурната киселина и растворливите сулфати ( $\text{SO}_4^{2-}$  јони), со  $\text{Pb}^{2+}$  јонот таложат бел кристален талог од олово (II) сулфат

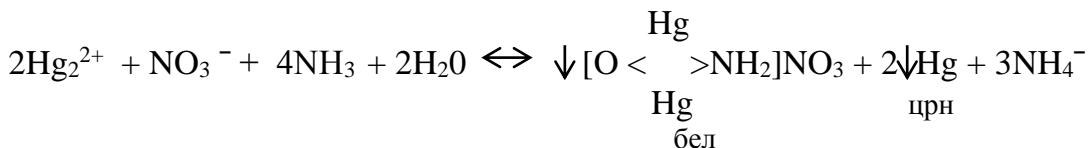


### Реакции по воден пат за $\text{Hg}_2^{2+}$ јони

1. Хлороводородна киселина и растворни хлориди, со  $\text{Hg}_2^{2+}$  јони таложат бел талог од  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  кој не се растворува во вишок од реагентот



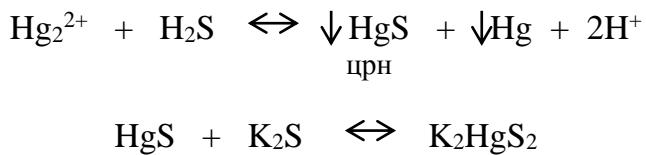
2. Воден раствор на амонијак со растворени соли на  $\text{Hg}_2^{2+}$  дава сиво-црн талог



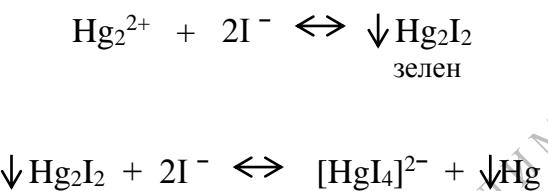
3. Алкалните хидроксиди, таложат црн жива (I) оскид



4. Сулфидни јони, добиени со протолиза (хидролиза) на тиоацетамид ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) и други растворени сулфици, при  $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 0,5$ ), таложи црн талог од жива (II) сулфид



5. Калиум јодид, и други растворени јодиди таложат зелен талог од  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  кој се раствора во вишок на таложното средство (реагенс) со издвојување на елементарна жива

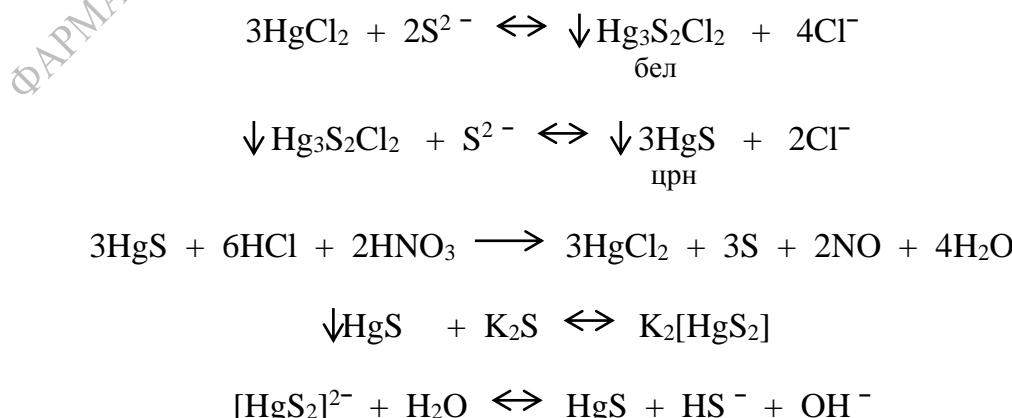


6. Калиум хромат со жива (I) јони, таложи црвен талог ( $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$ )

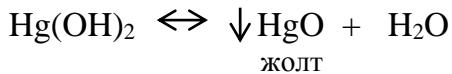
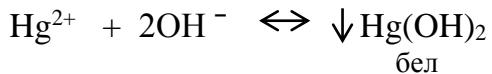


### Реакции по воден пат за $\text{Hg}^{2+}$ јони

1. Сулфидни јони, добиени со протолиза (хидролиза) на тиоацетамид ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) во кисела средина, при  $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 0,5$ ) се таложи црн талог од жива (II) сулфид, кој прво е бел, жолт па кафеав од мешовитиот хлорид, а потоа поцрнува со додавање на вишок од таложниот реагенс



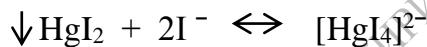
2. Алкалните хидроксиди таложат жолт жива (II) оксид од раствори кои содржат жива (II) јони



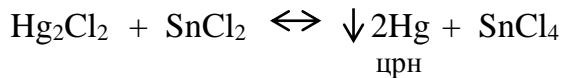
3. Амонијачен раствор од раствори на жива (II) хлорид таложи бел талог од аминожива (II) хлорид



4. Калиум јодид и други растворени јодиди со жива (II) јонот таложат  $\text{HgI}_2$  со портокалово - црвена боја



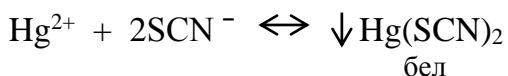
5. При реакција со калај (II) хлорид, растворите на жива (II) солите, таложат бел талог од  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , кој со голем вишок од калај (II) хлорид се редуцира до метална жива и талогот поизнува



6. Метален бакар редуцира  $\text{Hg}^{2+}$ , како и  $\text{Hg}_2^{2+}$  до метална жива

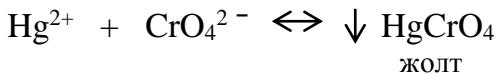


7. Калиум тиоцијанат дава бел талог од жива (II) тиоцијанат растворлив во вишок од реагенсот





8. Алкални хромати и дихромати ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) таложат жолт талог од жива (III) хромат



#### Прва аналитичка група

Реагенси	$\text{Ag}^+$	$\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
<b>HCl</b>	$\downarrow \text{AgCl}$ (бел) се растворва во $\text{NH}_3$ , $\text{KCN}$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\downarrow \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (бел) се растворва во $\text{HNO}_3$	$\downarrow \text{PbCl}_2$ (бел) се растворва во врела вода
<b>NaOH или KOH</b>	$\downarrow \text{Ag}_2\text{O}$ (бел) се растворва во $\text{HNO}_3$	$\downarrow \text{Hg}_2\text{O}$ (црн) се растворва во $\text{HNO}_3$ и царска вода	$\downarrow \text{Pb}(\text{OH})_2$ (бел) се растворва во вишок на реагенсот
<b>NH<sub>3</sub></b>	$\downarrow \text{Ag}_2\text{O}$ (црн) растворлив во вишок на $\text{NH}_3$	Црн талог - се растворва во $\text{HNO}_3$ и царска вода	$\downarrow \text{Pb}(\text{OH})_2$ (бел)
<b>KI</b>	$\downarrow \text{AgI}$ (жолт) се растворва во $\text{KCN}$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\downarrow \text{Hg}_2\text{I}_2$ (зелен) во вишок на KI $\rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-} + \text{Hg}$	$\downarrow \text{PbI}_2$ (жолт) се растворва во врела вода и вишок на KI
<b>K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> или K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	$\downarrow \text{AgCrO}_4$ или $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (црвено – кафеав) се растворва во $\text{NH}_3$ , $\text{HNO}_3$	$\downarrow \text{Hg}_2\text{CrO}_4$ (црвен) нерастворлив во $\text{HNO}_3$	$\downarrow \text{PbCrO}_4$ (жолт) растворлив во $\text{NaOH}$ , $\text{HNO}_3$
<b>S<sup>2-</sup></b>	$\downarrow \text{AgS}$ (црн) растворлив во $\text{HNO}_3$	$\downarrow \text{HgS} + \text{Hg}$ (црн) растворлив во царска вода	$\downarrow \text{PbS}$ (црн) растворлив во $\text{HNO}_3$

## ВТОРА АНАЛИТИЧКА ГРУПА

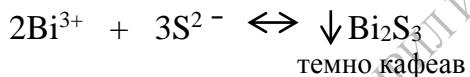
Во втора аналитичка група спаѓаат катјоните кои во реакција со групниот реагенс, тиоацетамид ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ), таложат сулфиди или сулфидни соединенија во кисела средина ( $c(\text{HCl}) = 0,6 \text{ M}$ ).

Втората аналитичка група се дели на две подгрупи:

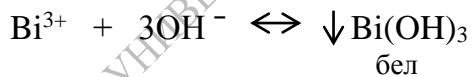
- Во првата подгрупа спаѓаат катјоните:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $(\text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+})$  чии сулфиди се нерастворливи во бази
- Во втората подгрупа спаѓаат катјоните:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  чии сулфидни соли се растворуваат во бази образувајќи тиосоли.

### Реакции по воден пат за $\text{Bi}^{3+}$ јонот

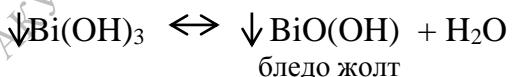
1. Сулфидни јони, добиени со протолиза (хидролиза) на тиоацетамид ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) при  $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 0,5$ ), со близмот (III) јони таложат темно кафеав талог од  $\text{Bi}_2\text{S}_3$



2. Алкалните хидроксиди, таложат бел талог од близут (III) хидроксид

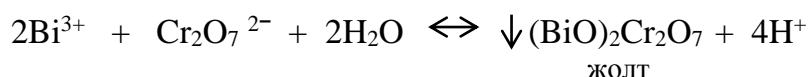


Со загревање преминува во бледо жолт талог (бизмутил хидроксид)

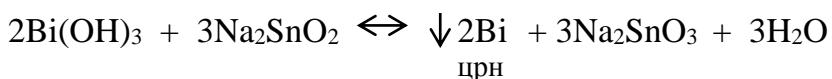


3. Амонијакот делува на ист начин како алкалните хидроксиди

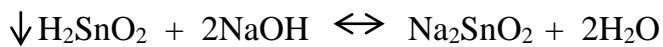
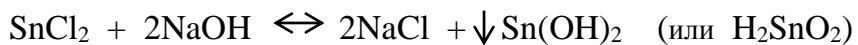
4. Калиум дихромат ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) од раствори кои содржат  $\text{Bi}^{3+}$  катјони, таложат жолт талог од бизмутил дихромат



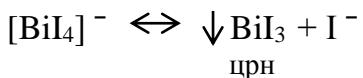
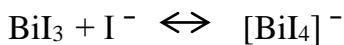
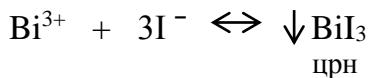
5. Алкален станит ( $\text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{NaOH}$ ) го редуцира близмутот ( $\text{Bi}^{3+}$ ) до метален близмут, кој претставува црн талог



Добивање на алкален станит:

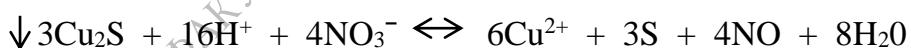
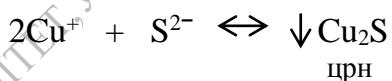


6. Калиум јодид (KI) и други растворни јодиди со катјонот на близмутот таложат црн талог од  $\text{BiI}_3$ , кој со вишок на реагенсот се раствора при што се добива комплексен јон тетрајодоблизмутат (III) со портокалова боја

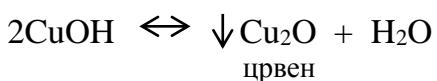
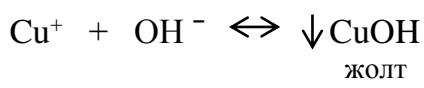


### Реакции по воден пат за $\text{Cu}^+$ јони

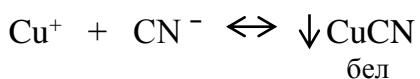
1. Сулфидни јони од растворливи сулфиди и  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ , таложат црн  $\text{Cu}_2\text{S}$



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



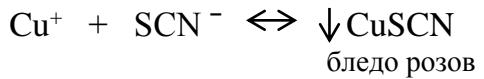
3. Калиум цијанид таложи бел бакар (I) цијанид



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

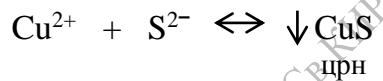


4. Амониум тиоцијанат од раствори на бакар (I) јони таложи бледо розов талог од бакар (I) тиоцијанат



### Реакции по воден пат за $\text{Cu}^{2+}$ јони

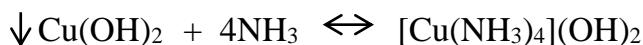
1. Сулфиден јон (од растворливи сулфиди или  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) во неутрални или кисели раствори при  $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 0,5$ ) таложи црн бакар (II) сулфид



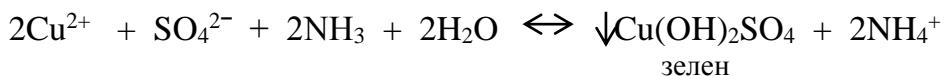
2. Алкални хидроксиди таложат на ладно син талог од бакар (II) хидроксид



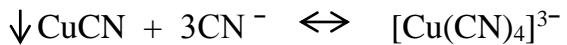
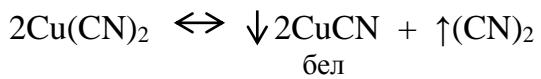
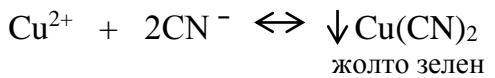
Овој талог при загревање ја губи водата и преога во црн талог од  $\text{CuO}$



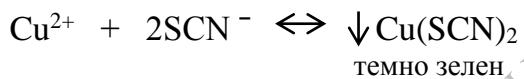
3. Со постепено додавање на раствор на амонијак се добива талог со светло зелена боја кој во вишок на реагенсот се раствора и се добива комплексна сол со интензивна сина боја



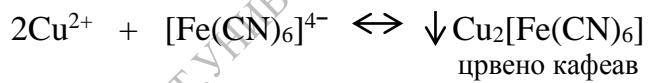
4. Калиум цијанид таложи најпрво жолто зелен талог  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  кој е нестабилен, па одма преминува во  $\text{CuCN}$  талог со бела боја и дицијан



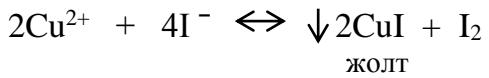
5. Калиум сулфоцијанат со  $\text{Cu}^{2+}$  јони образува темно зелен талог, кој постепено се преведува во бледо виолетов талог (скоро бел)  $\text{CuSCN}$



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



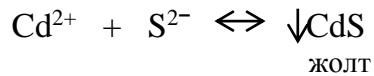
7. Калиум јодид во вишок ги редуцира  $\text{Cu}^{2+}$  јоните со издвојување на нерастворен талог од бакар (I) јодид и елементарен јод



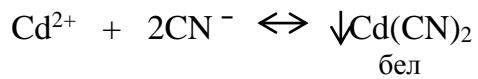
8. Купрон ( $\alpha$ -бензоиноксим) додаден во амонијачен раствор на  $\text{Cu}^{2+}$  јони се добива зелен талог

## Реакции по воден пат за Cd<sup>2+</sup> јони

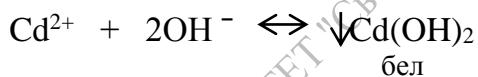
1. Сулфиден јон (од растворливи супсиди или CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>) во кисел раствор при  $c$  (HCl) = 0,3 M (до 0,2 M, pH = 0,7) таложи жолт кадмиум супвид (CdS)



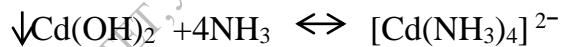
2. Калиум цијанид додаван полека таложи бел кадмиум цијанид лесно растворлив во вишок од реагенсот



2. Алкални хидроксиди таложат бел волуминозен кадмиум хидроксид



4. Разреден раствор на NH<sub>3</sub> таложи со Cd<sup>2+</sup> јони бел талог од кадмиум хидроксид ( $\downarrow\text{Cd}(\text{OH})_2$ ), растворлив во вишок на реагенсот



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

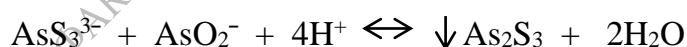
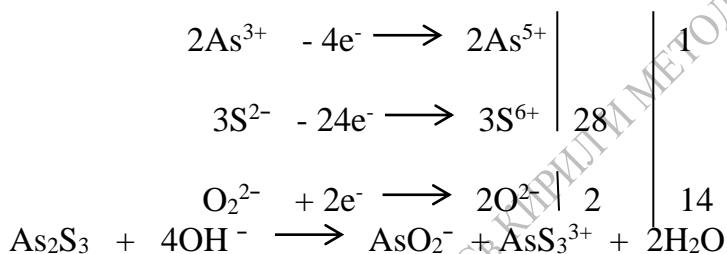
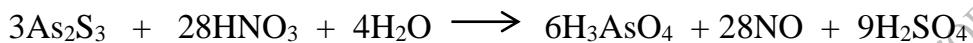
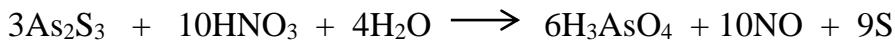
II<sup>a</sup> Аналитичка група

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

ФАРМАЦЕВТСКИ ФАКУЛТЕТ, УНИВЕРЗИТЕТ "Св. КИРИЛ И МЕТОДИЈ"

## Реакции по воден пат за $\text{As}^{3+}$ јони

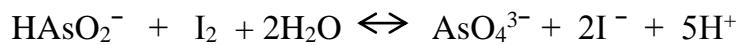
1. Сулфидниот јон (од растворливи сулфиди или од тиоацетамид) во кисела средина при  $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ M}$ , таложи жолт талог од  $\text{As}_2\text{S}_3$



2. Алкални и амониум сулфиди ( $\text{K}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  а исто така и со  $\text{KOH} + \text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) не таложат  $\text{As}_2\text{S}_3$  туку се наградува тиосол

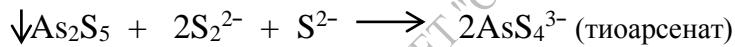
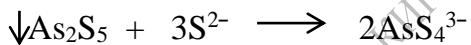
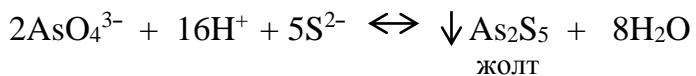
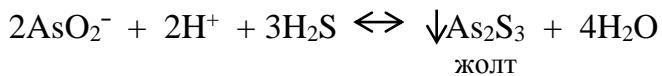
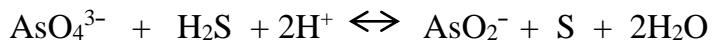


3. Раствор од јод се редуцира од тровалентниот арсен до јодиден јон

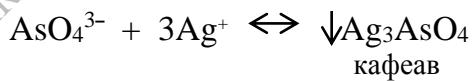


## Реакции по воден пат за $\text{As}^{5+}$ јони

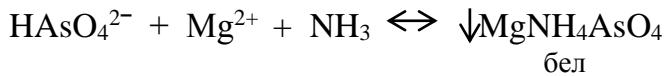
1. Сулфидните јони во кисела средина при  $c(\text{HCl}) = 0,6 \text{ M}$ , на топло таложат жолт  $\text{As}_2\text{S}_3$



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



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



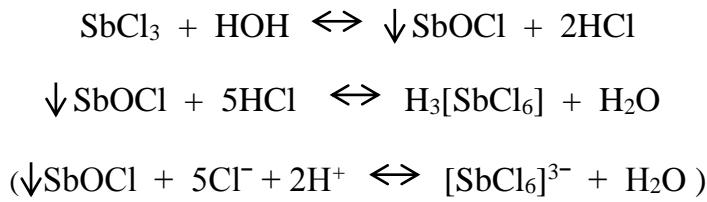
4. Раствор од амониум молибдат –  $((\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4)$  со концентрирана азотна киселина, со арсенатниот јон  $\text{AsO}_4^{3-}$ , таложи жолт кристален талог од амониум сол на арсено молибденска киселина  $\text{H}_3\text{As}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$



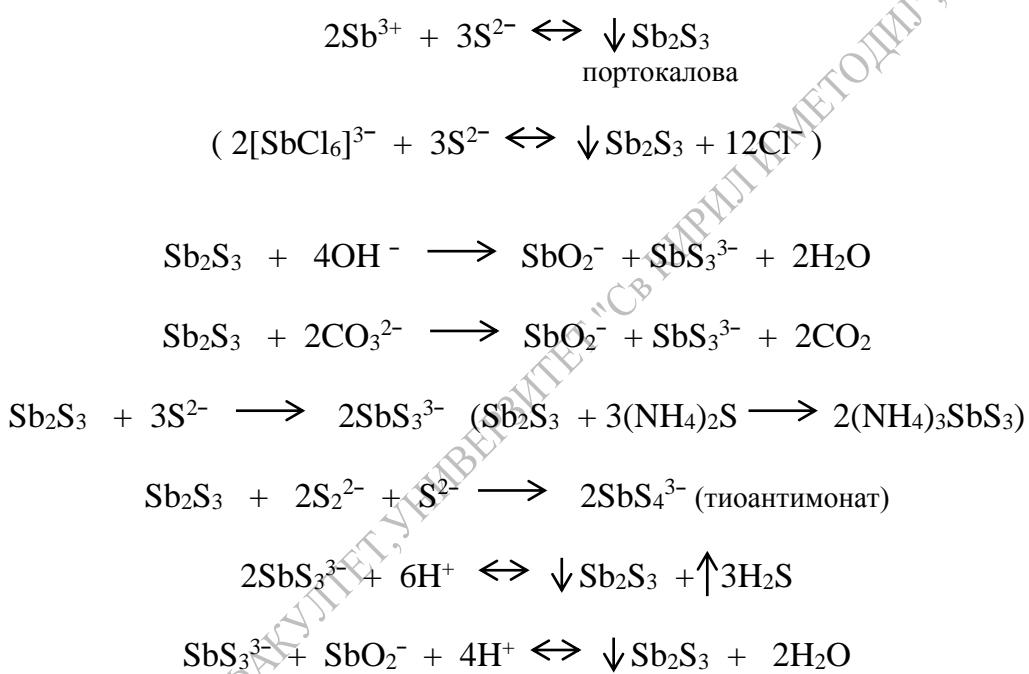
или



## Реакции по воден пат на $\text{Sb}^{3+}$ јони



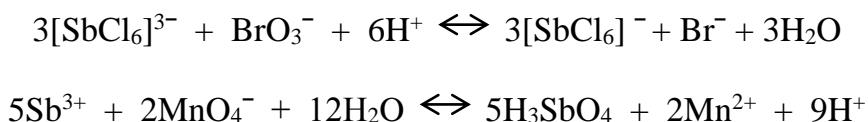
1. Сулфидниот јон добиен од тиоацетамид и други растворливи сулфиди при  $c(\text{HCl}) = 0,3 \text{ M}$  (рН = 0,5) таложат пахуљичест талог од  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  со портокалова боја



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

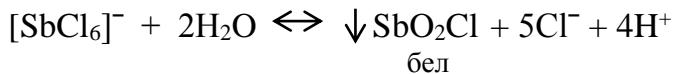


3. Оксидациони средства како  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$  и други го оксидираат  $\text{Sb}^{3+}$  во  $\text{Sb}^{5+}$ . Ако реакцијата се изведува во  $\text{HCl}$  средина се добива  $[\text{SbCl}_6]^-$ , а во  $\text{H}_2\text{SO}_4$  средина се добива  $\text{H}_3\text{SbO}_4$

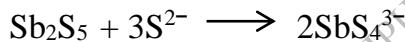
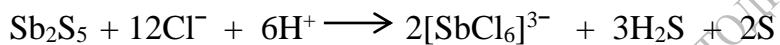
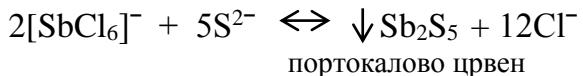


## Реакции по воден пат за Sb<sup>5+</sup> јони

1. Кога раствор кој содржи антимон (V) се разредува со вода (протолиза), се таложи бел талог од SbO<sub>2</sub>Cl



2. Сулфидниот јон добиен од тиоацетамид при pH=0,5 и други растворливи сулфиди таложат пахуљичест талог од Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> со портокалово црвена боја



3. Алкални хидроксиди и карбонати, амонијак и амониум карбонат даваат со [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> бел талог од мета антимонова киселина



4. Цинк, алуминиум, железо, калај во солено кисел раствор издвижуваат елементарен антимон како црн талог



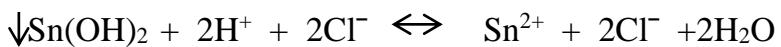
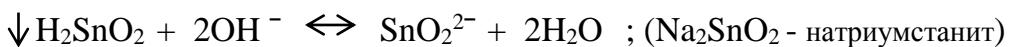
5. Калиум јодид го редуцира антимон (V) во антимон (III) со издвојување на јод (разлика од антимон (III))



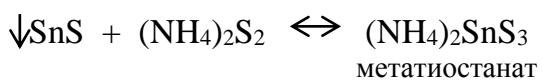
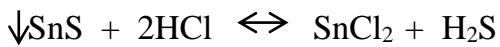
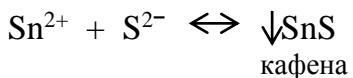
## Реакции по воден пат за Sn<sup>2+</sup> јони

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

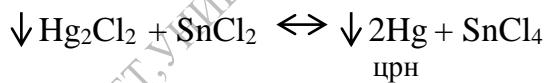




4. Сулфиден јон во кисела средина со  $\text{Sn}^{2+}$  јони таложи кафеав талог од  $\text{SnS}$

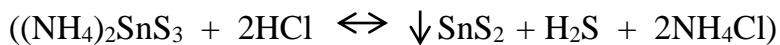
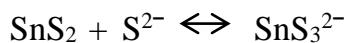
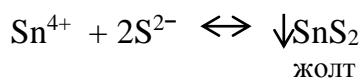


3. Жива (II) хлорид со  $\text{Sn}^{2+}$  јони гради бел талог од  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Доколку  $\text{Sn}^{2+}$  јоните се во вишок, тогаш реакцијата оди до издвојување на елементарна жива



### Реакции по воден пат за $\text{Sn}^{4+}$ јони

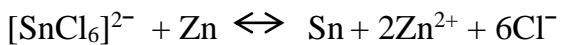
1. Сулфидниот јон во присуство на  $\text{HCl}$ , таложи жолт талог од калај (IV) сулфид



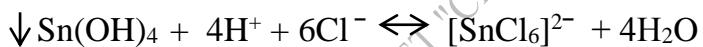
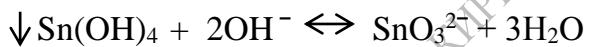
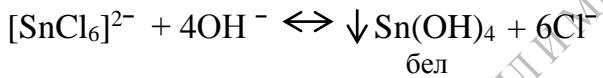
2. Елементарно железо (струготини или мало клинче), во кисела средина го редуцира калај (IV) во калај (II)



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



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



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

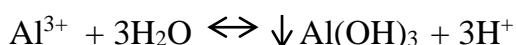
II <sup>b</sup> Аналитичка група					
реагент	As <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Sb <sup>5+</sup>	Sn <sup>2+</sup>
S <sup>2-</sup>	↓As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (жолт) се растворва во KOH + CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> и (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		↓Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (портокалов) се растворва во KOH + CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> и HCl (1:1). Не се растворва во (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	↓Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (портокалов) се растворва во KOH + CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> и HCl (1:1). Не се растворва во (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	↓SnS (кафеав) не се растворва во KOH + CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> и HCl (1:1). Не се растворва во (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
NaOH KOH NH <sub>3</sub>	-	-	↓Sb(OH) <sub>3</sub> (бел) се растворва во бази и HCl	↓Sb(OH) <sub>5</sub> (бел) се растворва во бази и HCl	↓Sn(OH) <sub>2</sub> (бел) се растворва во бази и HCl
MgCl <sub>2</sub> + NH <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> Cl	-	-	↓MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> (бел) растворлив во HCl	↓Sb(OH) <sub>3</sub> (бел) се растворва во HCl	↓Sn(OH) <sub>2</sub> се растворва во HCl
AgNO <sub>3</sub>	↓Ag <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> (жолт) се растворва во NH <sub>3</sub> и HNO <sub>3</sub>		↓Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (чоколадна боја) се растворва во NH <sub>3</sub> и HNO <sub>3</sub>	-	↓Ag (прн)
Амониум молибдат	-		жолт талог	бел талог	бел талог

## ТРЕТА АНАЛИТИЧКА ГРУПА

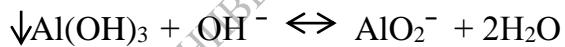
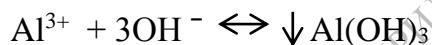
Во третата аналитичка група спаѓаат катјоните  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  кои што во реакција со групниот реагенс, амонијак, во присуство на амониум хлорид ( $\text{pH}=9$ ), таложат во форма на хидроксиди.

### Реакции по воден (мокар) пат за $\text{Al}^{3+}$ јони

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

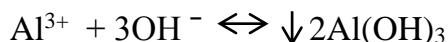


2. Алкални хидроксиди,  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ , кога се додаваат капка по капка во раствор кој содржи  $\text{Al}^{3+}$ , таложи бел пифтиест талог од  $\text{Al}(\text{OH})_3$

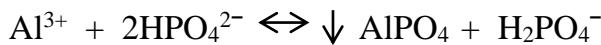


3. Воден раствор на амонијак, од раствори кои содржат  $\text{Al}^{3+}$ , таложи бел пифтиест талог од  $\text{Al}(\text{OH})_3$

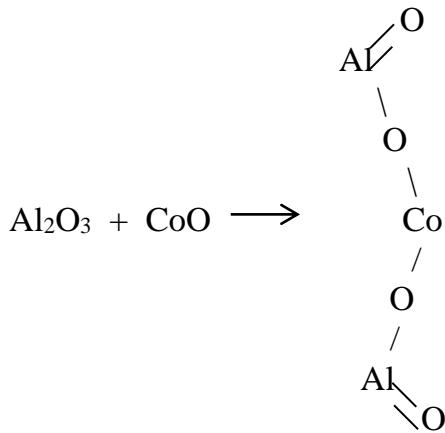
4. Со соли од слаби киселини и јаки бази (слаби бази) ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ),  $\text{Al}^{3+}$  таложи во форма на алуминиум хидроксид, поради хидролиза



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



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



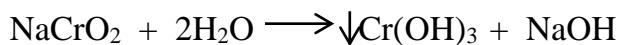
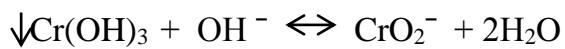
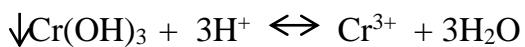
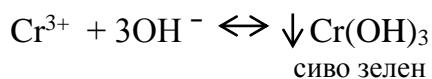
7. Морин (20% алкохолен раствор на  $\text{C}_{15}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) дава жолто - зелен раствор кој флуоресцира

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

9. Ализарин S (Натриумова сол на ализаринсулфонска кислеина) дава црвено обоеен комплекс во амонијачна или слабо кисела средина ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

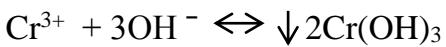
### Реакции по воден (мокар) пат за $\text{Cr}^{3+}$ јони

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



2. Со воден раствор на амонијак и соли на слаби киселини ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ), таложи  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Таложењето е потполно во присуство на пуфер ( $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) при  $\text{pH}=8-10$

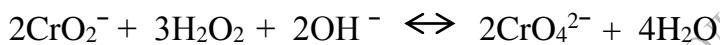
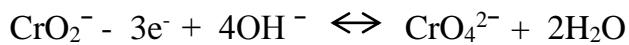




3. Си натриум хидрогенфосфат ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) гради зеленкаст талог од  $\text{CrPO}_4$



4. Јаки оксиданси како  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , и други, во алкална средина го оксидираат  $\text{Cr}^{3+}$  во хроматни јони



Појаки оксидациони средства како што се  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , можат да го оксидираат  $\text{Cr}^{3+}$  во  $\text{Cr}^{6+}$  во неутрална или слабо кисела средина

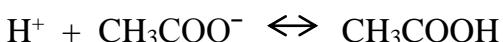
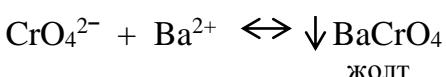


Оксидацијата на  $\text{Cr}^{3+}$  во  $\text{Cr}^{6+}$  може да се изведе и по сув пат при топење со  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$  или смеса од  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KNO}_3$



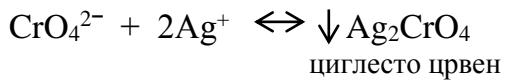
### Реакции по воден пат на $\text{CrO}_4^{2-}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ јони

1. Бариум хлоридот таложи жолт талог од бариум хромат

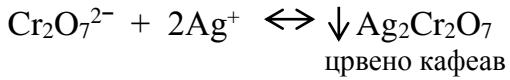


2. Оловниот јон ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) делува исто како и бариумовиот јон при што се добива жолт талог од  $\text{PbCrO}_4$

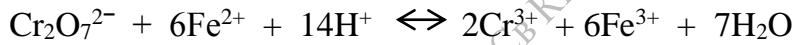
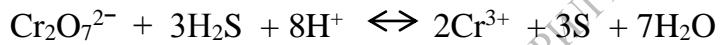
3. Сребро јонот ( $\text{AgNO}_3$ ) со хроматните јони дава циглесто црвен талог



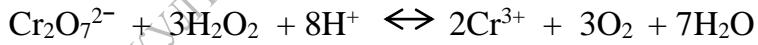
а со дихроматен јон се добива црвено кафеав талог од  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



4. Редуктори ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , метанол, етанол и други) го редуцираат во кисела средина дихроматниот јон до  $\text{Cr}^{3+}$  јон



5. Водородниот пероксид во кисела средина ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) на топло исто така го редуцира  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  јон до  $\text{Cr}^{3+}$  јон



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

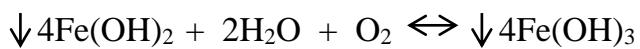
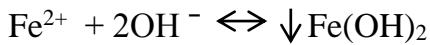


6. Дифенилкарбазидот додаден во кисел раствор на  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  јони се бои виолетово

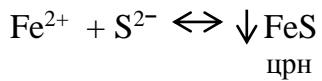
7. Бензидин (оцетнокисел раствор) ги редуцира хроматните и дихриматните јони при што самиот се оксидира доベンзидиново сино

## Реакции по воден пат за $\text{Fe}^{2+}$ јони

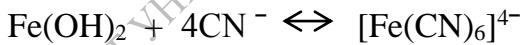
1. Алкални хидроксиди во одсуство на воздух таложат бел талог од  $\text{Fe(OH)}_2$  кој на воздух брзо ја менува бојата во зелен, темнозелен а на крајот црвено кафеав која промена се должи на постепено оксидирање на  $\text{Fe(OH)}_2$  во  $\text{Fe(OH)}_3$



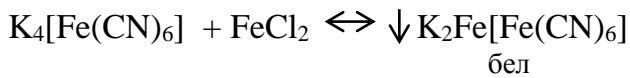
2. Со  $\text{S}^{2-}$  јони ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  или  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) во амонијачна средина ( $\text{pH} > 7$ )  $\text{Fe}^{2+}$  јоните даваат црн талог од  $\text{FeS}$



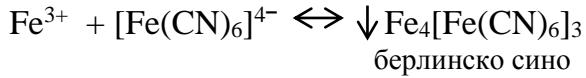
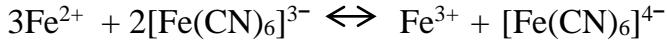
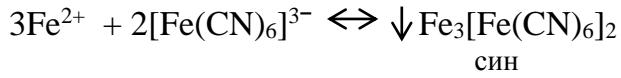
3. Калиум цијанид, додаван постапно (капка по капка) таложи црвено кафеав талог од  $\text{Fe(CN)}_2$  кој се растворва во вишок од  $\text{KCN}$  со жолта боја на растворот



4. Калиум хексацијано ферат (II) со  $\text{Fe}^{2+}$  во апсолутно одсуство на воздух таложи бел талог од  $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe(CN)}_6]$



5. Калиум хексацијаноферат (III),  $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$  со  $\text{Fe}^{2+}$  дава син талог од железо (II) хексацијано ферат (III) – Turnbull – ово сино



6. Оксиданси ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ , хромати и дихромати) го оксидираат  $\text{Fe}^{2+}$  јонот во  $\text{Fe}^{3+}$

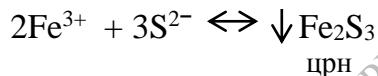
7. 2-2 – Дипиридил ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) со  $\text{Fe}^{2+}$  јони дава во кисела средина комплексно соединение со црвена боја

### Реакции по воден пат за $\text{Fe}^{3+}$ јони

1.  $\text{Fe}^{3+}$  јоните во воден раствор протолизираат (хидролиза)



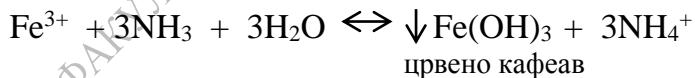
2. Со  $\text{S}^{2-}$  јони ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  или  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) во амонијачна средина ( $\text{pH} > 7$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  јоните даваат црн талог од  $\text{Fe}_2\text{S}_3$



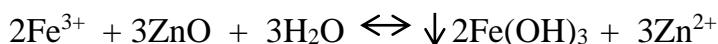
3. Алкални хидроксиди ( $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ ) со  $\text{Fe}^{3+}$  јоните таложат црвено кафеав талог од  $\text{Fe(OH)}_3$



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



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



6. Натриум ацетат  $\text{CH}_3\text{COONa}$  со  $\text{Fe}^{3+}$  на ладно образува комплексно соединение со црвена боја



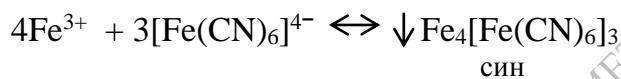
7. Со калиум или амониум тиоцијанат ( $\text{NH}_4\text{SCN}$  или  $\text{KSCN}$ )  $\text{Fe}^{3+}$  јоните образуваат растворливи комплексни соединенија со силно црвена боја



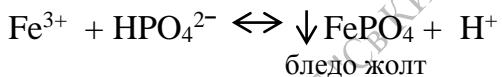
и со вишок од реагенсот се добива



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



9. Натриумхидроген фосфат ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), со  $\text{Fe}^{3+}$ , јони таложи бледо жолт талог од железо (III) фосфат



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



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

ФАРМАЦЕВТСКИ ФАКУТЕТ И УЧИЛНИЦИ "БИОХИМИЈА И МЕТОДИ", СКОЈДЕ

III аналитичка група

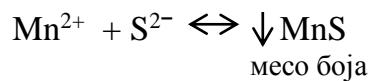
реагенс	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$	$\downarrow \text{Al(OH)}_3$ (бел) растворлив во бази и киселини	$\downarrow \text{Fe(OH)}_2$ (бел) непостојан $(+\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe(OH)}_3)$ $(+\text{NH}_4\text{Cl}$ не се добива талог)	$\downarrow \text{Fe(OH)}_3$ (црвено кафеав) растворлив во јаки киселини	$\downarrow \text{Cr(OH)}_3$ (сиво зелен) растворлив во бази и киселини
NaOH KOH	$\downarrow \text{Al(OH)}_3$ (бел) растворлив во бази и киселини	$\downarrow \text{Fe(OH)}_2$ (бел) непостојан	$\downarrow \text{Fe(OH)}_3$ (црвено кафеав) растворлив во јаки киселини	$\downarrow \text{Cr(OH)}_3$ (сиво зелен) растворлив во бази и киселини
$\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ $\text{pH}>7$	$\downarrow \text{Al(OH)}_3$ растворлив во бази и киселини	$\downarrow \text{FeS}$ (црн) растворлив во $\text{HCl}$	$\downarrow \text{Fe}_2\text{S}_3$ (црн) растворлив во $\text{HCl}$	$\downarrow \text{Cr(OH)}_3$ (сиво зелен) растворлив во бази и киселини
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$	-	$\downarrow \text{Fe(OH)}_2$	$\downarrow \text{Fe(OH)}_3$	$\text{Na}_2\text{CrO}_4$ (п-п)
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\downarrow \text{AlPO}_4$ (бел) растворлив во бази и киселини	-	$\downarrow \text{FePO}_4$ (бледо жолт) растворлив во киселини	$\downarrow \text{CrPO}_4$ (зелен) растворлив во бази и киселини
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-	$\downarrow \text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (бел) во одсуство на $\text{O}_2$	$\downarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (син)	-
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-	$\downarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (син)	-	-
KSCN	-	-	$\downarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ (црвен)	-

## ЧЕТВРТА АНАЛИТИЧКА ГРУПА

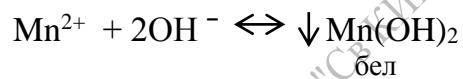
Во четвртата аналитичка група на катјони спаѓаат  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Овие катјони со групниот реагенс тиоацетамид ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ), во присуство на амонијак, таложат како сулфиди.

### Реакции по воден пат за $\text{Mn}^{2+}$ јони

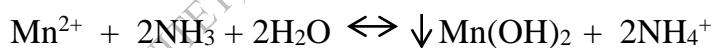
1. Со  $\text{S}^{2-}$  јони ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  или  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ) во амонијачна средина со  $\text{Mn}^{2+}$  јони даваат талог  $\text{MnS}$  со месо боја (розовожолта боја)



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



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



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

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



6. Олово (IV) оксид во присуство на концентрирана  $\text{HNO}_3$ , при загревање го оскидира  $\text{Mn}^{2+}$  јонот до  $\text{MnO}_4^-$  јонот (перманганатен јон). Растворот се бои виолетов.



7. Перманганатниот ( $\text{MnO}_4^-$ ) јон е јак оксиданс - во кисела средина



а во неутрална и алкална средина



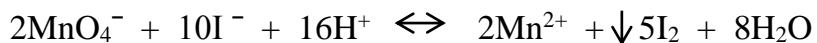
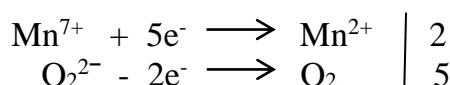
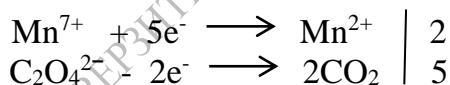
Во присуство на хлориди се одвива реакцијата



Ако на растворот кој содржи  $\text{MnO}_4^-$  јони, му додадеме железо (II) соли, во присуство на сулфурна киселина, бојата ќе се изгуби

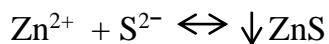


Перманганатот може да се обезбои со оксалатен јон,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{I}^-$  јони, во присуство на сулфурна киселина

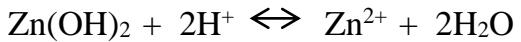
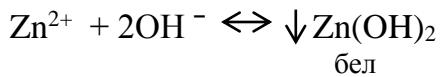


### Реакции по воден пат за $\text{Zn}^{2+}$ јони

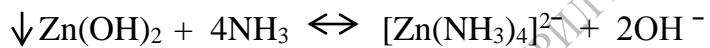
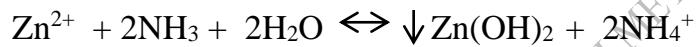
1. Сулфиден јон ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ) во амонијачна средина ( $\text{pH} > 7$ ) со  $\text{Zn}^{2+}$  јонот таложи цинк (II) сулфид со бела боја



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



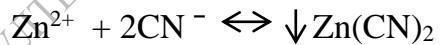
3. Амонијакот постепено додаван исто така таложи бел талог од  $Zn(OH)_2$



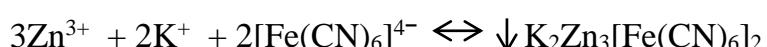
5. Натриум хидрогенфосфат таложи бел талог од  $Zn_3(PO_4)_2$



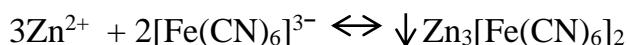
6. Со KSCN дава бел талог



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



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



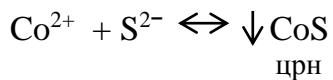
9. Реакција со дитизон, цинк дава внатрешно црвена комплексна сол со црвена боја.

## Реакција по сув пат

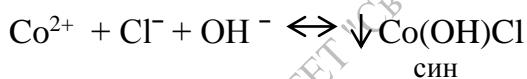


## Реакции по воден пат за $\text{Co}^{2+}$ јони

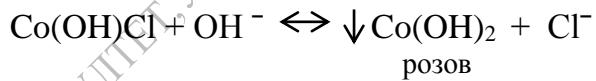
1. Сулфидни јони ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ) во амонијачна средина ( $\text{pH} > 7$ ) со  $\text{Co}^{2+}$  јони таложат кобалт (II) сулфид со црна боја растворлив во царска вода и во смеса од  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$



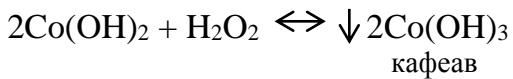
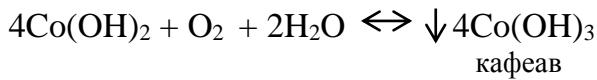
2. Алкалните хидроксиди со  $\text{Co}^{2+}$  при постепено додавање таложат син талог од базична сол



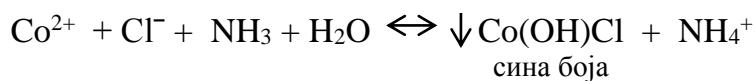
Со вишок на хидроксиди, особено при загревање се преведува во кобалт (II) хидроксид, розов талог



При стоење на воздух, побрзо во присуство на оксиданси ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), кобалт (II) хидроксид се преведува во кобал (III) хидроксид поради што талогот станува кафеав



3. Амонијакот,  $\text{NH}_3$  со  $\text{Co}^{2+}$  таложи сина базна сол, која се растворува во вишок од реагенсот, градејќи комплекс со жолто кафеава боја





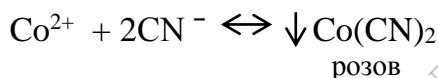
4. Алкални карбонати од раствори кои содржат  $\text{Co}^{2+}$  јони таложат црвенкаста базна сол со различен состав.

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

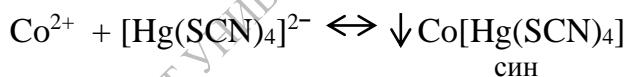
6. Со амониум тицијанат или калиум тиоцијанат ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KSCN}$ ), кобалтовите јони формираат комплекс со сина боја



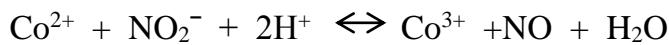
7. Калиум цијанид при постапно додавање гради талог со розова боја од  $\text{Co}(\text{CN})_2$ , растворлив во вишок од реагентот



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

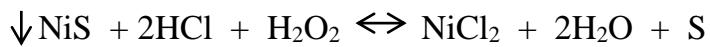
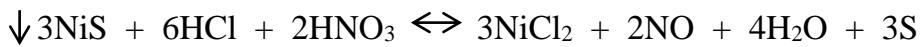
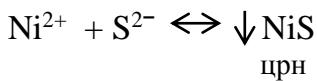


9. Калиум нитрит,  $\text{KNO}_2$  во присуство на  $\text{CH}_3\text{COOH}$  со кобалт (II) солите таложи жолт кристален талог од комплексна сол,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  (калиум хексанитрокобалтат (III))

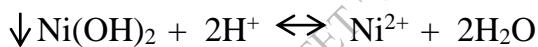
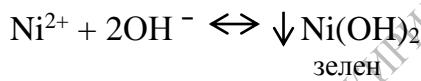


## Реакции по воден пат за $\text{Ni}^{2+}$ јони

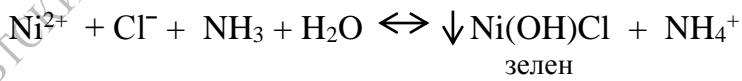
1. Сулфидни јони ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ) во амонијачна средина ( $\text{pH} > 7$ ) со  $\text{Ni}^{2+}$  јони таложат никел (II) сулфид со црна боја растворлив во царска вода и во смеса од  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$



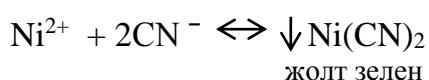
2. Алкалните хидроксиди,  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  со  $\text{Ni}^{2+}$  јони таложат зелен талог од никел (II) хидроксид кој не се растворува во вишок на реагенсот



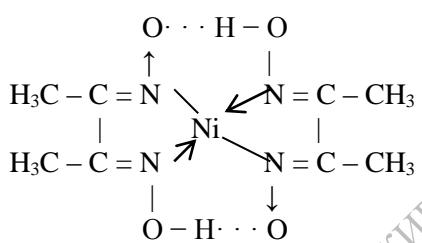
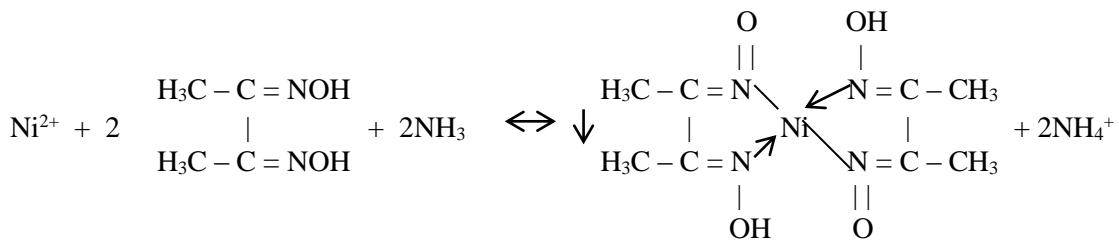
3. Амонијакот постепено додаван, таложи најпрво зелен талог од базна сол  $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$ , која потоа се растворува во вишок од амонијак формирајќи комплексна сол со сина боја



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



5. Диметилглиоксим (алкохолен раствор, реагент на Чугаев), со  $\text{Ni}^{2+}$  јоните во средина од амонијак таложи карактеристично црвен талог од комплексна сол.



ФАРМАЦЕВТСКИ ФАКУЛТЕТ, УНИВЕРЗИТЕТ "СВ КИРИЛИ МЕТОДИЈ", СКОПЈЕ

IV Аналитичка група

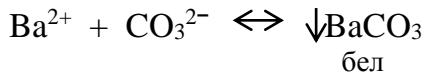
реагенс	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> pH > 7	↓MnS (месо боја) растворлив во HCl	↓ZnS (бел) растворлив во HCl	↓CoS (црн) не се растворва во HCl, растворлив во царска вода	↓NiS (црн) не се растворва во HCl, растворлив во царска вода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

## ПЕТТА АНАЛИТИЧКА ГРУПА

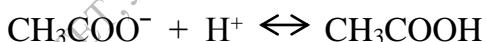
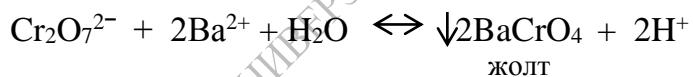
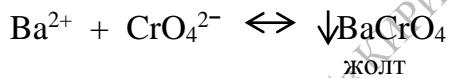
Во петтата аналитичка група спаѓаат катјоните  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  кои што во амонијачна средина со групниот реагенс амониум карбонат таложат карбонати кои се тешко растворливи.

### Реакции по воден пат за $\text{Ba}^{2+}$ јони

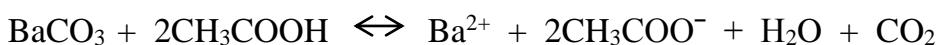
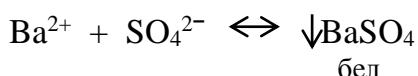
1. Амониум карбонат, реагенс за V аналитичка група а исто така и алкални карбонати таложат со  $\text{Ba}^{2+}$  јони бел кристален талог



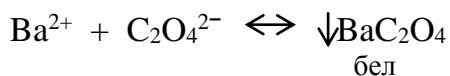
2. Калиум хромат таложи жолт кристален бариум хромат, растворлив во разредена  $\text{HCl}$  и резредена  $\text{HNO}_3$



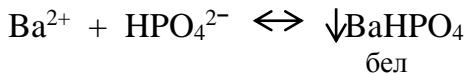
3. Сулфурната киселина и растворливите сулфати со  $\text{Ba}^{2+}$  таложат бел кристален талог



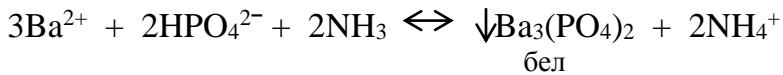
4. Амониум оксалат,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и други растворливи оксалати таложат бел кристален талог од бариум оксалат



5. Натриум хидроген фосфат,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  таложи бел талог од бариум хидроген фосфат



Во присуство на амонијак се добива бел талог од бариум фосфат

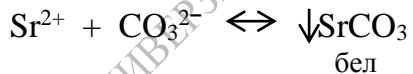


### Реакција по сув пат

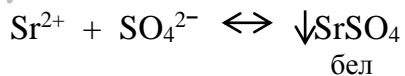
6. Испарливите соли на бариум како што се  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  го бојат безбојниот пламен жолто – зелено.

### Реакции по воден пат за $\text{Sr}^{2+}$ јони

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

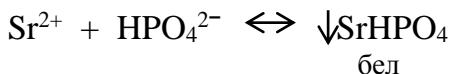


2. Сулфурната киселина и растворливите сулфати таложат бел кристален  $\text{SrSO}_4$

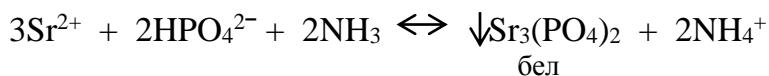


3. Со гуцна вода (заситен раствор од гипс,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), стронциумот таложи исто така бел талог од  $\text{SrSO}_4$ .

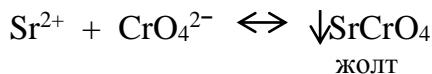
4. Натриум хидрогенфосфат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , дава со стронциумот бел талог од стронциум хидрогенфосфат



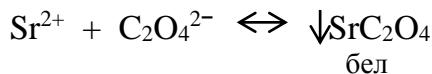
Во присуство на амонијак се добива бел талог од стронциум фосфат



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



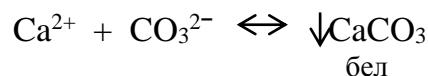
6. Амониум оксалат,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  таложи со стронциумот бел талог од  $\text{SrC}_2\text{O}_4$



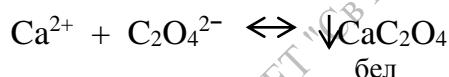
7. Испарливите соли на стронциумот го бојат безбојниот пламен до кармин црвена боја.

### Реакции по воден пат за $\text{Ca}^{2+}$ јони

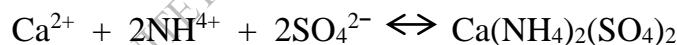
1. Амониум карбонат со  $\text{Ca}^{2+}$  јони дава бел талог



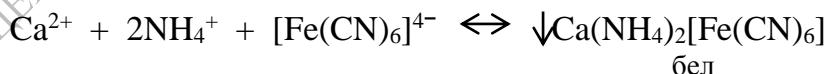
2. Амониум оксалат,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  со калциум таложи бел талог од  $\text{CaC}_2\text{O}_4$



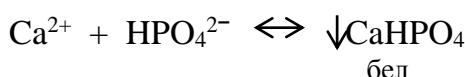
3. Растворливите сулфати не таложат калциум сулфат од разредени раствори на калциумови јони (разлика од бариум и стронциум) поради тоа  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , служи како реагент за одделување на стронциум од калциум. Калциумот со  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  гради двојна сол



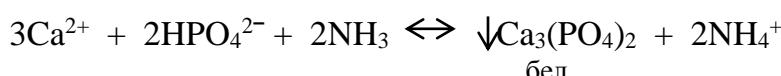
4. Калиум хексацијаноферат (II),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , со калциум таложи бел кристален талог од калциум амониум хексацијаноферат (II) при  $\text{pH}=9$ , односно во присуство на пуферски раствор ( $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )



5. Натриум хидроген фосфат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , таложи бел талог од калциум хидроген фосфат



Во присуство на амонијак се добива бел талог од стронциум фосфат



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

V Аналитичка група

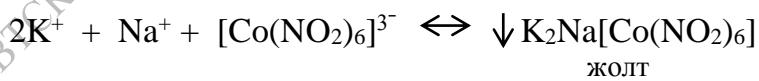
реагенс	Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
NH <sub>4</sub> Cl + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	↓BaCO <sub>3</sub> (бел)	↓SrCO <sub>3</sub> (бел)	↓CaCO <sub>3</sub> (бел)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> заситен раствор	↓BaSO <sub>4</sub> (бел) – центрифугирање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

## ШЕСТА АНАЛИТИЧКА ГРУПА

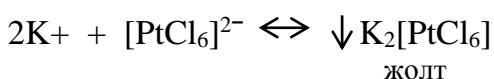
Во шестата аналитичка група на катјони спаѓаат K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, за кои што нема групен реагенс.

### Реакции по воден пат за K<sup>+</sup> јони

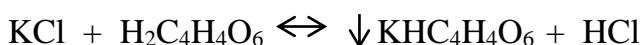
1. Натриум хексанитрокобалтат (III), Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] со раствори кои содржат калиумови јони таложи жолт талог



2. Хексахлороплатинатот (IV) водородна киселина, H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], со концентрирани раствори на калиумови соли таложи жолт кристален талог од калиум хексахлороплатинат (IV)

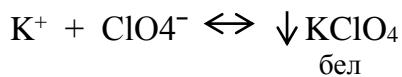


3. Винската киселина H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> во неутрална средина таложи бел кристален талог од калиум хидроген тартарат



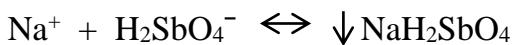


4. Перхлорна киселина  $\text{HClO}_4$  со  $\text{K}^+$  јони таложи бел талог од калиум перхлорат

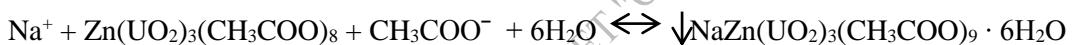


### Реакции по воден пат за $\text{Na}^+$ јони

1. Калиум дихидроген антимонат,  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$ , од немногу разредени раствори на натриумови јони таложи бел кристален талог од натриум дихидроген антимонат. Средината мора да биде неутрална или слабо алкална при изведувањето на реакцијата

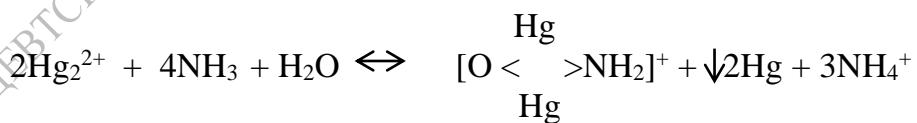


2. Цинк уранил ацетат со јони од натриумот таложат жолтенников кристален талог во форма на октаедри или тетраедри кои претставуваат натриум цинк уранил ацетат

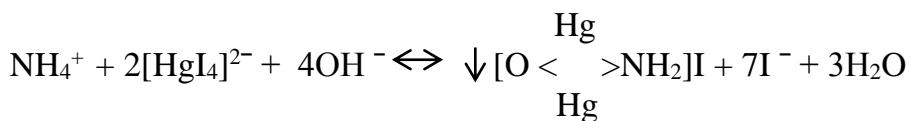


### Реакции по воден пат за $\text{NH}_4^+$ јони

1. Алкалните хидроксиди  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  издвојуваат амонијак од амонијачните соли со загревање

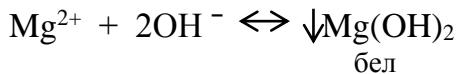


2. Nessler – овиот реагент кој претставува раствор од  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  во  $\text{KOH}$  со раствори кои содржат амониум јони дава карактеристичен црвено – кафеав талог, кога концентрацијата на амонијакот е голема и жолто – кафеав талог или обојување кога концентрацијата е мала



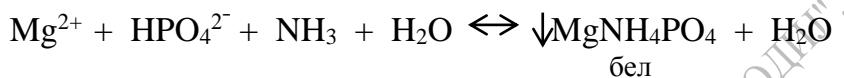
## Реакции по воден пат за $Mg^{2+}$ јони

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



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

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



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



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

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

## Реакции за $Li^+$ јони

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

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

### VI Аналитичка група

реагенс	$K^+$	$Na^+$	$NH_4^+$	$Mg^{2+}$	$Li^+$
NaOH	-	-	$\uparrow NH_3 +$ Nessler – ов реагенс	$\downarrow Mg(OH)_2$	-
пламен обојување	виолетова боја	жолта боја	жолта боја	-	кармин црвена
$NH_3 +$ $Na_2HPO_4$	-	-	-	$\downarrow MgNH_4PO_4$ бел карактеристичен талог	$\downarrow Li_3PO_4$ бел

## АНАЛИЗА НА АНЈОНИ

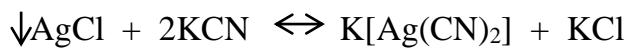
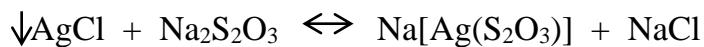
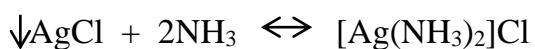
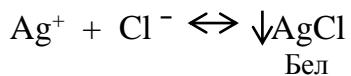
Бунзенова поделба на анјони

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

## ПРВА ГРУПА НА АНЈОНИ

### Карakterистични реакции на хлориден јон (Cl<sup>-</sup>)

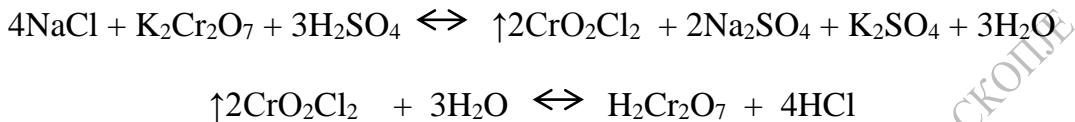
- Сребро нитратот со хлороводородна киселина или растворливи раствори на хлориди дава бел талог од сребро хлорид, кој при стоење на светлина добиа виолетова боја.



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



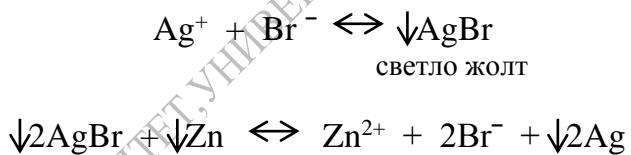
3. Калиум дихромат и концентрирана сулфурна киселина со суви хлориди при загревање, даваат хлорид на хроматна киселина кој се појавува како мрко црвени пареи (хромил хлорид)



4. Оксидациони средства во присуство на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ја оксидираат концентрираната  $\text{HCl}$  во хлор и вода

### Карakterистични реакции на бромиден јон ( $\text{Br}^-$ )

1. Сребро нитратот со раствор кој содржи бромиди дава светло жолт талог од сребро бромид ( $\text{AgBr}$ )



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

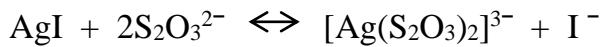
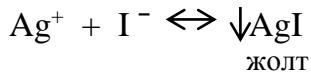


Оваа реакција се одвива во присуство на сулфурна киселина. Издвоениот бром го бои растворот со жолта или кафена боја, во зависност од концентрацијата на одделениот бром. Бромот се екстрагира во органски растворувач ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$  или некој друг). Ова е реакција за идентификација на бромиди која се изведува на следниот начин:

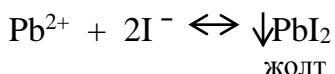
На 1 ml од испитуваниот раствор се додава 5 – 6 капки разредена  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 – 6 капки  $\text{CHCl}_3$  или некој друг растворувач, а потоа се додава 5 – 6 капки хлорна вода (хлорна вода претставува раствор на гасовит хлор и вода). Епруветата се промешува енергично при што хлороформскиот раствор ќе се обога со жолта или кафена боја од издвоениот бром.

## Карактеристични реакции на јодиден јон ( $I^-$ )

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



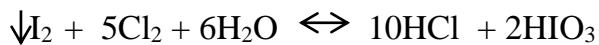
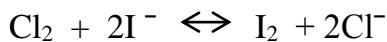
2. Олово (II) катјонот со раствор кој содржи јодиден анјон, таложи жолт талог од  $PbI_2$



3. Концентрирана сулфурна киселина ги разложува сите јодиди на топло. При тоа ослободениот јодоводород реагира со сулфурната киселина и ја редуцира до сулфур (IV) оксид ( $SO_2$ ), а самиот се оксидира до елементарен јон



4. Поради понискиот стандарден потенцијал на системот  $I_2/2I^- (E = +0,54 V)$ , од овој на системот  $Cl_2/2Cl^- (E = +1,36 V)$ , хлорната вода го оксидира јодидниот јон до елементарен јод, а вишок од реагенсот до безбојна јодна киселина



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

Реакцијата се изведува на следниот начин:

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

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



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



### Докажување на хлориди покрај бромиди и јодиди

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

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

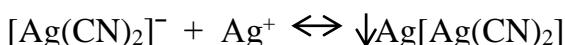
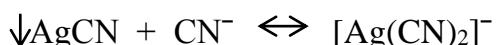
### Карактеристични реакции за цијаниден јон ( $\text{CN}^-$ )

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

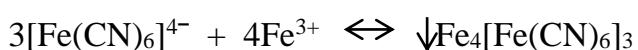
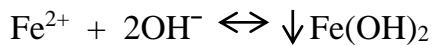
2. Концентрирана сулфирана киселина ги разложува нерастворените цијаниди и цијанидните комплекси



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



4. Добивање на берлинско плаво.

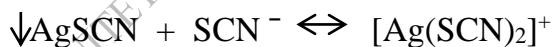
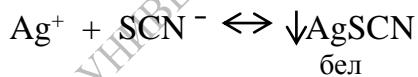


5. Преведување на  $\text{CN}^-$  во  $\text{SCN}^-$

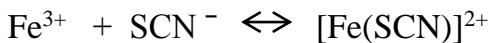


### Карakterистични реакции за тиоцијанатен јон ( $\text{SCN}^-$ )

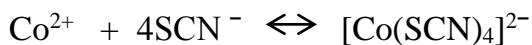
1. Сребро нитратот со тиоцијанатни јони дава бел талог од  $\text{AgSCN}$



2. Железо (III) јоните со  $\text{SCN}^-$  јоните даваат раствор со црвена боја



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



4. Оксиданси и редуктори дејствуваат на  $\text{SCN}^-$  јони при што истите се разоруваат

а) Азотна киселина



б) Метали ( $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ) во кисела средина ги разоруваат  $\text{SCN}^-$  јоните



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

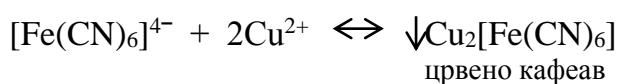
1. Железо (III) јони градат во неутрални или қисели раствори талог познат како берлинско плаво



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

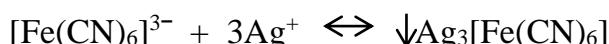


3. Бакар (II) јони, при  $\text{pH} < 7$ , со  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  гради црвено кафеав талог



### Карakterистични реакции на хексацијаноферат (III)( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ )

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



2. Железо (II) јони даваат Турнбулово плаво.

3. Железо (III) јони не даваат талог.

## ВТОРА ГРУПА НА АНЈОНИ

### Карактеристични реакции на ацетатниот јон ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

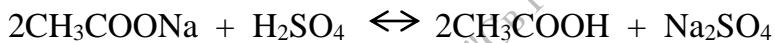
1. Ако на растворот кој содржи ацетати се додаде разредена сулфурна киселина ќе се осети мириз на оцетна киселина



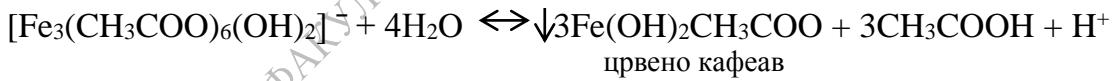
2. Ако цврст ацетат се проприе со четири пати поголемо количство од  $\text{KHSO}_4$ , во порцелански аван, ќе се ослободи исто така оцетна киселина, што се познава по ослободениот мириз



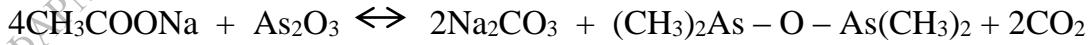
3. Концентрирана сулфурна киселина и етанол при загревање ја претвораат оцетната киселина во етил естер на оцетна киселина со пријатен мириз на овошје.



4. Железо (III) хлорид,  $\text{FeCl}_3$ , со ацетатите гради црвено – кафеав комплекс

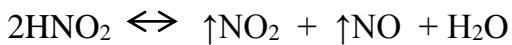


5. Арсен (III) оксид, загреван со сув и цврст алкален ацетат дава многу отровен гас, какодил оксид со мириз на лук

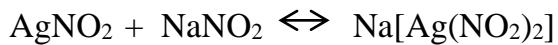
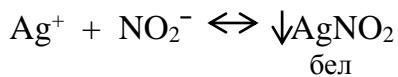


### Карактеристични реакции на нитритниот јон ( $\text{NO}_2^-$ )

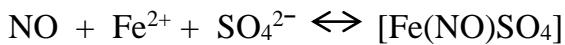
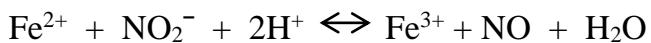
1. При закиселување, нитритите се распаѓаат со одделување на кафеав гас од  $\text{NO}_2$



2. Сребро нитратот со  $\text{NO}_2^-$  јони гради бел кристален талог од сребро нитрит



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



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



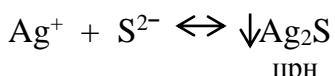
5. Дифениламин со  $\text{NO}_2^-$  јони во присуство на концентрирана  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дава сино обвојување.

6. Смеса од Сулфанилова киселина ( $\text{H}[\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$ ) и  $\alpha$  – нафтиламин ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ ) со  $\text{NO}_2^-$  јони даваат црвена боја на растворот

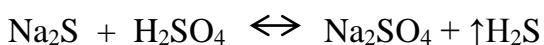
7. Реакција со антипирин ( $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{HON}_2(\text{CH}_3)_2$ )

## Карakterистични реакции на сулфиден јон ( $\text{S}^{2-}$ )

1. Сребро нитрат со сулфиден јон таложи црн талог пд  $\text{Ag}_2\text{S}$



2. Разредена сулфурна киселина и концентрирана хлороводородна киселина ги разложуваат сулфидите со ослободување на  $\text{H}_2\text{S}$  гас



3. Реакција на сулфидниот јон со натриум нитропрусиd  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ , во алкална средина се добива карактеристично црвено виолетово обојување од формираниот комплекс,  $\text{Na}_4^+[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$

4. Кадмиум катјон во слабо кисела и неутрална средина со сулфидниот јон, таложи жолт талог од  $\text{CdS}$



## ТРЕТА ГРУПА НА АНЈОНИ

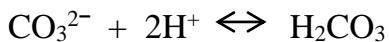
### Карактеристични реакции на карбонатниот јон ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

1. Со бариум хлорид, карбонатниот јон таложи бел талог од  $\text{BaCO}_3$ , растворлив во минерални киселини, па дури и во оцетна киселина, при што се ослободува  $\text{CO}_2$

2. Со сребро нитрат дава бел талог од сребро карбонат кој со  $\text{HCl}$  поминува во  $\text{AgCl}$ . При вриенje овој талог поцрнува.



3. Кога на некој карбонат се дејствува со некоја со некоја киселина се одделуваат меурчиња од  $\text{CO}_2$ , што се манифестира со шуштење и издвојување на меурчиња

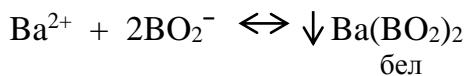


## Карактеристични реакции на боратен јон ( $\text{BO}_3^{3-}$ )

1. Натриумтетраборат (боракс) во воден раствор хидролизира



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



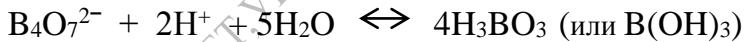
вкупна реакција



3. Сребро нитратот со раствор кој содржи борати (тетраборати), таложи бел талог од  $\text{AgBO}_2$



4. Реакција на пламен

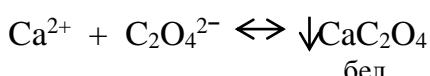


5. Хинализарин ( $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})_4$ ), растворен во концентрирана  $\text{H}_2\text{SO}_4$  со  $\text{BO}_3^{3-}$  јони дава сина боја. Се добива внатрешна комплексна сол на борната киселина со хинализарионот

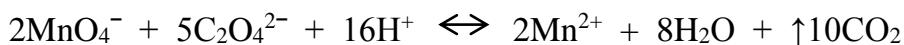


## Карактеристични реакции на оксалатен јон ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )

1. Со бариум хлорид, оксалатниот јон таложи бел талог од  $\text{BaC}_2\text{O}_4$
2. Со сребро нитрат, оксалатниот јон таложи бел талог од  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$
3. Со калциум хлорид оксалатниот јон таложи бел талог од калциум оксалат



4. Оксалатниот јон покажува јаки редукциони својства. Со пермангатниот јон во сулфурна кисела средиан, оксалатниот јон се оксидира во  $\text{CO}_2$ , а пермангатниот јон се редуцира до  $\text{Mn}^{2+}$

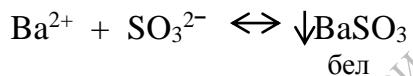


5. Со концентрирана сулфурна киселина и при загревање на оксалната киселина се разложува



### Карактеристични реакции на сулфитен јон ( $\text{SO}_3^{2-}$ )

1. Бариум хлорид со сулфитниот анјон таложи бел талог од  $\text{BaSO}_3$

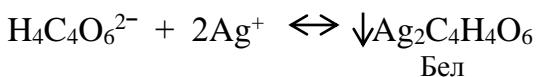


### Карактеристични реакции за тартаратен јон ( $\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_6^{2-}$ )

1. Концентрирана сулфурна киселина ја јагленисува винската киселина



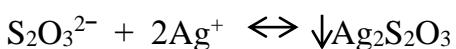
2. Со сребро нитрат тартаратниот анјон во неутрални раствори таложи бел кристален талог од сребро (I) тартарат



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

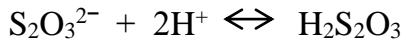
1. Бариум хлорид со анјонот на тиосулфурната киселина дава бел талог од бариум тиосулфат

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





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

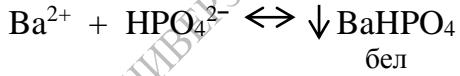


4. Тиосулфатите обезбојуваат јоден раствор со формирање на тетратионати (соли на тетратионската киселина,  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ )

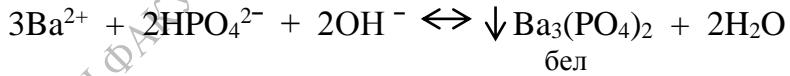


### Карактеристични реакции на фосфатен јон ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

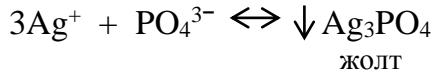
1. Бариум хлорид со раствор од  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , таложи бел талог од  $\text{BaHPO}_4$



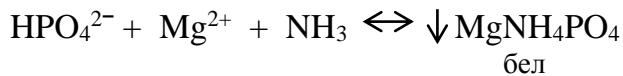
Во присуство на амонијак се таложи терциерен бариум фосфат



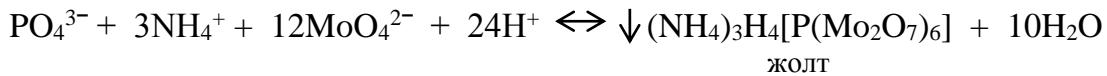
2. Со сребро нитратот, фосфатниот јон таложи жолт талог



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



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

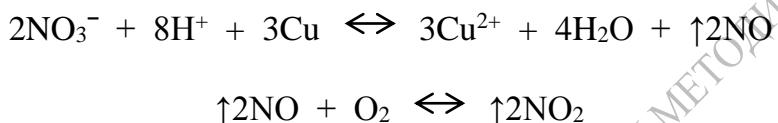


Реакцијата се изведува на следниот начин:

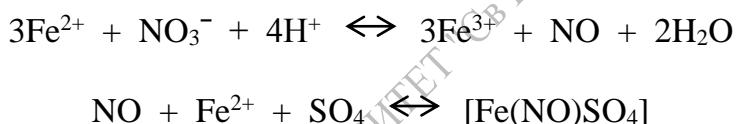
На 2 – 3 капки од раствор кој содржи фосфати му се додава 4 – 5 капки концентрирана  $\text{HNO}_3$ , а потоа 8 – 10 капки амониум молибдатен раствор. Смесата добро се промешува и се загрева на водена бања на температура од 40 – 50 °C. Притоа на смесата му се додава концентриран амонијак, за да се создадат мали количини од амониум нитрат (кој претставува катализатор на реакцијата). Не смее да се додаде вишок од амонијакот затоа што формираниот талог се растворува во него.

## Карakterистични реакции на нитратен јон ( $\text{NO}_3^-$ )

1. Ако раствор кој содржи нитрати се закисели со концентрирана сулфатна киселина и се капне на праче бакар ќе се забележи одделување на кафеаво обоеан гас ( $\text{NO}_2$ ).



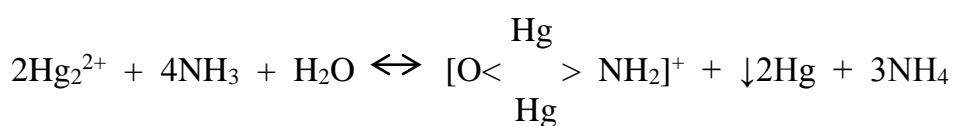
2. Нитратниот анјон со  $\text{FeSO}_4$  во присуство на концентрирана сулфурна киселина дава кафеено обоеан прстен од  $[\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4]$ , железо (II) нитрозил сулфат.



Реакцијата се изведеува на следниот начин:

На 0,5 ml раствор кој содржи нитрати се додава кристален  $\text{FeSO}_4$ , во вишок, се пропресува епруветата за да се раствори дел од железо (II) сулфатот, а еден дел да остане нерастворен. Потоа епруветата се поставува во коса положба и по зидовите се додава концентрирана сулфурна киселина се додека да се добијат два слоја. Меѓу двата слоја се појавува мрк (каfen) прстен, што е доказ за присуството на нитратниот јон. Ова е реакција за идентификација на нитратниот јон, во отсуство на јодиди, бромиди (кои го даваат истиот прстен),  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ . Оваа реакција ја дава и нитритниот анјон, само се разредена сулфурна киселина, па дури и со оцетна киселина.

3. Редукција на нитратите може да оди и до амонијак

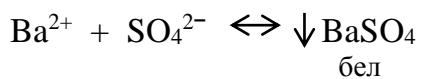


4. Антипирин ( $C_6H_5C_3HON_2(CH_3)_2$ ). Кон две капки од раствор во кој се бара  $NO_3^-$  јони се додава капка 5% воден раствор на антипирин и 3 капки концентрирана  $H_2SO_4$ . При внимателно мешање на растворот со тенко стаклено штипче се појавува црвено обвојување. При разредување со вода се добива кармин црвено обвојување. Реакцијата ја даваат и  $NO_2^-$  јони. Одстранувањето на  $NO_2^-$  јони може да се оствари со помош на загревање на растворот во кој има  $NO_2^-$  јони со цврст  $NH_4Cl$ .



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

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



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

## КВАНТИТАТИВНА ХЕМИСКА АНАЛИЗА

### ВОЛУМЕТРИСКИ МЕТОДИ

#### **Важни јоими**

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

- волуметриска титриметрија
- гравиметриска титриметрија
- кулометриска титриметрија

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

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

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

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

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

**Примарен стандард** е супстанција со висока чистота што служи како референтен материјал во сите волуметрички титриметрички методи.

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

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

Примарните и секундарните стандарди се користат за подготвување стандардни раствори.

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

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

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

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

Концентрацијата на стандардните раствори воглавно се исказува како моларност,  $c$ .

**Моларност** е број на молови на реагенсот во еден литар раствор.

**Кривата на титрација** прикажува некоја концентрациска променлива како функција од волуменот на стандардниот раствор и се добива кога на апсцисата од координатен систем се нанесува додадениот волумен на стандардниот раствор, а на ординатата некоја функција (на пример, pH, pM, pAg, електроден потенцијал) од соодветната концентрација на анализатор или стандардниот раствор.

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

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

### **Хемиски реакции и соодветни волуметрички титриметрички методи**

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

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

### **Хемиска рамнотежа**

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

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

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

Табела. Рамнотежи и константи на рамнотежа важни во аналитичка хемија

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

## КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ ТИТРАЦИИ

### Теоретски основи

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

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

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

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

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

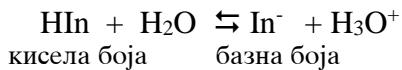
Во киселинско-базните титрации како **стандарден раствор** секогаш се употребува раствор на јака киселина (најчесто  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ) и јака база ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) затоа што тие реагираат потполно со аналитот.

Стандардните раствори на киселини најчесто се подготвуваат од концентрирани раствори на соодветната киселина со разредување со растворувач вода до бараната концентрација. Точната концентрација (или определувањето на факторот на корекција) се изведува со **стандартизација** на подготвениот раствор. Според Европската фармакопеја, Ph. Eur., стандардниот раствор на киселина ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) се стандартизира со титрација на точно одвагано количество натриум карбонат ( $Na_2CO_3$ ) со чистота на примарен стандард, а стандардниот раствор на база ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) со титрација на стандарден раствор на  $HCl$ . Стандартизацијата на стандардните раствори на база може да се направи и со титрација на точно одвагано количество калиум хидроген фталат ( $KHC_8H_4O_2$ ) со чистота на примарен стандард.

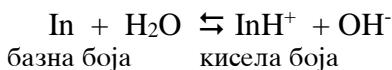
Киселинско-базен **индикатор** е слаба органска киселина или слаба органска база чија недисоцирана форма се разликува по боја од неговата коњугирана база или неговата коњугирана киселина. Промената на боја се должи на внатрешните структурни промени што настануваат при

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

- кисел индикатор



- базен индикатор



Киселинско-базен индикатор ја менува бојата во pH опсег од единица од неговата  $pK_a$  вредност.

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

Табела. Некои поважни киселинско-базни индикатори

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

1 – кисел индикатор; 2 – базен индикатор

При киселинско-базна титрација податоците за **кривата на титрација** се добиваат со следење (пресметување) на промената на киселоста на титрираниот раствор, односно промената на концентрацијата на  $\text{H}_3\text{O}^+$  јонот. Кривата на титрација се конструира кога на апсцисата се нанесува додадениот волумен на стандарден раствор, а на ординатата соодветната pH вредност на титрираниот раствор. pH вредноста се пресметува со примена на соодветните хемиски рамнотежи на реакцијата на титрација, вклучувајќи ги податоците од титрацијата.

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

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

### **Титрација во неводена средина (неводена титрација)**

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

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

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

Титрацијата на **бази (аналит)** во неводена средина најчесто се изведува со примена на ледена оцетна киселина како растворувач. Како **стандарден раствор** се користи перхлорна киселина. Според Европската фармакопеја (Ph. Eur.) **стандардизација** на перхлорната киселина се врши со титрација на точно одвагано количество калиум хидроген фталат ( $KHC_8H_4O_2$ ) со чистота на примарен стандард, растворен во оцетна киселина, со индикатор кристалвиолет растворен во оцетна киселина.

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

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

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

## Практичен дел

### АЦИДИМЕТРИЈА

#### Подготвување на стандарден раствор на HCl

##### **Подготвување на раствор од HCl со концентрација 0,1M**

Ацидиметрија е волуметриска метода за определување на содржината на базни супстанции со помош на титрација со стандарден раствор(раствор со точно позната концентрација) на јака киселина. За оваа цел најчесто се користи 0,1 M раствор на HCl. Овој раствор се подготвува со разредување на определен волумен од концентриран раствор на HCl, при што се добива раствор на HCl со приближна концентрација од 0,1 M и потоа се стандардизира, односно се определува точната концентрација со примарен стандард. Како примарни стандардни супстанции за стандардизација на растворот од HCl, најчесто се употребуваат Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O.

Последница:

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

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

V<sub>1</sub> – волумен на концентрирана HCl потребен за подготовка

V<sub>2</sub> – волумен на 0,1M HCl кој треба да се подготви

c<sub>2</sub> – бараната концентрација на HCl (во овој случај 0,1M)

ω - масен удел на HCl

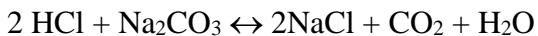
ρ - густина

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

Со помош на мензура се одмерува приближно 8,4 ml концентрирана HCl, се префрла во волуметриска тиквичка од 1 L и се дополнува со дестилирана вода до ознаката, односно се додека долниот дел од менискусот не ја допре кружната линија (градуираната ознака) која треба да се гледа како една линија (гледана во висина на очите). На овој начин е подготвен раствор на HCl со приближна концентрација од 0,1 M. Се чува во стаклено реагенсшише со стаклен затворач. Точната концентрација на растворот се определува со примарен стандарден раствор на Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### Подготвување на раствор од $\text{Na}_2\text{CO}_3$ со концентрација $0,05\text{M}$

Реакцијата која се одвива помеѓу  $\text{HCl}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  е следна:



За да титријата се изведува со приближно исти волуумени од двата раствори, концентрацијата на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  треба да биде  $0,05\text{ M}$ .

Пресметај како е добиена оваа вредност! (се титрираат  $20\text{ ml}$  раствор)

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

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

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

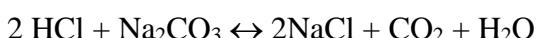
За подготвување на  $250\text{ ml}$  раствор од  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  со концентрација  $0,05\text{ M}$ , треба да се одвага на аналитичка вага околу  $1,35\text{ g}$  од безводен  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , супстанција со чистота на примарен стандард. За да се отстрани влагата и евентуалното присуство на  $\text{NaHCO}_3$ , потребно е одваганото количество да се жари во порцеланско лонче за жарење во печка на температура од  $270$  до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  за време од  $2$  часа. После жарењето, лончето се става во ексикатор и се темперира до собна температура (околу  $45$  минути). Откако ќе се олади, на аналитичка вага се вага масата на лончето со  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и преку сува и чиста инка одваганата супстанција внимателно се пренесува во волуметриска тиквичка од  $250\text{ ml}$ . Празното лонче повторно се вага на аналитичка вага и од разликата помеѓу првото и второто мерење ја добиваме точната маса на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  која се наоѓа во волуметриската тиквичка. Во волуметриската тиквичка од  $250\text{ ml}$ , се додава дестилирана вода приближно до половина, добро се меша за да се раствори супстанцијата и откако ќе се раствори се дополнува до ознаката со дестилирана вода и се промешува. Концентрацијата на подготвениот раствор на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  се пресметува на следниот начин:

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

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

### Стандардизација на раствор на $\text{HCl}$

Стандардизацијата на растворот на  $\text{HCl}$  или определувањето на точната концентрација на растворот на  $\text{HCl}$  со подготвениот стандарден раствор на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , се темели на следната реакција:



Последица:

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

волуметриска пипета се одмерува 20 ml од растворот на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , се пренесува во еrlenмаер од 300 ml и се додаваат 2-3 капки индикатор метилпортокалово, при што растворот на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  се обојува жолто. Еrlenмаерот се става под чепот на биретата на бела подлога (лист бела хартија) со цел полесно да се воочи промената на бојата на растворот при постигнување на завршната точка на титрација. На почетокот од титрацијата се додаваат поголеми порции (инкременти) од растворот на HCl (0,5 ml), додека во близина на завршната точка на титрација се додава капка по капка. Титрацијата се изведува се додека не се постигне завршната точка на титрација, односно кога со последната додадена капка од HCl, растворот се обои портокалово - црвено.

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

*За поизточно определување на завршната точка на титрација, односно за споредба на бојата добиена во завршната точка на титрација или до која промена на боја треба да се титрира, се подготвува следна проба. Во еrlenмаер од 300 ml се става 20 ml десетилириана вода, се додаваат 2-3 капки индикатор метилортокалово и една капка од расиворот со кој се титрира (HCl). Расиворот во еrlenмаерот се обојува портокалово - црвено (боја која треба да се добие во завршната точка на титрација).*

**Пресметка:**

Точната концентрација на растворот на HCl се пресметува на следниот начин

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

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

(Концентрацијата на растворот се изразува со четири децимали).

**Подготовка на волуметриски раствор на HCl со концентрација 0,1M според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)**

103,0 g хлороводородна киселина R се раствора во вода R и се дополнува до 1000,0 ml со истиот растворувач.

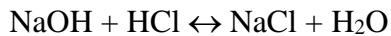
*Стандардизација.* 1,000 g натриум карбонат RV се раствора во 50 ml вода R, се додава 0,1 ml раствор на метил портокалово R и се титрира со растворот на хлороводородна киселина, до појава на жолто-црвена боја. Се врие 2 минути, при што растворот повторно добива жолта боја, се лади и се продолжува со титрација до појава на жолто-црвена боја.

1 ml од 0,1 M HCl одговара на 53,00 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

### Определување на содржина на натриум хидроксид (NaOH)

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

Реакцијата која се одвива е следна:



Во завршната точка на титрација  $pH$  вредноста на расцвороц треба да биде 7 (метод на неутилизација). Медутоа, NaOH адсорбира  $\text{CO}_2$  од воздухот, па расцвороц на NaOH секогаш содржи мала количина на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , и во завршната точка на титрација расцвороц ќе има слабо кисела средина (се развива  $\text{CO}_2$ ). Соодветен индикатор меѓилцрвено (промена на боја во интервал на  $pH$  од 4,2 до 6,2).

Посуда:

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во еrlenmaer од 300 ml и се даваат 2-3 капки индикатор метилцрвено. Се титрира со 0,1 M стандарден раствор на HCl до промена на бојата на индикаторот од жолта во боја на бело вино. Растворот се загрева до вриење (ерленмаерот се поставува на азбестна мрежа на електрично грејно тело) за да се отстрани  $\text{CO}_2$  од растворот, кој се ослободува при титрацијата, при што бојата на растворот повторно преминува во жолта. Еrlenmaerot внимателно се лади под млаз ладна вода и откако ќе се олади растворот, се продолжува со титрација до постигнување на завршната точка на титрација, односно до појава на боја на бело вино. Во пракса се добива розово-црвена боја.

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

Пресметка:

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

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

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

### Определување на содржина на натриум хидроксид според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)

2,000 g се раствораат во 80 ml вода R без јаглерод диоксид. Се дава 0,3 ml раствор на фенолфталеин R и се титрира со 1 M хлороводородна киселина. Се дава 0,3 ml раствор на метил портокалово R и се продолжува со титрација со 1 M хлороводородна киселина.

1 ml од 1 M HCl во вториот дел на титрацијата одговара на 0,1060 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

1 ml од 1 M HCl во вкупната титрацијата одговара на 40,00 mg вкупни алкалии, пресметано како NaOH.

## АЛКАЛИМЕТРИЈА

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

### Подготвување на стандарден раствор на NaOH

#### Подготвување на раствор од NaOH со концентрација 0,1M

Последност:

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

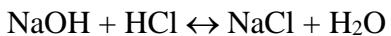
За подготвување на 1L раствор од NaOH со концентрација 0,1 M, треба да се одвага на аналитичка вага 4,0 g од NaOH. Одваганата супстанција квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 1L, се додава извриена и оладена дестилирана вода приближно до половина, добро се меша за да се раствори и откако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

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

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

### Стандардизација на раствор на NaOH

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



Последност:

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

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

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

*За поично определување на завршната точка на титрација, односно за споредба на бојата добиена во завршната точка на титрација, се подготвува слеја проба.*

*Пресметка:*

Точната концентрација на растворот на NaOH се пресметува на следниот начин

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

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

(Концентрацијата на растворот се изразува со четири децимали).

### **Подготовка на волуметрички раствор на NaOH со концентрација 0,1M според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)**

100,0 ml од 1 M натриум хидроксид се разредува до 1000,0 ml со вода R без јаглерод диоксид.

*Стандардизација.* 20,0 ml од растворот на натриум хидроксид се титрираат со 0,1 M HCl до завршна точка на титрација како што е пропишано во тестот за определување на содржина во кој се користи 0,1 M NaOH.

*Стандардизација (за определување на содржина на халогени соли на органски бази).* 0,100 g бензоева киселина RV се раствори во смеса од 5 ml 0,01 M HCl и 50 ml етанол (96%). Се изведува потенциометричка титрација со натриум хидроксид и се очитува волуменот додаден помеѓу две точки на инфлексија.

1 ml од 0,1 M NaOH одговара на 12,21 mg C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

### Определување на содржината на јака киселина ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Алкалиметристкото определување на содржината на сулфурна киселина се изведува со титрација со стандарден раствор на  $\text{NaOH}$ .

Реакцијата која се одвива е следна:



Определувањето на содржината на јака киселина со стандарден раствор на јака база, во овој случај сулфурна киселина со стандарден раствор на натриум хидроксид, се изведува со *повортана титрација - рециклирација*.

Постапката на ретитрација се базира на следниот принцип: на киселината која се определува се додава определен волумен стандарден раствор на  $\text{NaOH}$  во вишок и потоа тој вишок од  $\text{NaOH}$  се титрира со раствор на јака киселина со позната концентрација (стандарден раствор).

*При директна титрација на киселина со стандарден раствор на база, преминот на бојата на индикаторот (мелилориокалово или мелилцирвено) би бил од розово-црвена во жолта боја и оваа промена на боја окопо многу иштешико ја воочува ошколку промената на бојата од жолта во розово-црвена. Ова значи дека со директна титрација не би се добил точен резултат.*

*Последица при ретитрација:*

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

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

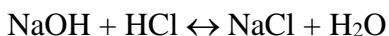
Во еrlenmaerot, каде се наоѓа анализата, се додава определен волумен (цели ml!) од стандардниот раствор на  $\text{NaOH}$  до јасна жолта боја на растворот, односно се додава вишок на  $\text{NaOH}$  (се исчуштила титрантот до следниот поделок од биретата што означува цел ml).

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

Растворот се загрева до вриење (ерленмаерот се поставува на азбестна мрежа на електрично грејно тело) за да се отстрани  $\text{CO}_2$  од растворот, кој се ослободува при титрацијата, при што бојата на растворот повторно преминува во жолта. Еrlenmaerot внимателно се лади под млад ладна вода и откако ќе се олади растворот, се продолжува со титрација до постигнување на завршната точка на титрација, односно до појава на боја на бело вино. Во практика се добива розово-црвена боја.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од стандардните раствори на  $\text{NaOH}$  и  $\text{HCl}$ . Трите волуamenti меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресметка:



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

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

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

Да се изведе и објасни дадената равенка за пресметка на содржината на  $\text{H}_2\text{SO}_4$  со поснапка на титрација!

### Определување на содржина на слаба киселина ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

Алкалиметриското определување на содржината на оцетна киселина се изведува со титрација со стандарден раствор на  $\text{NaOH}$ .

Реакцијата која се одвива е следна:



Поснапка:

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

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

За поизточно определување на завршната точка на титрација, односно за соредба на бојата добиена во завршната точка на титрација, се подготвува слеја проба.

Пресметка:

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

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

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

### Определување на содржина на глацијална оцетна киселина според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)

Се вага ерленмаер во кој има 25 ml вода *R* и е затворен со стаклен затворач. Се додава 1,0 ml од супстанцијата што се испитува и повторно точно се вага. Се додава 0,5 ml раствор на фенолфталеин *R* и се титрира со 1 M натриум хидроксид.

1 ml од 1 M NaOH одговара на 60,1 mg  $C_2H_4O_2$

### Определување на содржина на борна киселина според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)

1,000 g се раствора со загревање во 100 ml вода *R* во која е додадено 15 g манитол *R*. Се титрира со 1 M натриум хидроксид, користејќи 0,5 ml раствор на фенолфталеин *R* како индикатор, до појава на розова боја.

1 ml од 1 M NaOH одговара на 61,8 mg  $H_3BO_3$

### Определување на содржина на Ефедрин хидрохлорид

Последа:

Точно одвагана маса на Ефедрин хидрохлорид се раствора во 10 ml глацијална оцетна киселина, се додава 10 ml жива (II) ацетат, 2 капки индикатор кристал виолет и се титрира со 0,1 M  $HClO_4$  до појава на сино-зелена боја. Истовремено се работи и слепа проба.

1 ml од 0,1 M  $HClO_4$  одговара на 20,17 mg  $C_{10}H_{15}NO \cdot HCl$

### Определување на содржина на калиум цитрат според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)

0,150 g се раствора во 20 ml глацијална оцетна киселина *R* и се загрева на температура од околу 50°C. Се остава да се олади и се титрира со 0,1 M перхлорна киселина, користејќи 0,25 ml раствор на нафтолбензein *R* како индикатор, до појава на зелена боја.

1 ml од 0,1 M  $HClO_4$  одговара на 10,21 mg  $C_6H_5K_3O_7$

## КОМПЛЕКСОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ

### Теоретиски основи

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

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

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

Во комплексометристите титрации **аналити** се метални јони, освен јоните на алкалните метали. Во фармацевтската пракса комплексометристите титрации се користат за определување на некои лековити супстанции што содржат метален јон, а во Европската фармакопеја се описаны постапки за определување на алуминиум, близут, калциум, магнезиум, олово и зинк со примена на комплексометристичката титрација.

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

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

Постојат неколку видови титрации со EDTA

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

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

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

## Практичен дел

### Подготвување на стандарден раствор на EDTA

#### **Подготвување на раствор од EDTA со концентрација 0,1M**

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

Растворот на EDTA може да се подготви како примарен стандарден раствор со директно вагање на соодветната маса од EDTA- супстанција со чистота на примарен стандард, но претходно сушена 3 дена на температура од  $80^{\circ}\text{C}$  за да се отстрани влагата (содржи од 0,3-0,5% влага), или се подготвува раствор на EDTA со приближна концентрација 0,1M од супстанција која не е предходно сушена и потоа растворот се стандардизира. Како примарни стандардни супстанции за стандардизација на растворот од EDTA, најчесто се употребуваат  $\text{CaCO}_3$  и елементарен Zn.

#### *Последница за подготвување на примарен стандарден раствор на EDTA :*

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

растворот на EDTA, задолжително се определува концентрацијата (се пресметува фактор на корекција).

### Подготовка на волуметрички раствор на натриум едетат со концентрација 0,1M според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)

37,5 g натриум едетат R се раствора во 500 ml вода R, се додава 100 ml 1 M натриум хидроксид и се дополнува до 1000,0 ml со вода R.

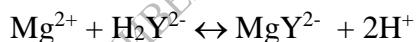
Стандардизација. 0,120 g цинк RV се раствора во 4 ml хлороводородна киселина R1 и се додава 0,1 ml бромна вода R. Вишокот од бром се отстранува со вриење, се додава дилуиран раствор на натриум хидроксид R до постигнување на слабо кисела или неутрална средина и се изведува комплексометричка титрација за определување на содржина на цинк.

1 ml од 0,1 M натриум едетат одговара на 6,54 mg Zn

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

Комплексометричкото определување на содржината на магнезиумови јони се изведува во базна средина, pH 10, со титрација со стандарден раствор на EDTA во присуство на индикатор ериохром црно T.

Реакција која се одвива е следна:



Посуда:

Потребни реагенти:

- 0,1 M стандарден раствор на EDTA
- индикатор ериохром црно T
- амонијачен пуфер за одржување на pH вредноста на растворот pH=10 (7,0 g NH<sub>4</sub>Cl се раствора во 57 ml концентриран амонијак и се дополнува со дестилирана вода до 100 ml. Се работи во дигестор!)

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

индикатор. Со загревање на растворот, промената на бојата на индикаторот е појасна и настанува побрзо.

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

Пресметка:

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

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

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

### Определување на содржина на магнезиум оксид според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)

0,320 g се раствора во 20 ml дилуирана хлороводородна киселина R и се дополнува до 100,0 ml со вода R. Со 20 ml од анализата се изведува комплексометричка титрација за определување на магнезиум.

1 ml од 0,1 M натриум едетат одговара на 4,030 mg MgO

### Определување на содржина на калциумови јони ( $\text{Ca}^{2+}$ )

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

При титрација на калциумовите јони со стандарден раствор на EDTA во присуство на индикатор ериохром црно T, промената на бојата на индикаторот во завршната точка на титрација не е доволно јасна. Со додавање на магнезиум едетат, доаѓа до реакција на супституција, односно  $\text{Ca}^{2+}$  јоните се врзуваат во комплекс  $\text{CaY}^{2-}$  при што се ослободува стехиометрички еквивалентно количество  $\text{Mg}^{2+}$  јони. На овој начин, титрацијата со EDTA се сведува на титрација и определување на  $\text{Mg}^{2+}$  јони, кои со ериохром црно T даваат јасен, оistar премин на бојата во завршната точка на титрација. Реакцијата на супституција е возможна бидејќи калциумовите јони формираат постабилен комплекс со EDTA отколку магнезиумовите јони.

Реакциите која се одвиваат се следни:



**Посуѓајка:**

Потребни реагенси:

- 0,1 M стандарден раствор на EDTA
- индикатор ериохром црно Т
- амонијачен пуфер за одржување на pH вредноста на растворот pH=10 (7,0 g NH<sub>4</sub>Cl се раствори во 57 ml концентриран амонијак и се дополнува со дестилирана вода до 100 ml. *Се работи во дигестор!*)
- 0,1M раствор на магнезиум едетат (MgY<sup>2+</sup>)

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml, се додава 20 ml дестилирана вода, 2 ml амонијачен пуфер pH 10, 1 ml 0,1M раствор на магнезиум едетат и 100 mg индикатор ериохром црно Т (*да се внимава на редоследот на додавање на реагенсите!*). Раствор се титрира со 0,1 M стандарден раствор на EDTA до промена на бојата од вино црвена во сина. Со последната додадена капка од EDTA црвената боја на растворот (потекнува од бојата на комплексот метал-индикатор) треба наполно да се изгуби. Завршната точка на титрација се воочува со појава на сина боја на слободниот индикатор. Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од стандардниот раствор на EDTA. Трите волуими меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

**Пресметка:**

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

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

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

**Определување на содржина на калциум карбонат според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)**

0,150 g се раствора во смеса од 3 ml дилуирана хлороводородна киселина R и 20 ml вода R. Се врие 2 минути, се остава да се олади и се дополнува до 50 ml со вода R. Се изведува комплексометриска титрација за определување на калциум.

1 ml од 0,1 M натриум едетат одговара на 10,01 mg CaCO<sub>3</sub>

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

Комплексометристкото определување на содржината на цинкови јони се изведува во базна средина, pH 10, со титрација со стандарден раствор на EDTA во присуство на индикатор ериохром црно Т.

Реакција која се одвива е следна:



Посуда:

Потребни реагенси:

- 0,1 М стандарден раствор на EDTA
- индикатор ериохром црно Т
- амонијачен пуфер за одржување на pH вредноста на растворот pH=10 (7,0 g NH<sub>4</sub>Cl се раствори во 57 ml концентриран амонијак и се дополнува со дестилирана вода до 100 ml. Се работи во дигестор!)

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

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

Пресметка:

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

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

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

### Определување на содржина на цинк оксид според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)

0,150 g се раствори во 10 ml дилуирана оцетна киселина R. Се изведува комплексометричка титрација за определување на цинк.

1 ml од 0,1 М натриум едетат одговара на 8,14 mg ZnO

## ОКСИДАЦИСКО/РЕДУКЦИСКИ ТИТРАЦИИ (РЕДОКС ТИТРАЦИИ)

### Теоретски основи

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

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

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

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

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

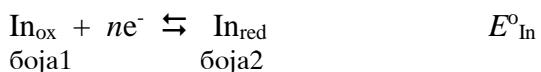
- стандардни раствори на редуктори - раствори на железо(II), раствор на натриум тиосулфат
- стандардни раствори на оксиданси - раствор на калиум перманганат, раствори на цериум(IV), раствор на калиум дихромат, раствор на јод.

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

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

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

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



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

## Практичен дел

### ПЕРМАНГАНОМЕТРИЈА

#### Подготвување на стандарден раствор на KMnO<sub>4</sub>

##### **Подготвување на раствор од KMnO<sub>4</sub> со концентрација 0,02M**

Растворот од KMnO<sub>4</sub> не може да се подготви како примарен стандарден раствор со директно вагање на соодветната маса, бидејќи секогаш содржи одредена количина на MnO<sub>2</sub> кој ја катализира неговата разградба. Од друга страна, со растворување на KMnO<sub>4</sub> во вода, доаѓа до оксидација на органските супстанции кои се присутни во трагови во дестилираната вода (прашина, микроорганизми и др.) и резултира со формирање на MnO<sub>2</sub>. Поради тоа, се подготвува раствор од KMnO<sub>4</sub> со приближна концентрација од 0,02 M и потоа растворот се стандардизира, односно се определува точната концентрација со примарен стандард. Како примарни стандардни супстанции за стандардизација на растворот од KMnO<sub>4</sub>, најчесто се употребуваат натриум оксалат и оксална киселина.

Последница:

$$m(KMnO_4) = c(KMnO_4) \times V(KMnO_4) \times M(KMnO_4)$$
$$m(KMnO_4) = 0,02M \times 1L \times 158,02 \text{ g/mol} = 3,1604 \text{ g}$$

3,2 g KMnO<sub>4</sub> се растворуваат во 1L дестилирана вода. Растворот се загрева (до вриење) 1 час и се остава да стои 24 часа. Ова време е потребно за потполна оксидација на редукциските супстанции присутни во растворот, при што се формира MnO<sub>2</sub>. Талогот од MnO<sub>2</sub> се филтрира преку филтер-лонче од синтерувано стакло (не се употребува филтерна хартија, бидејќи целулозните влакна ќе го редуцираат перманганатот). Растворот се чува во темно стаклено реагенс шише со стаклен затворач, на темно место.

##### **Подготвување на раствор од Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со концентрација 0,05M**

За подготвување на 100 ml раствор од Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со концентрација 0,05 M (за да титријата се изведува со исти волуеми од двата раствори, концентрацијата на Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> треба да биде 0,05 M), треба да се одвага на аналитичка вага 0,6700 g од Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, супстанција со чистота на примарен стандард, која е претходно сушена во сушница на температура од 110 °C најмалку 1 час и оладена во ексикатор. Одваганата супстанција квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml, се додава дестилирана вода приближно до половина, добро се меша за да се раствори и откако ќе се раствори се дополнува до ознаката со дестилирана вода и се промешува (*тешко со растворот!*).

## Стандардизација на раствор на KMnO<sub>4</sub>

Стандардизацијата на растворот на KMnO<sub>4</sub> се темели на следната реакција:



*Последица:*

Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од растворот на Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, се пренесува во ерленмаер од 300 ml, се додава 20 ml 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и растворот се загрева на температура од 70 до 80 °C. Растворот од KMnO<sub>4</sub> се става во бирета од темно стакло и се титрира топлиот раствор со постојано мешање. На почетокот од титрацијата, со првите 2-3 капки од KMnO<sub>4</sub>, растворот во ерленмаерот се обовува розово, но со мешање бојата се губи (*пред да се продолжи со титрација, мора да се почека бојата да се изгуби!*). Реакцијата на почетокот се одвива бавно, но со формирање на Mn<sup>2+</sup> јоните, кои имаат катализитички ефект, се забрзува. Титрацијата се изведува се додека не се постигне завршната точка на титрација, односно кога со последната додадена капка од KMnO<sub>4</sub>, растворот се обови слабо розово и бојата не исчезнува најмалку 30 секунди.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од растворот на KMnO<sub>4</sub>. Трите волуеми меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

*Каде обовени раствори, волуменот на титрантот се определува според горната површина на растворот, а не според долнот дел од менискусот.*

*Пресметка:*

Точната концентрација на растворот на KMnO<sub>4</sub> се пресметува на следниот начин

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

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

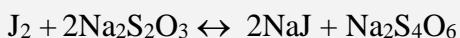
### Подготовка на волуметриски раствор на KMnO<sub>4</sub> со концентрација 0,02M според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)

3,2 g калиум перманганат R се раствора во вода R (\*дестилирана вода) и се разредува до 1000,0 ml со истиот растворувач. Растворот се загрева на водена бања 1 час, се остава да се олади и се филтрира преку филтерлонче од синтерувано стакло.

*Стандардизација.* На 20 ml од растворот на калиум перманганат се додава 2 g калиум јодид R и 10 ml дилуирана сулфурна киселина R. Се титрира со 0,1 M раствор на натриум тиосулфат, со употреба на 1 ml раствор од скроб R како индикатор, кој се додава пред крај на титрацијата. Стандардизацијата се изведува непосредно пред употреба на растворот на калиум перманганат.

*Чување:* заштитено од светлина.

*Пресметка:*



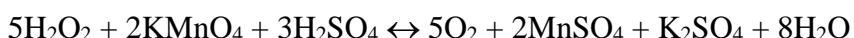
$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$c(\text{KMnO}_4) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{5 V(\text{KMnO}_4)}$$

### Определување на содржина на водороден пероксид

Перманганометристкото определување на содржината на водороден пероксид се изведува во кисела средина со титрација со стандарден раствор на KMnO<sub>4</sub>.

Реакција која се одвива е следна:



*Посета:*

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со волуметриска пипета се одмерува 10 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml и се додава 20 ml 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Се титрира со 0,02 M стандарден раствор на KMnO<sub>4</sub> до појава на слабо розова боја која не исчезнува најмалку 30 секунди.

На почетокот од титрацијата, со првите 2-3 капки од стандардниот раствор на KMnO<sub>4</sub>, растворот во еrlenmaerot се објува розово, но со мешање бојата се губи и потоа се продолжува со титрација до постигнување на завршната точка на титрација (реакцијата на почетокот се одвива бавно, но со формирање на Mn<sup>2+</sup> јоните, кои имаат катализитички ефект, се забрзува).

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од стандардниот раствор на KMnO<sub>4</sub>. Трите волуеми меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресметка:

$$n(H_2O_2) = \frac{5}{2} n(KMnO_4)$$

$$m(H_2O_2) = \frac{5}{2} c(KMnO_4) \times V(KMnO_4) \times M(H_2O_2)$$

$$M(H_2O_2) = 34,02 \text{ g/mol}$$

### Определување на содржина на 3% раствор на водороден пероксид според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)

10 g се раствораат со вода R до 100 ml. На 10 ml од овој раствор се додава 20 ml дилуирана сулфурна киселина R. Се титрира со 0,02 M калиум перманганат до појава на розова боја.

1 ml од 0,02 M калиум перманганат одговара на 1,701 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## ЈОДОМЕТРИЈА

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

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

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

*Последница:*

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

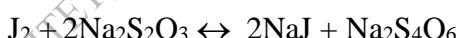
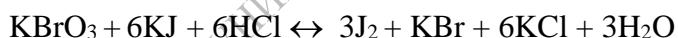
Растворот се чува во темно стаклено реагенс шише.

#### **Подготвување на стандарден раствор од $\text{KBrO}_3$ со концентрација $0,02\text{M}$**

За подготвување на 1000 ml примарен стандарден раствор од  $\text{KBrO}_3$  со концентрација  $0,02\text{ M}$ , се вага на аналитичка вага 3,340 g од  $\text{KBrO}_3$ , супстанција со чистота на примарен стандард, квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 1000 ml, се додава дестилирана вода приближно до половина, се меша за да се раствори и се дополнува до ознаката со дестилирана вода.

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

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



*Последница:*

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

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

**Пресметка:**

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

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

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

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

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

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

**Подготовка на волуметриски раствор на  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  со концентрација 0,1М според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)**

25 g натриум тиосулфат R и 0,2 g натриум карбонат R се раствораат во вода R без јаглерод диоксид и се разредува до 1000,0 ml со истиот растворувач.

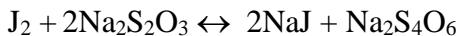
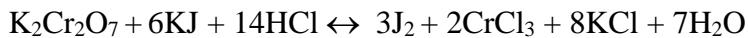
*Стандардизација.* На 10 ml 0,033 M калиум бромат се додава 40 ml вода R, 10 ml раствор на калиум јодид R и 5 ml хлороводородна киселина R1. Се титрира со растворот на натриум тиосулфат, со употреба на 1 ml раствор од скроб R како индикатор, кој се додава пред крај на титрацијата.

ФАР

### Определување на содржина на калиум дихромат ( $K_2Cr_2O_7$ )

Јодометриското определување на содржината на калиум дихромат се изведува во кисела средина, при што шестовалентниот хром од калиум дихромат го оксидира јодидниот јон до елементарен јод, а самиот се редуцира до тровалентен. Издвоениот елементарен јод се титрира со стандарден раствор на  $Na_2S_2O_3$ .

Реакциите кои се одвиваат се следни:



*Последица:*

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml. Во анализата се додава 8 ml концентрирана HCl и 1,5 g KJ и се остава 5 минути на темно место. Ослободениот јод се титрира со 0,1 M стандарден раствор на  $Na_2S_2O_3$  до појава на слабо жолто-кафено обујување. Се додава 1 ml скробен раствор како индикатор, при што растворот се обујува темно сино (бојата потекнува од формираниот скроб/јод комплекс, поточно амилоза/јод комплекс) и се продолжува со титрација до потполно исчезнување на темно сината боја. По завршување на титрацијата растворот е слабо зелено обоеан од присутните  $Cr^{3+}$  јони.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од стандардниот раствор на  $Na_2S_2O_3$ . Трите волуеми меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

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

*Пресметка:*

$$n(I_2) = \frac{1}{2} n(Na_2S_2O_3)$$

$$n(I_2) = 3 n(K_2Cr_2O_7)$$

$$3 n(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{2} n(Na_2S_2O_3)$$

$$m(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6} c(Na_2S_2O_3) \times V(Na_2S_2O_3) \times M(K_2Cr_2O_7)$$

$$M(K_2Cr_2O_7) = 294,2 \text{ g/mol}$$

**Определување на содржина на калиум перманганат според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)**

0,300 g се раствораат со вода *R* и се дополнува до 100,0 ml со истиот растворувач. На 20 ml од овој раствор се додава 20 ml вода *R*, 1 g калиум јодид *R* и 10 ml дилуирана хлороводородна киселина *R*. Се титрира ослободениот јод со 0,1 M натриум тиосулфат, со употреба на 1 ml раствор од скроб *R* како индикатор.

1 ml од 0,1 M натриум тиосулфат одговара на 3,160 mg KMnO<sub>4</sub>

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

## ТАЛОЖНИ ТИТРАЦИИ

### Теоретиски основи

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

Таложните титрации се базираат на реакции на таложење.

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

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

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

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

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

## Практичен дел

### АРГЕНТОМЕТРИЈА

#### Подготвување на стандарден раствор на $\text{AgNO}_3$

##### **Подготвување на раствор од $\text{AgNO}_3$ со концентрација 0,1M**

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

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

*Посета:*

17 g  $\text{AgNO}_3$  се пренесува во волуметриска тиквичка од 1000 ml, се додава дестилирана вода приближно до половина, се меша за да се раствори и се дополнува до ознаката со дестилирана вода.

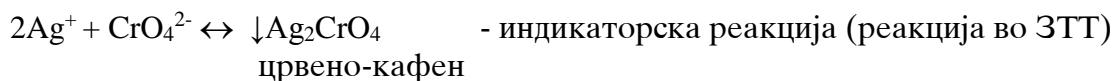
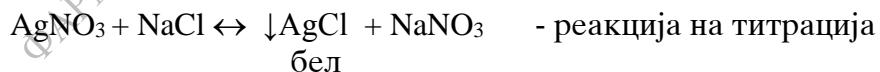
Растворот се чува во темно стаклено реагенс шише.

##### **Подготвување на стандарден раствор од $\text{NaCl}$ со концентрација 0,1M**

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

#### Стандардизација на раствор на $\text{AgNO}_3$

Стандардизацијата на растворот на  $\text{AgNO}_3$  се изведува во неутрална до слабо базна средина (рН од 7 до 10) со употреба на 5% раствор на  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  како индикатор. Се темели на следните реакции:



*Посета:*

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

растворот од сребро нитрат до постигнување на завршна точка на титрација, односно до формирање на црвено-каfen талог од сребро хромат. Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од растворот на  $\text{AgNO}_3$ . Трите волуamenti меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

*Стандардизацијата на растворот на  $\text{AgNO}_3$  се изведува по методот на Mohr. Завршната точка на титрација се одредува со појава на вишок талог, црвено-каfen талог од сребро хромат, кој се формира ошакако ќе исчезни белиот талог од сребро хлорид.*

**Пресметка:**

Точната концентрација на растворот на  $\text{AgNO}_3$  се пресметува на следниот начин

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

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

**Подготовка на волуметрички раствор на сребро нитрат со концентрација 0,1M според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)**

17,0 g сребро нитрат R се раствори во вода R и се дополнува до 1000,0 ml со истиот растворувач.

*Стандардизација.* 0,100 g натриум хлорид RV се раствори во 30 ml вода R. Се изведува потенциометричка титрација со растворот на сребро нитрат.

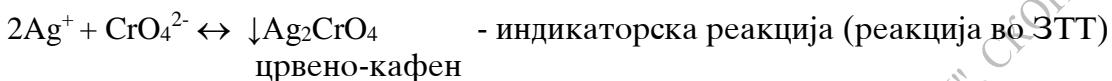
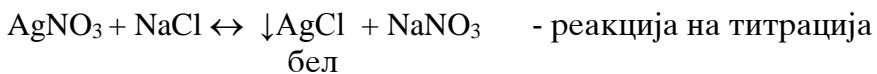
1 ml од 0,1 M сребро нитрат одговара на 5,844 mg NaCl

**Чување:** заштитено од светлина

### Определување на содржина на хлоридни јони ( $\text{Cl}^-$ ) по методот на Mohr (формирање на вишор талог)

Аргентометристкото определување на содржината на хлоридни јони по методот на Mohr се изведува во неутрална до слабо базна средина, pH од 7 до 10, со титрација со стандарден раствор на  $\text{AgNO}_3$  во присуство на 5% раствор на  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  како индикатор.

Реакциите кои се одвиваат се следни:



На почетокот од титрацијата се формира тешко растворлив бел талог од  $\text{AgCl}$ . Во завршната точка на титрација, кога сите присутни хлоридни јони во анализата ќе исталожат во облик на  $\text{AgCl}$ , првата капка вишок од  $\text{AgNO}_3$ , со хроматниот јон ќе формира талог од  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  со црвено-кафена боја.

*Појаснување:* Растворливоста на  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  е поголема од растворливоста на  $\text{AgCl}$ , па таложењето на сребро хроматот ќе почне кога сите хлоридни јони квантитативно се преведени во сребро хлорид, што претставува крај на титрацијата.

*Посуда:*

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаќата со дестилирана вода. Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml, се додава 3 - 5 капки 5% раствор на калиум хромат и се проверува pH вредноста на растворот (ако не е во интервал на pH од 7 до 10, се додава малку цврст  $\text{NaHCO}_3$ , се додека не се добие бараната pH вредност). Се титрира со раствор од сребро нитрат, со постојано мешање, до постигнување на завршна точка на титрација, односно до формирање на црвено-кафен талог од сребро хромат.

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

*Пресметка:*

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

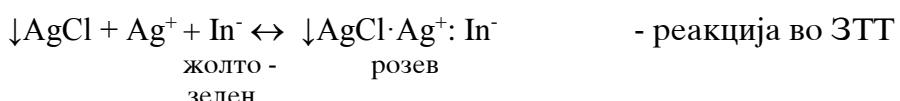
$$m(\text{Cl}^-) = c(\text{AgNO}_3) \times V(\text{AgNO}_3) \times M(\text{Cl}^-)$$

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

### Определување на содржина на хлоридни јони ( $\text{Cl}^-$ ) по методот на Fajans (индикашорскаја реакција се одвива на завршинашта од талогот)

Аргентометристкото определување на содржината на хлоридни јони по методот на Fajans се изведува во неутрална до слабо базна средина (флуоресциенот е слаба органска киселина и степенот на адсорпција може да се намали со зголемување на киселоста на растворот), со титрација со стандарден раствор на  $\text{AgNO}_3$  во присуство на флуоресциен како индикатор.

Реакциите кои се одвиваат се следни:



#### Посуда:

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml и се додава 3 - 5 капки на индикатор флуоресциен. Се титрира со раствор од сребро нитрат, со постојано мешање, до постигнување на завршна точка на титрација, односно до појава на слабо розово обојување на талогот (во ЗТТ белиот талог од  $\text{AgCl}$  се обојува розово поради адсорпција на флуоресцинатниот ајон на неговата површина).

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од растворот на  $\text{AgNO}_3$ . Трите волуеми меѓу себе не смеат да се разликуват повеќе од 0,05 ml.

*Во ЕТТ колоидниште талози тежнеат да коагулираат, со што се намалува завршинашта на талогот за адсорција на индикашорот, а тоа резултира со намалување на осигурувања на ЗТТ. Ако во анализата се присуствујат јони кои би довеле до коагулација на талогот, во тој случај се додава декстарин за стабилизација на колоидната состојба на талогот.*

#### Пресметка:

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

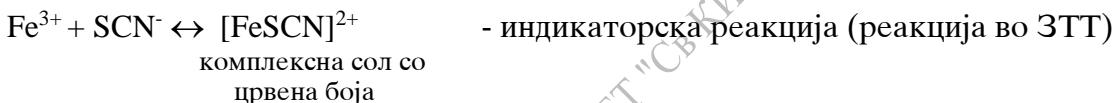
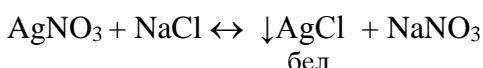
$$m(\text{Cl}^-) = c(\text{AgNO}_3) \times V(\text{AgNO}_3) \times M(\text{Cl}^-)$$

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

### Определување на содржина на хлоридни јони ( $\text{Cl}^-$ ) по методот на Volhard (формирање на обоеен комплексен јон)

Volhard-овиот метод е индиректен метод за определување на содржината на хлоридни јони и се изведува во кисела средина (за да се спречи хидролизата на железо (III) јоните). Постапката се состои во додавање на познат точно одмерен (со бирета) волумен од стандарден раствор на сребро нитрат во вишок (во однос на хлоридните јони во анализата кои квантитативно се таложат) и вишокот од сребро нитрат потоа се ретитрира со стандарден раствор од амониум тиоцијанат, при што се формира бел талог од  $\text{AgSCN}$ . Завршната точка на титрација се определува со додавање на  $\text{Fe}^{3+}$  јони, во облик на  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ , кои со вишокот од титрант ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) формираат црвено обоеен комплекс.

Реакциите кои се одвиваат се следни:



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



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

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

#### Посета:

Анализата квантитативно се пренесува во волуметриска тиквичка од 100 ml и се дополнува до ознаката со дестилирана вода. Со чиста и сува волуметриска пипета се одмерува 20 ml од овој раствор, се пренесува во ерленмаер од 300 ml, се додава 5 ml 2M  $\text{HNO}_3$  и од бирета се додава 40 ml стандарден раствор на 0,1M  $\text{AgNO}_3$ . Формираниот бел талог од  $\text{AgCl}$  се филтрира низ филтерна хартија (црна трака) во ерленмаер од 300 ml и талогот се испира со 2M  $\text{HNO}_3$ . На филтратот се додава 1ml заситет раствор на  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$  како индикатор, и вишокот од сребро нитрат се ретитрира со стандарден раствор на 0,1M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  до постигнување на завршна точка на титрација, односно до појава на црвена боја.

Титрацијата се повторува уште два пати и се пресметува средна вредност од потрошениот волумен од растворот на  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Трите волуеми меѓу себе не смеат да се разликуваат повеќе од 0,05 ml.

Пресметка:

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

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

#### Подготовка на волуметриски раствор на амониум тиоцијанат со концентрација 0,1M според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)

7,612 g амониум тиоцијанат R се раствора во вода R и се дополнува до 1000,0 ml со истиот растворувач.

Стандардизација. На 20 ml 0,1 M сребро нитрат се додава 25 ml вода R, 2 ml дилуирана азотна киселина R и 2 ml раствор на фери амониум сулфат R2. Се титрира со растворот на амониум тиоцијанат до појава на црвенкасто-жолта боја.

#### Определување на содржина на натриум хлорид според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)

50,0 mg се раствора во вода R и се дополнува до 50 ml со истиот растворувач. Се изведува потенциометриска титрација со 0,1 M сребро нитрат.

1 ml од 0,1 M сребро нитрат одговара на 5,844 mg NaCl

#### Определување на содржина на калиум хлорид според Европска фармакопеја (Ph.Eur. 7.0)

1,300 g се раствора во вода R и се дополнува до 100,0 ml со истиот растворувач. На 10 ml од растворот се додава 50 ml вода R, 5 ml дилуирана азотна киселина R, 25 ml 0,1 M сребро нитрат и 2 ml дибутил фталат R2. Се меша. Се титрира со 0,1 M амониум тиоцијанат, со употреба на 2 ml раствор на фери амониум сулфат R2 како индикатор и енергично се меша пред постигнување на завршната точка на титрација.

1 ml од 0,1 M сребро нитрат одговара на 7,46 mg KCl

## ГРАВИМЕТРИСКИ МЕТОДИ НА АНАЛИЗА

### Теоретски основи

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

Постојат два вида гравиметрски методи:

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

Еден гравиметрски метод се состои од следните постапки:

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

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

$$GF = \frac{a}{b} \times 1000$$

a      молекулска маса на бараниот облик  
b      молекулска маса на ваганиот облик

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

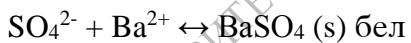
Општата равенка за пресметување на процент на определена супстанција од гравиметриските податоци е

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

## Практичен дел

### Гравиметриско определување на сулфати

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



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

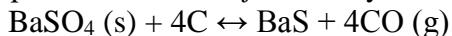
Последност:

Со волуметриска пипета се одмерува 10 ml од растворот за анализа и се пренесува во чаша од 200 ml, се разредува со дестилирана вода до 100 ml, се додава 1 ml концентрирана HCl (бариум сулфат се таложи во кисела средина за да се добијат покрупни кристали) и растворот се загрева до пред вриење. Во врелиот раствор постепено, капка по капка, се додава загреан раствор на  $\text{BaCl}_2$  со истовремено мешање со стаклена прачка се додека се издвојува талог. Откако ќе заврши процесот на таложење, се додаваат уште неколку капки вишок од растворот на  $\text{BaCl}_2$ , чашата се покрива со саатно стакло и се остава да слегне талогот. Квантитативноста на таложењето се проверува со додавање на 2 - 3 капки од растворот на  $\text{BaCl}_2$  внимателно по сидот на чашата во растворот над талогот; ако не се појави заматување, таложењето е квантитативно и се пристапува кон одвојување на талогот.

Талогот од  $\text{BaSO}_4$  се одвојува со филтрирање низ филтер хартија (сина трaka). Талогот кој е заостанат по сидовите на чашата се испира со дестилирана вода и се пренесува на филтерната хартија. Потоа, талогот на филтерната хартија се испира неколку пати (најчесто 3 пати) со по 10 ml топла вода, се додека последниот волумен на филтратот не покаже негативна реакција на хлориди (испитувањето се изведува со раствор на  $\text{AgNO}_3$ ).

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

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



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

Од разликата помеѓу масата на лончето со талог и масата на празното лонче се добива масата на талогот од  $\text{BaSO}_4$ .

*Пресметка:*

Масата на сулфатниот јон се пресметува на следниот начин

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

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

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