

## ANALIZNA KEMIJA II

### VSS Kemijska tehnologija

Nataša Gros

#### UVOD

V okviru kvalitativne analize ste si pridobili osnovne izkušnje o tem, kaj vse vpliva na potek in izid kemijskih reakcij. Spoznali ste, kaj so interference in kako jih lahko odpravimo. Seznanili ste se že z mnogimi reakcijami, ki so, kot boste spoznali v nadaljevanju, tudi osnova za kvantitativno določanje sestavin v realnih vzorcih. Z vidika kemijskega predznanja ste za začetek kvantitativne analize dobro pripravljeni.

Kvantitativna analizna kemija združuje različne **analizne metode**, ki jih pogosto poimenujemo po tisti merjeni fizikalni veličini, na osnovi katere ugotovimo, koliko določane sestavine je v nekem vzorcu (tabela 1).

Tabela 1. Poimenovanje nekaterih pogostih analiznih metod

Merjena fizikalna veličina	Analizna metoda
Masa	Gravimetrija
Volumen (prostornina)	Volumetrija
Električni potencial	Potenciometrija
Tok	Amperometrija

V tabeli 2 so simboli veličin SI in druge ustrezne enote, ki jih pogosto uporabljamo pri izražanju končnih rezultatov analiz. Pravila v zvezi s temi zapisi poznate in jih boste upoštevali tudi pri teh vajah. Ponovno bi želeli opozoriti, da nadomeščanje enote mol/L s simbolom M ni ustrezno, čeprav je res, da je še vedno precej razširjeno. Pri teh vajah simbola M ne bomo dopuščali.

Tabela 2. Nekatere fizikalne veličine, ki jih pogosto podajamo kot končni rezultat analize

Fizikalna veličina Ime	Simbol	SI enota	Definicija	Enote, ki jih pogosto uporabljamo
Masa (snovi)	$m$	kg		g, mg, $\mu\text{g}$
Množina (snovi)	$n$	mol	$n_B = N_B / L$	mmol
Koncentracija (množinska)	$c$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	$c_B = n_B / V$	mol/L, mmol/L
Koncentracija (masna)	$\gamma$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\gamma_B = m_B / V$	g/L, mg/L, $\mu\text{g}/\text{L}$
Masni delež	$w$	1	$w_B = m_B / \sum m_i$	%

Pojasnite pomen simbolov  $N_B$  in  $L$ !



Pojasnite pomen predpon, kot so: mili, mikro, nano, piko!



Koliki del kilograma je miligram? Koliki del litra je mililiter?



Napišite splošno formulo za izračun aritmetične sredine!



Koliko signifikantnih mest imajo posamezna števila, ki so podana na tale način:

1,735 , 2,8 , 2,80 , 0,176 , 0,000295 ,  $1,08 \cdot 10^{-4}$  ,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ ?



S pravilnim številom signifikantnih mest podajte končni rezultat analize, če sta bili posamezni določitvi 107,642 in 99,531!



Na štiri signifikantna mesta pravilno zaokrožite te vrednosti: 1,7855 , 0,0017845 , 0,19595 , 2,69452 , 3,4115 , 8,3605 !



Rezultati določitve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ki smo jih dobili z analizo vzorca, so bili: 4,9805 g, 4,9745 g, 4,9684 g, 4,9762 g in 4,9743 g. Izračunajte srednjo vrednost določitve in standardni odklon!



Pravilno in popolno podajte rezultat določitve!



Napišite formulo za izračun napake rezultata in relativne napake!



Za nadzor kakovosti dela v analiznih laboratorijih periodično analiziramo **kontrolni material**, za katerega vemo, koliko določane sestavine vsebuje in tako lahko dobljeni rezultat primerjamo s pričakovano vrednostjo.

Narišite kontrolni graf. Pojasnite uporabljene simbole in oznake in opišite, na kakšne primere moramo biti pri vrednotenju nadzornih grafov pozorni in kako ukrepamo, da preprečimo vplive na analizne rezultate.



Kot kriterij za vašo uspešnost bomo pri kvantitativni analizi kemiji pri nadzornih grafih, s katerimi bomo prikazovali rezultate študentov posamezne skupine, vzeli kriterij 5 % odstopanja od pričakovane vrednosti.

## 1. GRAVIMETRIJA

Prva analizna metoda, s katero se boste seznanili pri vajah iz kvantitativne analize kemije, je gravimetrično določanje kalcija v šumečih tabletah, iz katerih pripravljamo napitke, obogatene s kalcijem. Kot obarjalni reagent boste uporabili amonijev oksalat. Oborino, ki nastane, ste že spoznali pri kvalitativni analizi. V čem je bil njen pomen za kvalitativno analizo in kakšna je ta oborina?



### 1.1 Tehtanje

V gravimetriji je masa tista merjena fizikalna veličina, ki nam pove, koliko določane sestavine je v preiskovanem vzorcu. Kot že veste iz izkušenj, ki ste jih pridobili pri Praktikum iz kemije, je tehtanje ena najbolj zanesljivih analiznih operacij, če ga pravilno izvajamo.

Kaj upoštevamo, ko izbiramo prostor za analizno tehtnico?



Česa pri tehtanju ne smemo narediti?



Kaj preverimo pred začetkom tehtanja?



Na koliko mest lahko na navadni analizni tehtnici s tehtalnim obsegom do 200 g odčitamo maso enogramske uteži?



Pri tehtanju na navadni analizni tehtnici, ko gre za pripravo standardnih in kalibracijskih raztopin ali za tehtanje sušenih ali žarenih oborin, velja pravilo, da naj natehtki ne bodo nižji od 200 mg. Če to upoštevamo, je napaka tehtanja nasproti nezanesljivosti, ki jo h končnemu rezultatu analize prispevajo druge stopnje postopka, zanemarljiva.

### 1.2 Predpriprava za gravimetrično analizo

Tako kot za večino analiznih metod, je tudi za gravimetrijo potrebna poprejšnja priprava reagentov in drugih potrebnih raztopin. Poleg tega pa zahteva posebno pozornost in kar nekaj časa **predpriprava filtrirnih lončkov**. Ta zajema njihovo čiščenje, sušenje ali žarenje in poprejšnje tehtanje.

Filtrirne lončke največkrat **čistimo** z vodo. Presesavamo jo skozi lonček v smeri, ki je nasprotna kot pri filtriranju. Oborine, ki mašijo pore, odstranjujemo z različnimi kemijskimi sredstvi. Za

odstranjevanje kalcijevega oksalata uporabimo vročo HCl, v kateri navadno prekuhamo tudi povsem nove lončke. Ko smo skozi lonček presesali dovolj prečiščene vode, da smo odstranili vso HCl, lonček **posušimo v sušilniku ali prežarimo v žarilni peči**. Lončke sušimo ali žarimo na enak način, kot je v postopku predpisano za oborino, ki jo bomo v njem kasneje sušili ali žarili. Enak pa mora biti tako časovni potek zviševanja temperature, a tudi čas sušenja ali žarenja. Ko smo lonček ustrezno posušili ali prežarili, ga **ohladimo v eksikatorju in hladnega stehtamo**, saj moramo maso samega lončka natančno poznati, da bomo kasneje po tehtanju lončka skupaj z oborino lahko ugotovili maso same oborine in iz tega izračunali, koliko je bilo določane sestavine v vzorcu.

### 1.3 Stopnje gravimetričnega postopka

Ko smo opravili vse, kar sodi v predpripravo za gravimetrično analizo, se lotimo samega gravimetričnega postopka, ki obsega tele stopnje:

1. odmerjanje vzorca (tehtanje ali pipetiranje);
2. raztapljanje in/ali redčenje vzorca;
3. obarjanje določane sestavine;
4. ločitev raztopine od oborine;
5. sušenje ali žarenje oborine;
6. tehtanje ohlajenega lončka z oborino.
7. Iz mase oborine izračunamo rezultat analize in ga podamo v želeni obliki (kot maso določane sestavine v vzorcu, kot masni delež določane sestavine v vzorcu ali kot koncentracijo določane sestavine v vzorcu).

### 1.4 Pribor in oprema, ki jo uporabljamo v gravimetriji

Osnovne laboratorijske posode ne bomo opisovali, opisali bomo le bolj specifične pripomočke. Pri gravimetričnem postopku so zelo pomembna različna **filtrirna sredstva**. To so predvsem različni **filtrirni lončki**, pa tudi **kvantitativni filtrirni papirji**, ki pri sežigu puščajo zanemarljivo malo pepela in jih vstavljamo v kvantitativne lije. Filtriranje skozi filtrirne papirje poteka zgolj pod vplivom težnosti, za filtriranje skozi filtrirne lončke pa potrebujemo podtlak, ki ga navadno ustvarjamo z vodno črpalko.

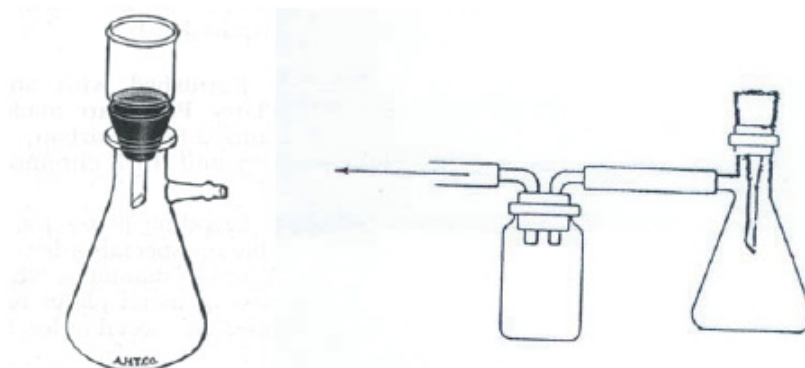
Vsa ta filtrirna sredstva imajo lahko pore različnih velikosti. Gostoto posameznih filtrirnih sredstev izbiramo glede na značilnosti oborin. Pri filtrirnih lončkih razlikujemo **lončke po Goochu** in **steklene** ter **porcelanaste** filtrirne lončke (slika 1). Prvi so iz porcelana in imajo luknjice v dnu, dno pa prekriva stekleni filterski disk. Steklene filtrirne lončke imajo sintrano stekleno dno, porcelanasti lončki pa porozno neglazirano dno.



Slika 1. Različni filtrirni lončki z leve proti desni: lonček po Goochu, stekleni in porcelanasti lonček

Za filtriranje skozi filtrirni lonček potrebujemo poleg **vodne črpalke** s primerno priključitveno cevjo še **presesalno bučo** z gumijastim nastavkom, v katerega sede lonček (slika 2). Posebni gumijasti nastavek lahko nadomestimo tudi s prevrtanim gumijastim zamaškom, v katerem je steklena tulpa. Za povezavo med stekleno tulpo in lončkom uporabimo gumijasto manšeto. Manšeto nataknejo čez tulpo, njen zgornji konec pa potisnemo v notranjost tulpe. Presesalno bučo povežemo z vodno črpalko. To odpremo in v manšeto potisnemo filtrirni lonček. Včasih se zgodi, da pri takem načinu povezave spoj med tulpo in lončkom ne tesni. Vzrok je navadno v tem, da tulpa pogosto ni idealne okrogle oblike. V tem primeru si pomagamo tako, da podvojimo sloj gume med tulpo in lončkom. Ko smo manšeto povezali s tulpo, njen drugi prosti konec spojimo z dnom lončka. Previdno odpremo vodno črpalko in z roko zadržujemo lonček, da ga nastali podtlak ne potegne preveč sunkovito v notranjost tulpe, kajti lonček bi se lahko zdrobil.

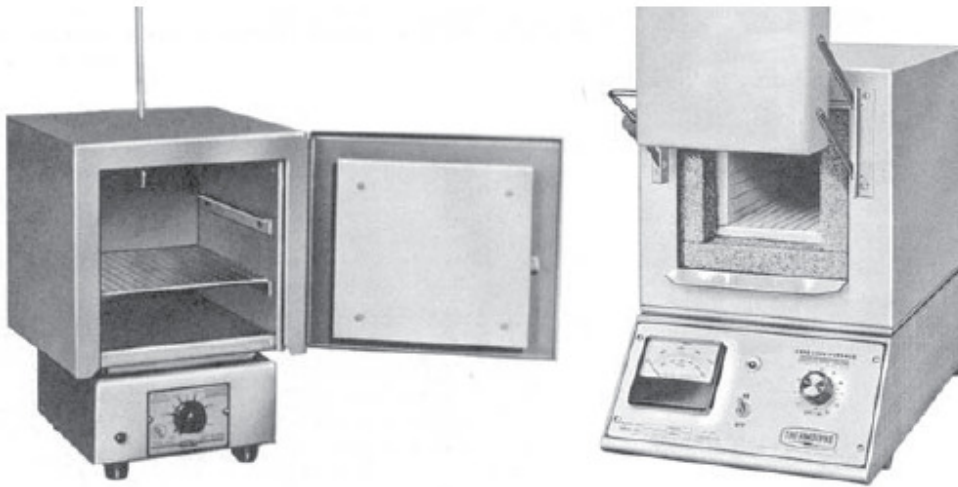
Med presesalno bučo in vodno črpalko mora praviloma biti še **zaščitna pasta**, ki preprečuje, da bi ob nenadnem zmanjšanju intenzivnosti odsesavanja vdrla v presesalno bučo voda iz črpalke. Pasta pa varuje tudi črpalko in preprečuje, da bi se vanjo iz prenapolnjene presesalne buče vsesala raztopina.



Slika 2. Povezava lončka s presesalno bučo in pravilna priključitev presesalne buče na vodno črpalko

Zelo enostaven, a učinkovit pripomoček, ki ga uporabljamo v gravimetriji, je steklena palčka, na enem koncu obdana s kratko gumijasto cevko. Temu nastavku nekateri pravijo **policist**. S palčko z navzgor obrnjenim policistom si pomagamo kot z navadno palčko. Uporabljamo jo za mešanje raztopine in suspenzije in za usmerjanje tekočinskega toka pri dekantiranju bistrega dela skozi filter in pri prenosu oborine na filter. Na stene čaše, v kateri smo obarjali določeno sestavino, se lahko prime del oborine. Ko smo skozi filtrirno sredstvo oddekantirali vso raztopino in nato na filter prenesli zadnje ostanke oborine, si s policistom pomagamo in odstranimo še zadnje obloge ter tudi te s tekočinskim tokom prenesemo na filter.

V gravimetriji je zelo pomembno tudi sušenje oz. žarenje oborin, ki mora potekati pri predpisani temperaturi in po predpisanem postopku. Oborine sušimo v **sušilniku**, kjer je mogoče doseči temperature do 200 °C ali 300 °C, najpogostejše pa so temperature okrog 110 °C, žarimo pa jih v **žarilni peči**, kjer lahko zagotovimo celo 1200 °C. Višje temperature uporabljamo, kadar moramo oborine termično pretvoriti v drugo kemijsko spojino, ki je za končno tehtanje primernejša.



Slika 3. Sušilnik in žarilna peč

Sušene ali žarene oborine shranimo v **eksikatorju**, ki mora vsebovati suho **sušilno sredstvo**. Preden postavimo zelo vroč predmet v eksikator, moramo počakati vsaj 60 sekund, da se njegova temperatura toliko zniža, da se ne bo zrak v eksikatorju preveč segrel. Če bi se namreč močno segret zrak v zaprtem eksikatorju ohladil, bi nastal podtlak. Eksikator bi zelo težko odprli, pri tem pa bi še lahko zaradi nenadnega povečanja tlaka popokali lončki. Če damo prevroč predmet v eksikator, se tudi lahko zgodi, da se mast, ki tesni spoj med eksikatorjem in pokrovom, preveč zmehta in pokrov zdrsne z eksikatorja.

Eksikatorja po nepotrebnem nikoli ne odpiramo ali puščamo odprtega. Sušilno sredstvo moramo dovolj pogosto regenerirati s sušenjem. Silikagel posušimo pri 150 °C. Pri polnjenju eksikatorja s sušilnim sredstvom si pomagamo tako, da potisnemo v sredino eksikatorja tulec, ki smo ga zvili iz lista papirja, in skozenj na dno nasujemo sušilno sredstvo. Eksikatorja nikoli ne poskusimo odpreti z dvigom pokrova v navpični smeri! Spoj med eksikatorjem in pokrovom tesni mast. Pokrov bi lahko s seboj dvignil tudi eksikator, ko bi tesnjenje popustilo. Eksikator bi se odlepil od pokrova in ob padcu najverjetneje razbil. Zato eksikator pravilno odpiramo tako, da pokrov previdno povlečemo k sebi v vodoravni smeri.

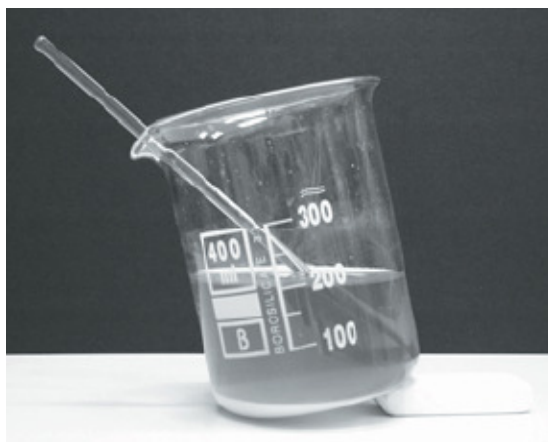


Slika 4. Pravilno odpiranje eksikatorja

## 1.5 Pomembne operacije v gravimetriji

Pri obarjanju se vselej natančno držimo predpisanih postopkov. Kakršnekoli poenostavitve ali odstopanja od predvidenih pogojev se zelo hitro in očitno maščujejo, saj dobimo oborine, ki delno prehajajo skozi filter, namesto da bi se na filtrirnem sredstvu popolnoma zadržale. Iz tega sledi negativna sistematična napaka v končnem rezultatu. Dobljeni rezultat je prenizek.

Nekatere operacije, ki sledijo obarjanju, je treba natančneje opisati. Najprej je pomembno že, kako postavimo čašo po dodatku obarjalnega reagenta. Če pustimo stati čašo na ravni podlagi, se bo oborina razporedila po celotnem dnu, nad njo pa bo po daljšem času ostala bistra raztopina. Ko bomo čašo nagnili, da bi skozi filtrirno sredstvo odlili bistri del, se bo začela oborina premikati proti tisti strani čaše, na kateri je izliv, pri tem pa bo skalila prej bistro raztopino. Rešitev je v tem, da takoj po dodatku obarjalnega reagenta čašo, ki vsebuje suspenzijo, na strani, ki je nasprotna tisti z izlivom, podstavimo s primernim ploščatim predmetom, npr. s škatlico vžigalic (slika 5). Tako se bo oborina zbrala že na tistem delu dna, ki je bližji izlivu, zaradi česar bo bolj ostala ob dnu, ko bomo čašo nagnili, da bi odlili bistri del.



Slika 5. Pravilno podstavljanje čaše po obarjanju

Operacija, ki sledi, je **filtriranje s presesavanjem**. To je filtriranje s pomočjo vodne črpalkke. Med filtriranjem z vodno črpalko spreminjamo intenzivnost odsesavanja zraka. Kadar hitrost odsesavanja povečujemo, kar pomeni, da povečujemo pretok vode skozi črpalko, težav ni. Če pa nameravamo hitrost odsesavanja zmanjšati ali pa odsesavanje celo prekiniti, moramo pred tem s presesalne buče odklopiti gumijasto cev, kajti sicer se lahko zgodi, da bo zaradi razlike v tlaku v presesalno bučo vdrla voda.

Filtriranje začnemo tako, da ob intenzivnem odsesavanju zraka najprej ob palčki odlijemo skozi filtrirno sredstvo bistro raztopino. Če bi vsebino čaše premešali in začeli na filter prelivati suspenzijo, bi se že takoj v začetku delno zamašile pore filtrirnega sredstva, kar bi proces bistveno upočasnilo. Ko smo bistri del odlili, zmanjšamo pretok vode v črpalki na minimum in začnemo s tokom primerne spiralne tekočine ob palčki na filter prenašati oborino. Počakamo, da se na filtru ustvari tanek film oborine, nakar lahko brez bojzani, da bi del oborine potegnili skozi filter, ponovno povečamo pretok vode v črpalki in s tem pospešimo celoten postopek. Ko smo prenesli na filter vso oborino in splaknili čašo, odstranimo s policistom še morebitne obloge, ki so ostale prijete na stene posode in jih tako, kot smo prej oborino, prenesemo na filter. Na filtru



lahko nato s primerno spiralno tekočino še dodatno speremo oborino, če je tako predpisano v postopku. Opozorimo še, da je pomembno, če je med celotnim postopkom palčka bodisi nad podstavljeno čašo bodisi nad filtrirnim lončkom, nikoli pa prosta, zunaj obeh posod, ker se pri tem kaj hitro lahko zgodi, da del oborine izgubimo. To pa vpliva na končni rezultat.



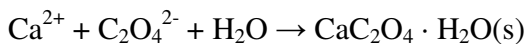
Slika 6. Pravilno prenašanje raztopine in oborine v filtrirni lonček

## 1.6 Določanje kalcija v šumečih kalcijevih tabletah

Pri tej vaji boste z uporabo gravimetrije določili, koliko kalcija je v posamezni šumeči tableti. Kot rezultate boste podali maso tablete, maso kalcija v tableti in masni delež kalcija v tableti.

### Kemijska osnova metode

Določanje kalcija temelji na obarjanju z amonijevim oksalatom, ki poteče po reakciji:



Pri obarjanju v hladnem lahko v začetku nastajata kalcijev oksalat tudi kot dihidrat in trihidrat. Ker pa je monohidrat najstabilnejši se oba po določenem času pretvorita v monohidrat. Pretvorbo pospeši segrevanje, zato pri obarjanju v vročem nastane monohidrat neposredno.

Ker je topnostni produkt kalcijevega oksalata pri 25 °C razmeroma ugoden ( $K_s = 2 \cdot 10^{-9}$ ), lahko že majhen presežek oksalatnih ionov topnost oborine toliko zmanjša, da je zanemarljiva. Izračunajte ravnotežni koncentraciji kalcijevih ionov v raztopini, če je oborina v stiku s prečiščeno vodo ali pa z raztopino amonijevega oksalata koncentracije 1 mmol/L!



Razredčena raztopina amonijevega oksalata je zato primerna za spiranje nastale oborine. Pri tem pa je razumljivo, da prisotnost kislin poveča topnost oborine, saj se zato, ker je oksalna kislina šibka kislina, ob nakisanju del oksalatnih ionov, ki so v ravnotežju z oborino, porabi in pretvori v hidrogenoksalatne ione, ti pa naprej v oksalno kislino. Napišite obe omenjeni reakciji!



Topnost oborine je pri pH 4 zaradi tega 1,6-krat večja kot v čisti vodi, pri pH 3 pa že 4,2-krat večja. Ker pa vemo, da presežek amonijevega oksalata deluje ravno nasprotno kot kislina in zmanjšuje topnost oborine, lahko tako dosežemo kvantitativno obarjanje kalcija tudi pri pH 4. To je pomembno, ker so izkušnje pokazale, da nastane v hladnem in pri obarjanju iz nevtralne ali amoniakalne raztopine oborina s tako drobnimi delci, da jo je težko filtrirati.

Optimalni postopek za obarjanje kalcija z oksalatom je takle: Amonijev oksalat dodajamo v vročo kislno raztopino in šele nato z raztopino amoniaka zvišamo pH. Delci oborine, ki se izoblikujejo, ko pustimo suspenzijo stati eno uro, so dovolj veliki, da jih je mogoče zadržati na filtru.

Nastala oborina nudi številne nadaljnje možnosti. Če oborino  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sušimo pri  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , izgubi le odvečno vlago, pri temperaturah nad  $120\text{ }^\circ\text{C}$  pa začne oborina oddajati kristalno vodo (če je zrak bolj suh kot normalno, pa že med  $105\text{ }^\circ\text{C}$  in  $110\text{ }^\circ\text{C}$ ). Pri sušenju med  $210\text{ }^\circ\text{C}$  in  $320\text{ }^\circ\text{C}$  dobimo tako  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , ki ni higroskopno, ko ga ohladimo. Pri temperaturah nad  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se začne ta oborina kvantitativno pretvarjati v  $\text{CaCO}_3$ , pretvorba je popolna pri temperaturah med  $440\text{ }^\circ\text{C}$  in  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Nad to temperaturo pa se začne pretvorba v  $\text{CaO}$ , ki pa je dovolj hitra šele pri temperaturah med  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  in  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Ohlajeni kalcijev oksid privzema vlago in ogljikov dioksid iz zraka, zato moramo še vročega prenesti v eksikator. Tehtamo pa ga lahko le v zaprti posodi. Ima tudi majhno molsko maso. Zaradi vsega tega je od vseh navedenih oblik za gravimetrično določanje kalcija ta oblika najmanj primerna. Lahko pa  $\text{CaO}$  tako kot  $\text{CaCO}_3$  z izparevanjem z žveplovo kislino pretvorimo v  $\text{CaSO}_4$ , ki doseže konstantno maso pri  $240\text{ }^\circ\text{C}$ . Podobno je mogoča pretvorba tudi v  $\text{CaF}_2$ , ki je tako kot  $\text{CaSO}_4$  primerna tehtalna oblika za določanje kalcija.

### Reagenti

Pri tej metodi je obarjalni reagent raztopina amonijevega oksalata s koncentracijo  $40\text{ g/L}$ . Nastalo oborino bomo spirali z ohlajeno raztopino amonijevega oksalata, ki je od  $0,1\text{ }%$  do  $0,2\text{ }%$ . Za uravnavanje pH pa potrebujemo poleg raztopine indikatorja metil rdeče ( $0,1\text{ }%$  alkoholna raztopina), ki pri pH med  $4,4$  in  $6,2$  spremeni obarvanost iz rdeče v rumeno, še raztopini  $\text{HCl}$  in  $\text{NH}_3$ , ki sta pripravljena iz enakih delov koncentrirane raztopine in prečiščene vode. Raztopina  $\text{NH}_3$  mora biti pred uporabo prefiltrirana skozi najgostejši filtrirni papir.

**1.6-1/1 Določanje kalcija v šumečih kalcijevih tabletah**

Šumečo tableto stehamo v primerni suhi tehtalni posodi. Ker je tableta higroskopna, mora biti v tehtnici silikagel. Tableto prenesemo v dovolj veliko čašo ( $V = 600 \text{ mL}$ ), v kateri je že pripravljena steklena palčka, in čašo takoj pokrijemo z urnim steklom. Vključimo električni kuhalnik. V čašo damo 20 mL prečiščene vode in 30 mL raztopine HCl. Čašo pokrijemo z urnim steklom in jo postavimo na ploščo električnega kuhalnika. Ko raztopina zavre, čašo odstavimo. S puhalko splaknemo s prečiščeno vodo spodnjo stran urnega stekla v čašo. Nato oplaknemo še stene čaše. Pravilno spiramo tako, da začnemo ob zgornjem robu in se s konico puhalko kot po spirali ob steni čaše pomikamo navzdol. Pri tem se s konico puhalko ne smemo dotakniti stene, ker bi tako notranjost puhalko lahko kontaminirali. V čašo dodamo toliko prečiščene vode, da doseže raztopina skupni volumen približno 400 mL. V raztopino dodamo dve kapljici raztopine indikatorja metil rdeče. Preverimo, če so zunanje stene čaše suhe in šele nato čašo ponovno postavimo na ploščo električnega kuhalnika. Pazite, ker steklena posoda, ki je zunaj mokra, lahko pri segrevanju počí! Ko raztopina zavre, jo odstavimo, pri tem pa moramo ravnati zelo previdno, saj je čaša z vrelo raztopino precej polna. Pri odstavljanju si pomagamo s krpo, ki jo zložimo v približno štiri centimetre širok trak, s katerim pod robom tesno objamemo čašo. Izključimo električni kuhalnik. V raztopino damo z merilnim valjem počasi ob palčki med mešanjem 100 mL obarjalnega reagenta. S puhalko nato med mešanjem počasi dodajamo raztopino  $\text{NH}_3$ , dokler obarvanost ne preide iz rožnate v bolj rumenkasto (ne v izrazito rumeno). Čašo pustimo stati eno uro, med tem pa stehamo pravilno očiščeni in posušeni filtrirni lonček.

Po eni uri preverimo popolnost obarvanja kalcija, tako da dodamo nekaj kapljic obarjalnega reagenta in opazujemo, če se v bistrem delu pojavi motnost. Če motnosti ni, je bilo obarvanje popolno in lahko začnemo s filtriranjem.

Zamašek s tulpo najprej spojimo s presesalno bučo. Na tulpo natakemo gumijasto manšeto, ki jo zavijemo v notranjost tulpe. Bučo spojimo s cevjo vodne črpalke. Črpalke odpremo. Filtrirni lonček potisnemo v tulpo. Pri močno odprti črpalci skozi lonček oddekantiramo bistri del. Ves čas pa pazimo, da raven tekočine v presesalni buči ne naraste preveč. Preden pa se presesalna buča toliko napolni, da bi lahko potegnili raztopino v vodno črpalke, odklopimo gumijasto cev in presesalno bučo spraznimo. Ko smo skozi filter odlili ves bistri del, pretok v črpalci zmanjšamo na minimum in začnemo s pomočjo prečiščene vode na filter ob palčki prenašati oborino. Ko se na filtru ustvari tanek film oborine, lahko pretok v črpalci spet povečamo. Ko je čaša povsem prazna in čista, začnemo s spiranjem oborine na filtru. Skozi filtrirni lonček, ki ga skoraj do roba napolnimo z ohlajeno raztopino amonijevega oksalata (od 0,1 % do 0,2 %), petkrat zapored presesamo izpiralno raztopino. Med zadnjim spiranjem prestrežemo z urnim steklom nekaj kapljic filtrata in preverimo, če v njem ni več klorida (ravnamo kot pri kvalitativnem dokazovanju klorida). Če je oborina dobro sprana, damo lonček v sušilno peč, kjer oborino sušimo eno uro pri  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Po končanem sušenju počakamo, da se lonček približno eno minuto ohlaja zunaj eksikatorja, šele nato ga prenesemo v eksikator. Hladen lonček ponovno stehamo.

Opisani postopek natančno prikažite v obliki diagrama poteka, ki naj zajema vse bistvene podatke, da vam bo pri vaji lahko vodilo za eksperimentalno delo.



V poročilo o analizi boste vključili tudi opis aparaturne in priborne opreme. Naj spomnimo na nekatera pravila, ki jih pri tem upoštevamo. Seznam aparaturne in priborne opreme začnete z uvodnim stavkom npr.: »Pri delu sem uporabil/-a:« ali »Za izvršitev naloge rabimo:« ipd. in nato v alinejah ali v stavku naštejete uporabljene aparature in pribor. Pri aparaturni opremi navedite proizvajalca, mesto in državo. Pri volumetričnem priboru navedite nazivni volumen, razred pribora (A, AS, B), toleranco volumna, proizvajalca, mesto in državo. Kemikalij ne boste navajali, ker raztopin niste sami pripravili in podatkov nimate. Kako kemikalije pravilno opišemo, ste spoznali pri Praktikum iz kemije. V poročilo vključite le seznam reagentov in raztopin z opredelitvami njihove sestave in koncentracij. Opis reagentov začnete z uvodnim stavkom. Upoštevajte ta navodila tudi pri nadaljnjih poročilih.

Poiščite najnovejše IUPAC podatke za relativne atomske mase H, C, O in Ca, ki jih boste rabili pri računanju.



**Določanje kalcija v šumečih kalcijevih tabletah  
(Poročilo o analizi)**



Ime in priimek:

**1. Aparature in pribor**

**2. Reagenti in raztopine**

### 3. Meritve in računi

Masa tablete: \_\_\_\_\_

Masa filtrirnega lončka: \_\_\_\_\_

Masa filtrirnega lončka z oborino: \_\_\_\_\_

Masa oborine: \_\_\_\_\_

Kot rezultate podajte maso tablete, maso kalcija v tableti in masni delež kalcija v tableti! Masni delež kalcija izrazite v %, podajte pa ga s tremi signifikantnimi mesti!

### 4. Rezultat analize

Vse rezultate zapišite pravilno in popolno.

#### Podpis:

---

Napišite kemijsko formulo, ki velja za oborino, ki ste jo sušili pri 105 °C!

*R*

Katera je tista minimalna masa, ki jo je na navadni analizni tehtnici še smiselno tehtati, če naj velja, da je nezanesljivost tehtanja ob nezanesljivosti, ki jo h končnemu rezultatu prispevajo druge stopnje analiznega postopka, zanemarljiva?

*R*

Kolika je minimalna količina kalcija, ki bi jo še lahko določili, če zahtevamo, da naj masa oborine ne bo pod mejo, ki ste jo ravnokar navedli za tehtanje? Odgovore poiščite za vse oblike, ki so lahko končna tehtalna oblika pri določanju kalcija z oksalatom!

*R*

Za rutinsko delo so včasih veliko uporabljali tako imenovane gravimetrične faktorje, ki so v kemijskih priročnikih zbrani v obsežnih tabelah. Če z ustreznim gravimetričnim faktorjem ( $f$ ) pomnožimo maso oborine, dobimo takoj maso določane sestavine. Napišite formulo za gravimetrični faktor in izračunajte gravimetrične faktorje za vse oblike, ki so lahko končna tehtalna oblika pri določanju kalcija z oksalatom!

R

Kateri gravimetrični faktor je za določanje kalcija najugodnejši?

R

## VPRAŠANJA

1. Kaj je v kvantitativni analizi kemiji rezultat in kako pravilno podamo končni rezultat, če smo lahko zaradi zadostnega števila določitev rezultate statistično vrednotili?
2. V tabeli prikažite ustrezne simbole in SI enote za te fizikalne veličine: masa (snovi), množina (snovi), koncentracija (množinska), koncentracija (masna) in masni delež!
3. Katera številčna mesta označujemo z izrazom signifikantna mesta? Napišite po en primer rezultatov z dvema, s tremi in štirimi signifikantnimi mesti!
4. Kako zaokrožujemo števila, pri katerih sledi zadnjemu signifikantnemu mestu samo še 5? Napišite dva primera, ki ponazarjata uporabo tega pravila! Kdaj pravilo ne velja?
5. Koliko signifikantnih mest imajo rezultati, ki smo jih podali na tale način: a) 2,372, b) 8,300, c) 0,0013, č) 0,0295, d) 0,0100?
6. Napišite formulo za izračun standardnega odklona in koeficienta variacije! Kaj najpogosteje štejemo, kot srednjo vrednost? Napišite tudi to formulo!
7. V čem je razlika med pojmom: ponovljivost rezultatov in pravilnost rezultatov in kako ju izražamo?
8. V katerem območju so odstotni relativni standardni odkloni za tehtanje uteži različnih mas na navadni analizi tehtnici? Pod katero maso tehtanje ni več tako zanesljivo, da bi veljalo, da je nezanesljivost tehtanja v primerjavi z nezanesljivostjo drugih stopenj postopka zanemarljiva?
9. Katere štiri stopnje zajema predpriprava filtrirnih lončkov za gravimetrijo? Navedite tudi vsa dodatna pravila, ki veljajo za posamezne stopnje!
10. Katere stopnje obsega gravimetrični postopek?
11. Katera filtrirna sredstva poznamo, v čem so razlike in v čem podobnosti? Kakšne so značilnosti posameznih filtrirnih sredstev?
12. Kako presesalno bučo pravilno povežemo z vodno črpalko in kaj s tem preprečimo?
13. Kaj je v gravimetriji policist in čemu služi?
14. V čem se razlikujeta sušilna in žarilna peč in kdaj uporabimo eno in kdaj drugo?
15. Čemu služi eksikator?
16. Kako regeneriramo silikagel in kako najlažje z regeneriranim silikagelom napolnimo eksikator?
17. Česa vsega pri uporabi eksikatorja ne smemo narediti?
18. Kaj se lahko zgodi, če se pri obarjanju ne ravnamo popolnoma po predpisanem postopku in kako se to kaže?
19. Kaj naredimo, če želimo med filtriranjem zmanjšati pretok vode v vodni črpalki? V čem je vzrok?
20. Na kratko povzemite potek filtriranja oborine s presesavanjem!
21. Kako vpliva na topnost kalcijevega oksalata kislina in kako presežek oksalatnih ionov? Kako je mogoče doseči kvantitativno obarjanje kalcija tudi pri pH 4? V čem je slabost obarjanja kalcija z oksalatom iz hladne in nevtralne ali amoniakalne raztopine?
22. Opišite optimalni postopek za obarjanje kalcija z oksalatom in opišite, kako po obarjanju postavimo čašo in zakaj! Napišite kemijske enačbe, ki opisujejo vse termične pretvorbe, ki nastopijo pri segrevanju  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , in pripišite, pri katerih temperaturah dobimo v posameznih primerih obliko, ki je primerna za tehtanje!
23. Napišite formulo za gravimetrični faktor!

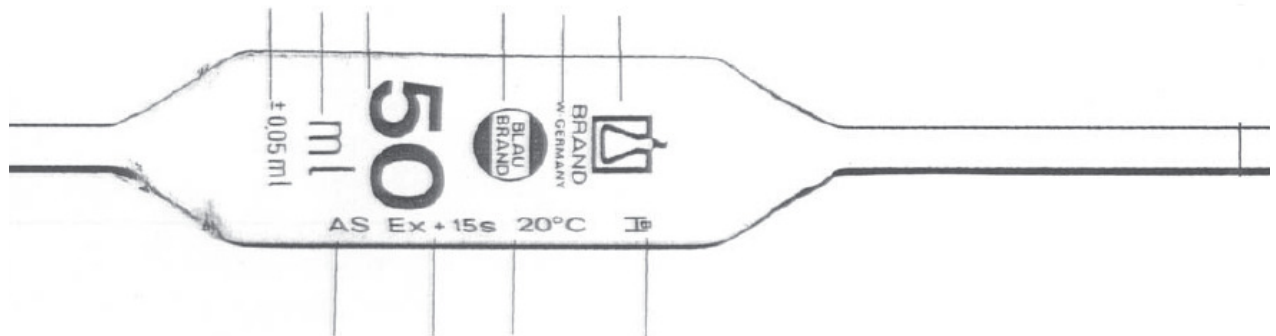


## 2. VOLUMETRIJA

Volumetrija zajema širši sklop metod, ki se lahko razlikujejo po svoji kemijski osnovi. Vsem pa je skupno, da je pri vseh volumen tista merjena fizikalna veličina, ki pove, koliko določane sestavine je bilo v vzorcu. Postopek za določanje kalcija, ki bo prvi primer volumetrične analize, ki jo boste opravili, je bil v biomedicinskih laboratorijih v nekoliko prilagojeni obliki v uporabi za analizo biološkega materiala.

### 2.1 Volumetrične naprave

Volumetrične naprave so, kot pove že samo ime, namenjene natančnemu odmerjanju volumna. Najbolj klasični primeri tovrstnega pribora so pipete, birete, volumetrične steklenice, imenovane tudi bučke, ter merilni valji ali menzure. Za ves ta pribor, kot že veste, veljajo določena pravila označevanja. Pravilno označena pipeta je prikazana na sliki 7. Na sliko 7 dopišite pomen posameznih oznak.



Slika 7. Primer pravilno označene pipete

### 2.2 Pravilna tehnika pipetiranja

Pipetiranje je operacija, ki je v laboratorijih zelo pogosta. S pipetiranjem odmerjamo standardne in kalibracijske raztopine ali pa odvozamo del vzorca, ki ga bomo analizirali. Temperatura raztopin, ki jih pipetiramo, ne sme bistveno odstopati od 20 °C. Utemeljite, zakaj!

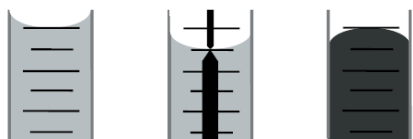


Kako bi na rezultat določitve koncentracije vplivalo, če bi vzeli raztopino vzorca neposredno iz hladilnika in bi takoj nato vzorec za analizo odmerili s pipeto? Ali bi bila določena koncentracija prenizka ali previsoka?



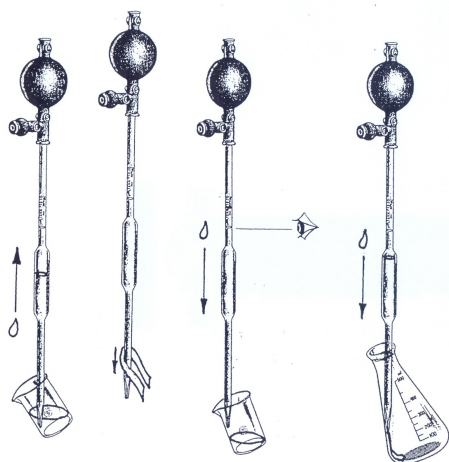
Osnovna pravila, ki smo jih navedli že ob koncu kvalitativne analize, ko smo opisali, kako pravilno ravnamo z vzorci, veljajo tudi v kvantitativni analizi kemiji. V osnovno posodo, ki vsebuje vzorec, v standardno ali kalibracijsko raztopino s pipeto nikoli ne posežemo. Pravilno ravnamo tako, da z obračanjem zaprte posode raztopino najprej premešamo, saj se je lahko v posodi, ki je dalj časa stala pri miru, ustvaril koncentracijski gradient. Čisto posodo, npr. manjšo čašo, iz katere bomo raztopino pipetirali, nato trikrat oplaknemo z malo raztopine. Z raztopinami ravnamo racionalno in se vselej trudimo, da jih porabimo čim manj. Nato odlijemo v čašo del raztopine in iz nje s pipeto odmerimo alikvot. Raztopine, ki ostane po pipetiraju, nikoli ne zlijemo nazaj v osnovno posodo. Če je med posameznimi pipetiraji večji časovni razmak, moramo raztopino, ki je dalj časa stala v odprti posodi (npr. v čaši), zavreči, saj se je zaradi odhlapevanja vode že lahko v njej spremenila koncentracija sestavin.

Menisk tekočine se oblikuje glede na lastnosti tekočine. Če so privlačne sile med steklom in tekočino večje od privlačnih sil v sami tekočini, se bo menisk oblikoval tako, da bo raven tekočine v sredini nižja. Tako je pri večini vodnih raztopin. V nasprotnem primeru se menisk oblikuje tako, da je raven tekočine v sredini cevi višja, kot je to npr. pri živem srebru. Pri uravnavanju ravni tekočine na oznako upoštevamo raven tekočine v sredini meniska (slika 8). Pri volumetričnih napravah, ki imajo oznake po Schelbachu, je ozadje pipete mlečno belo, po sredini pa teče modra črta. Zaradi loma svetlobe vidimo na meji tekočine in zraka črto zoženo, kar nam olajša uravnanje meniska ali pa pravilno odčitavanje volumna.



Slika 8. Uravnavanje meniska tekočine v pipeti

Pravilno tehniko pipetiranja poznate. Najpomembnejše stopnje pipetiranja grafično prikazujemo na sliki 9. Na sliko dopišite, katere stopnje prikazujejo posamezne risbe!



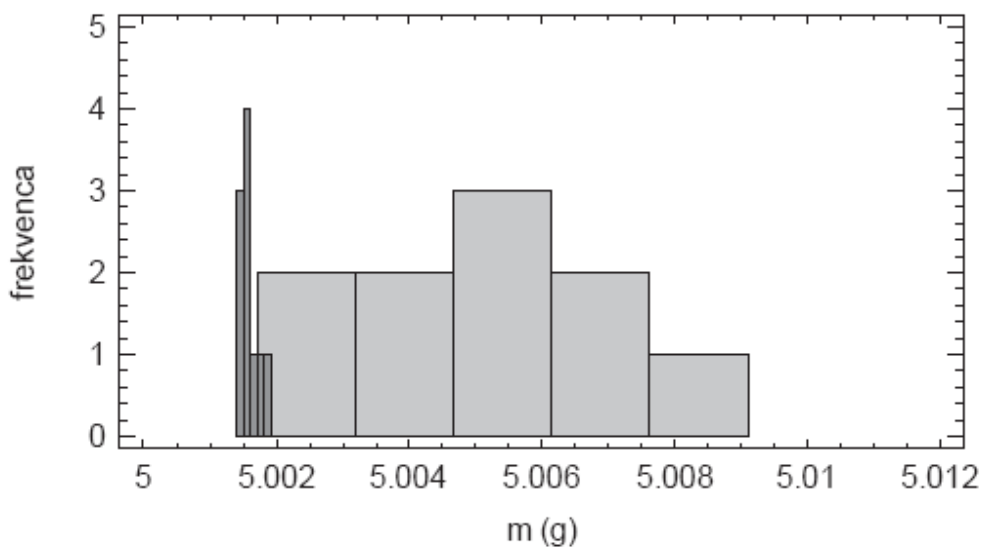
Slika 9. Najpomembnejše stopnje pri pipetiranju

### 2.3 Preverjanje in kalibracija pipet

Kot veste, volumetrične naprave preverjamo, pa tudi umerjamo ali kalibriramo s tehtanjem. Zato smo v posodo na tehtnici s polnilno pipeto desetkrat zapored odmerili pet mililitrov prečiščene vode. Iz dobljenih mas smo izračunali aritmetično sredino, standardni odklon in odstotni relativni standardni odklon.

Za primerjavo smo desetkrat zapored stehali petgramsko utež in izračunali iste statistične parametre. Porazdeljevanje rezultatov obeh tehtanj prikazujemo v obliki histogramov (slika 10). Histogram na levi strani ustreza tehtanju uteži, tisti na desni pa tehtanju alikvotov, odmerjenih s polnilno pipeto.

Komentirajte sliko.



Slika 10. Primerjava histogramov za tehtanje uteži ( $n = 10$ ) in tehtanje alikvotov, odmerjenih s polnilno pipeto ( $n = 10$ ).

V tabeli 3 povzemamo najpomembnejše statistične parametre za prikazani primer. Pri tehtanju uteži je bil odstotni relativni standardni odklon 0,0034 %, pri odmerjanju volumna s polnilno pipeto pa 0,041 %. Razlika med obema je torej več kot desetkratna. Uporabite podatke iz tabele 3 in pravilno podajte končna rezultata obeh tehtanj!



Tabela 3. Najpomembnejši statistični parametri za desetkratno tehtanje uteži in desetkratno tehtanje prečiščene vode, odmerjene s polnilno pipeto

	Aritmetična sredina	Standardni odklon	Odstotni relativni standardni odklon
Tehtanje uteži	5,00054 g	$\pm 1,71594 \cdot 10^{-4}$ g	$\pm 0,0034$ %
Tehtanje odmerjenih volumnov (pipeta 5 mL)	5,00493 g	$\pm 2,0331 \cdot 10^{-3}$ g	$\pm 0,041$ %

Izračunajte napako rezultata in relativno napako, ki bosta povedali, koliko resnična masa uteži odstopa od nazivne mase!



Za izračun pravilnosti odmerjanja volumna s pipeto pa je treba najprej iz aritmetične sredine mas izračunati aritmetično sredino volumnov. Pri natančnih izračunih upoštevamo ne le gostoto vode, temveč tudi vzgon, ki vpliva na rezultate tehtanja. Vse to je že upoštevano v faktorju  $Z$ , ki ga standard ISO DIS 8655 podaja za različne temperature in zračni tlak 101,3 kPa. Naše meritve so bile opravljene pri temperaturi 20 °C, iz česar sledi za faktor  $Z$  vrednost 1,0029 mL/g. Če s to vrednostjo pomnožimo aritmetično sredino mas, dobimo aritmetično sredino odmerjenih volumnov.

Izračunajte napako in relativno napako pipete z nazivnim volumnom 5 mL, ki smo jo preverjali s tehtanjem, in ugotovite, če ta pipeta izpolnjuje zahteve za razred B, v katerem je toleranca za odstopanje od nazivnega volumna  $\pm 0,022$  mL!



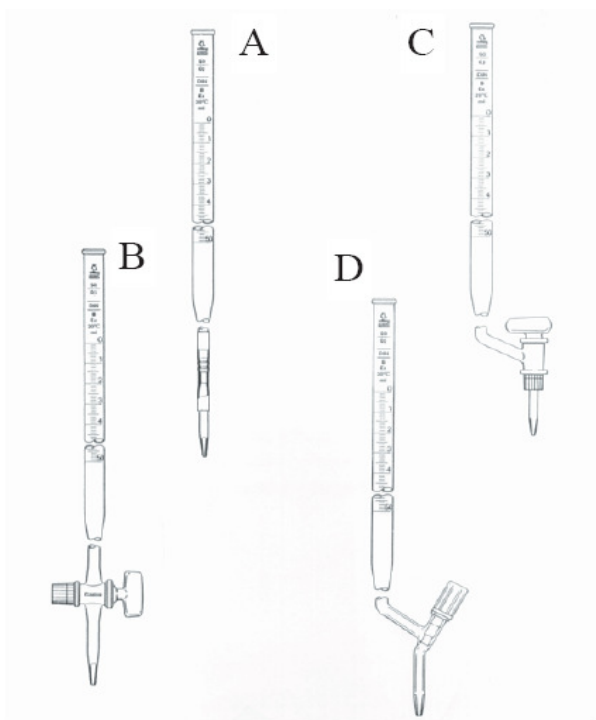
## 2.4 Birete

Druga pomembna skupina volumetričnih naprav so birete. Pravila označevanja so pri biretah zelo podobna kot pri pipetah. Ker pomen posameznih znakov za volumetrične naprave že poznate, boste znali vse potrebno razbrati tudi iz oznak na bireti. Na sliki 11 so prikazane najenostavnejše birete, ki pa imajo različne ventile. Bireta z oznako A ima kroglični ventil z gumijasto cevko, v kateri je steklena kroglica. Opišite, kako deluje tak ventil! (Spomnite se na žogico za pipetiranje!)



Pretok tekočine iz biret B in C uravnavamo s tako imenovanim petelinčkom. Njegovo delovanje temelji na vrtiljivem valjčku, skozi katerega je zavrtan kanal, iz katerega lahko izteka tekočina,

kadar je valj v taki legi, da kanal poveže zgornji del birete s spodnjim. Bireta D ima igličast ventil za uravnavanje hitrosti iztekanja tekočine.

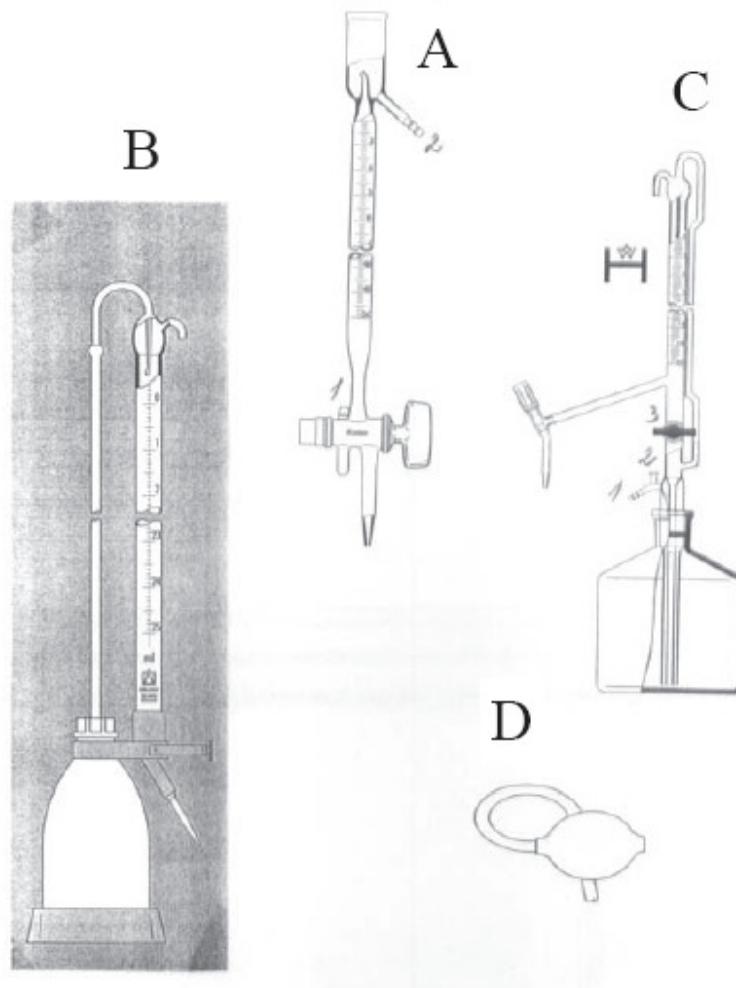


Slika 11. Enostavnejše birete z različnimi vrstami ventilov

Poznamo tudi **bolj izpopolnjene birete**, ki so prikazane na sliki 12. Bireta A se napolni, ko zasukamo petelinček, da lahko iz vezne posode v bireto skozi priključek 1 priteče tekočina, ki bireto napolni od spodaj navzgor. Pri tej bireti se tako kot tudi pri biretah B in C, raven tekočine samodejno uravna na oznako nič. Odvečna tekočina pri bireti A skozi priključek 2 po cevi odteče v podstavljeno posodo.

Bireta B je s cevjo povezana s polietensko posodo. Če posodo stisnemo, se začne bireta polniti od zgoraj. Ko raven tekočine v bireti doseže oznako nič, se odvečna tekočina po cevi pretoči nazaj v posodo. Bireto C polnimo s pomočjo gumijaste žogice, ki jo spojimo s priključkom 1. Če z roko zatesnimo odprtino na mestu 2, lahko s stiskom žogice v posodi ustvarimo nadtlak. Ta potisne tekočino po vzporedni cevi navzgor in tako začne od zgoraj polniti bireto. Odvečna tekočina tudi tu steče nazaj v posodo. S petelinčkom 3 bireto po končanem delu izpraznimo.

V laboratorijih, kjer opravijo zelo veliko titracij, se danes klasične birete skoraj ne uporabljajo več. Nadomeščajo jih **digitalne birete**, pri katerih ni več težav s pravilnim odčitavanjem meniska. Podatek o volumnu iztočene tekočine lahko med titracijo v katerem koli trenutku preberemo z digitalnega prikaza. Verjetnost grobih napak pri odčitavanju volumnov je tu bistveno manjša kot pri klasičnih biretah.



Slika 12. Bolj izpopolnjene birete, ki pa se razlikujejo po načinu polnjenja

Še bolj izpopolnjeni so **titratorji**, pri katerih je polnjenje in praznjenje cilindra, ki nadomešča bireto, že mehanizirano, zato to opravi elektromotor. Cilindri se tako kot birete razlikujejo po nazivnih volumnih. Tudi pri titratorjih razberemo podatek o volumnu iztočene tekočine z digitalnega prikaza. Dodatna prednost teh titratorjev je, da zgornjo enoto, ki obsega cylinder z batom in steklenico z raztopino za titracijo, lahko zelo enostavno snamemo in nadomestimo z drugo enoto, ki omogoča, da v zelo kratkem času opravimo z istim titratorjem več različnih titracij. Titratorje lahko tudi programiramo in tako dobimo ob koncu titracije na digitalnem prikazu namesto podatka o volumnu že kar končni rezultat analize.

### 2.5 Pravilna tehnika titriranja

Opisali bomo tehniko titriranja z najenostavnejšo bireto, pri kateri moramo prav vse operacije narediti sami. Bireto vpnemo v stojalo in preverimo, ali je povsem navpična, saj bomo le v tem primeru lahko volumne pravilno odčitavali. Njeno lego uravnamo tudi po višini, ker mora konica birete pri titraciji segati v erlenmajerico. Pripravimo si belo podlago, na kateri bo spreminjanje obarvanosti najvidnejše. Pod bireto postavimo čašo.



Slika 13. Bireta z digitalnim prikazom in avtomatski titrator

V cev birete vstavimo lij s kratkim vratom. Pripravimo si tudi manjšo čašo, s pomočjo katere bomo bireto polnili z raztopino. Njeno notranjost nekajkrat speremo z raztopino, ki jo bomo uporabljali za titracijo. Da zmanjšamo porabo raztopine pri spiranju, birete ne napolnimo do vrha, temveč le delno. Iz nje vzamemo lij in ga odložimo v temu namenjeno čašo. Bireto snamemo iz stojala. Držimo jo nad umivalnikom tako, da s počasnim vrtenjem in rahlim nagibanjem dosežemo, da raztopina postopno v celoti oplakne notranje stene. Raztopino nato izpustimo iz birete skozi kroglični ventil, da s tem oplaknemo tudi konico. Da lahko tekočina izpodrine zrak iz konice birete, ne zadošča, če odpremo le ventil, temveč moramo sočasno tudi konico birete usmeriti navzgor, da zraku omogočimo izhod.

Ko smo notranjost birete večkrat oplaknili, jo ponovno vrnemo v stojalo in jo s pomočjo lija napolnimo približno en centimeter nad oznako za ničlo. Poskrbimo, da nikjer v bireti ni zračnih mehurčkov. Iz nje vzamemo lij. Menisk uravnamo na ničlo, pod bireto podstavimo erlenmajerico in začnemo s titracijo. Pri titraciji upravljamo bireto z levo roko, erlenmajerico pa držimo v desni in njeno vsebino mešamo z mehкими krožnimi gibi. Ves čas titracije pozorno opazujemo obarvanost raztopine. Pri tem sprva opazamo, da raztopina, ki kane v erlenmajerico, na tem mestu sicer za trenutek spremeni obarvanost, a se prvotni izgled raztopine takoj povrne. Ko pa začne sprememba obarvanosti ostajati daljši čas, je to znak, da se bližamo končni točki titracije, zato moramo raztopino dodajati zelo počasi. V bližini te točke titracije ni odveč, če volumen večkrat odčitamo. S tem se zavarujemo, da podatka ne izgubimo, če bi se izkazalo, da smo pri zadnjem dodatku raztopino že pretitrirali. V splošnem velja, da je končna točka titracije dosežena, če je sprememba v obarvanosti raztopine obstojna 30 sekund. Ko se bližamo tej točki, je koristno, da z malo prečiščene vode, če je to mogoče, oplaknemo tudi stene erlenmajerice. Če domnevamo, da bi morali za dosego končne točke titracije dodati manj kot kapljico raztopine, s katero titriramo, si pomagamo tako, da na konici birete oblikujemo manjšo kapljico in jo z malo

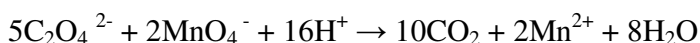
vode iz puhalke odplaknemo v erlenmajerico. Ko smo titracijo končali, upoštevamo čakalni čas, ki je pri biretah navadno 30 sekund, in nato odčitamo volumen raztopine, ki smo jo porabili za titracijo.

### 2.6 Posredno določanje kalcija s titracijo s kalijevim manganatom(VII)

Pri tej vaji boste s titracijo oksalata s kalijevim manganatom(VII) posredno določili kalcij v raztopini vzorca. Kot končni rezultat boste podali množinsko koncentracijo kalcija v vzorcu. Osvojili boste pravilno tehniko pipetiranja in titriranja. Spoznali boste postopek za standardizacijo raztopine kalijevega manganata(VII) in osvojili pravilno tehniko filtriranja skozi filtrirni papir.

#### Kemijska osnova metode

Za to določitev bomo izkoristili kemijsko osnovo, ki jo že poznate iz prejšnje vaje. Kalcij bomo oborili z amonijevim oksalatom. Ko se bo oborina pravilno izoblikovala, jo bomo s filtriranjem skozi filtrirni papir ločili od raztopine. Na filtru jo bomo dobro sprali, da bomo odstranili ves klorid in odvečni oksalat. Nato bomo podstavili čisto erlenmajerico, filtrirni papir prebodli in oborino prenesli v erlenmajerico ter jo raztopili z žveplovo kislino. Raztopino bomo v vročem titrirali s  $\text{KMnO}_4$  do prve obstojne rožnate barve. Reakcija, na kateri temelji titracija, je taka:



Zakaj smo zapisali, da je to posredno določanje kalcija?



Zakaj moramo, preden začnemo oborino prenašati v čisto erlenmajerico, preveriti, ali smo pred tem odstranili ves odvečni oksalat?



Napišite kemijske enačbe za reakcije, s katerimi boste preverjali, če je oborina dobro sprana! Definirajte tudi pogoje za te dokaze in napišite reakcijo za obarjanje kalcija z oksalatom ter reakcijo raztapljanja te oborine s  $\text{H}_2\text{SO}_4$ !



#### Reagenti

Reagenti, povezani z obarjanjem, so enaki kot pri gravimetriji.

Raztopina žveplove kisline, ki jo uporabimo za raztapljanje oborine, je pripravljena iz enega volumskega dela koncentrirane kisline in osmih delov prečiščene vode.



Žveplovo kislino potrebujemo tudi za nakisanje raztopine oksalata pri standardizaciji, le da za to uporabimo raztopino s koncentracijo 4 mol/L. Raztopina  $\text{KMnO}_4$  ima približno koncentracijo 0,02 mol/L.

### **2.6-1/1 Določanje kalcija s titracijo s kalijevim manganatom(VII)**

Ker postopek že poznate, ne bomo posebej poudarjali, kdaj čašo pokrijete z urnim steklom, kdaj uporabite palčko, kako odstavite čašo s kuhalnika in podobno. Za pravilno tehniko dela morate skrbeti sami!

V čašo z volumnom 400 mL odpipetiramo 2 mL raztopine vzorca in dodamo 10 mL raztopine HCl. Stene čaše oplaknemo s prečiščeno vodo in dodamo še toliko prečiščene vode, da skupni volumen raztopine doseže 200 mL. Dodamo dve kapljici indikatorja metil rdeče in raztopino segrejemo do vrenja. Čašo odstavimo. Počasi dodamo med mešanjem 25 mL bistrega amonijevega oksalata. Nato dodajamo po kapljicah raztopino  $\text{NH}_3$  toliko časa, da se obarvanost iz rdeče spremeni v rumeno.

Čašo pustimo stati v toplem prostoru eno uro. Po tem času odlijemo supernatant skozi papirni filter Whatman, No 40 ali 540 v podstavljeno čašo. Preverimo, če je v filtratu prisoten kalcij. Zagotoviti moramo kvantitativnost obarjanja. Oborino kvantitativno prenesemo na filter in jo tolikokrat speremo z malo hladne prečiščene vode, da v izpiralni raztopini ne zaznamo več oksalata in klorida.

Pod lij nato podstavimo čisto erlenmajerico. Filtrirni papir predremo s palčko in z vročo prečiščeno vodo v erlenmajerico prenesemo oborino.

Za delo z vročo prečiščeno vodo imamo posebne steklene puhalke, ki jih lahko postavimo na ploščo kuhalnika. Nekaj tovrstnih puhalok je prikazanih na sliki 14. Tekočina izteka iz puhalke, če s stiskom gumijaste žogice v posodi ustvarimo nadtlak, kar pa je mogoče le, če pred tem s prstom zatesnimo odprtino, skozi katero se sicer tlak v posodi izravnava z zunanjim. Če želimo predčasno prekiniti iztekanje tekočine, prenehamo s tesnjenjem omenjene odprtine.



Slika 14. Puhalke za vročo prečiščeno vodo

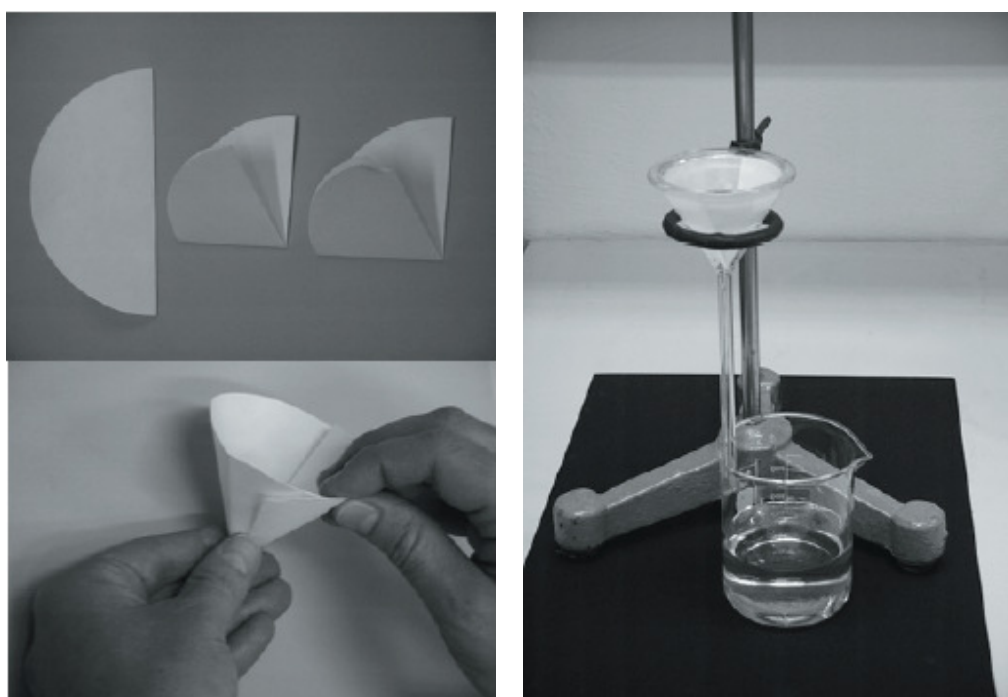
Ko smo v erlenmajerico prenesli oborino, filter spiramo z raztopino žveplove kisline (1+ 8). Smer spiranja mora biti taka, da se za preganjenim robom filtrirnega papirja ne nabira oborina. Ob koncu spiranja ta rob odgrnemo in tudi za njim filtrirni papir speremo s kislino. Pri tem spiranju

se erlenmajerica navadno napolni do približno 150 mL. Spiranje filtra končamo z vročo vodo, filter nato odstranimo in oplaknemo še lij. Neposredno v erlenmajerico dodamo toliko prečiščene vode, da je skupni volumen raztopine približno 200 mL. Tako pripravljeno raztopino bomo titrirali z raztopino  $\text{KMnO}_4$ .

### Filtriranje oborine

Ker se tu prvič seznanjate s filtriranjem skozi papirni filter, ki ga namestimo v kvantitativni lij, bomo tehniko vstavljanja filtrirnega papirja v lij in pravilno namestitev lija natančneje opisali.

Kvantitativni lij, ki ima rebrasto notranjo površino in dolg vrat, vstavimo v primeren obroč, ki je pritrjen na stojalo. Pod lij podstavimo čašo tako, da se vrat lija in stena čaše dotikata. To zagotavlja, da bo pri filtriranju tekočina pravilno odtekala ob steni posode (slika 15).



Slika 15. Pravilna priprava za filtriranje oborine skozi filtrirni papir

Zelo pomembno je, kako v lij vstavimo filtrirni papir. Ta mora biti izbran tako, da ostane med zgornjim robom papirja in zgornjim robom lija vsaj še pol centimetra neprekrute površine. Če je filtrirni papir prevelik, ga prepognemo in vzporedno s polkrožnim robom primerno obrežemo.

Najhitrejše filtriranje bomo dosegli, če filtrirni papir najprej prepognemo na polovico, nato pa ne več na četrtino, temveč le en rob proti drugemu nekoliko zamaknemo (slika 15). Vogal, ki je zamaknjen, odtrgamo približno na četrtini višine, ker bo tako boljše tesnjenje ob zgornjem robu. Pravilno zložen filtrirni papir se bo stenam lija prilegal le v zgornjem delu, v spodnjem pa ne, zato bo tekočina lepše odtekala. Filtrirni papir vstavimo v lij neposredno pred začetkom filtriranja. V zgornjem delu ga tesno pritisnemo ob steno lija. Če je filtrirni papir pravilno nameščen, mora tekočina iztekati tako, da je vrat lija ves čas popolnoma izpolnjen s tekočino. Za uspešno filtriranje se torej tok tekočine od začetka pa do konca filtriranja ne sme več prekiniti,

sicer se lahko hitrost filtriranja bistveno zmanjša. Oborino prenašamo na filter ob palčki, pri tem pa mora biti njena konica čim bližje filtrirnemu papirju, vendar se ga ne sme dotikati. Lija nikoli ne napolnimo višje kot do treh četrtin filtrirnega papirja, saj nekatere oborine "plezajo" navzgor, oborina pa ne sme pri filtriranju nikoli priti za rob papirja.

Kadar moramo lij na koncu sprati, kot je to pri določanju kalcija, ne speremo le njegove notranjosti, temveč praviloma tudi od zunaj oplaknemo spodnji del vratu.

### **Standardizacija raztopine kalijevega manganata(VII)**

Čeprav pripravljamo raztopine za titracijo iz analizo čistih kemikalij, pogosto koncentracija ni preprosto določena že z natehtkom, temveč moramo pravilno koncentracijo raztopine ugotoviti pozneje v postopku standardizacije. To opravimo tako, da natehtamo primerno količino standardne snovi, ki je kemijsko obstojna in katere sestava je povsem določena in jo po predpisanem postopku stitiramo z raztopino, za katero želimo ugotoviti natančno koncentracijo. Primerno je, da standardizacijo opravimo vsaj petkrat, iz rezultatov pa izračunamo aritmetično sredino in standardni odklon.

Tak postopek je potreben tudi za raztopino  $\text{KMnO}_4$ , saj že sama prečiščena voda navadno vsebuje snovi, ki se s  $\text{KMnO}_4$  oksidirajo, pri čemer nastaja  $\text{MnO}_2$ . Ta proces je počasen. Da bi dobili raztopino z znano sestavo, ki se s časom ne bi več spreminjala, mora raztopina v postopku priprave dalj časa vreti. S tem dosežemo, da poteče prej omenjeni proces do konca. Ohlajeno raztopino prefiltriramo skozi stekleni filtrirni lonček in jo shranimo v posebej očiščeni, zaprti steklenici iz temnega stekla.

Standardizacijo raztopine  $\text{KMnO}_4$  opravimo s posebno čistim  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , ki ga imenujemo tudi oksalat po Sörensenju. Pred standardizacijo spojino dve uri sušimo pri  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , nakar jo v zaprti posodi ohladimo v eksikatorju. Za standardizacijo natehtamo med 0,25 in 0,30 g oksalata, vendar ne več kot 0,30 g.

Oksalat natehtamo v primerno tehtalno posodo in ga z raztopino  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ki ima koncentracijo 4 mol/L, kvantitativno prenesemo v erlenmajerico. Raztopino žveplove kisline dodamo do skupnega volumna 200 mL. Pri prvi titraciji spustimo raztopino  $\text{KMnO}_4$  iz birete v erlenmajerico do 75 % pričakovanega volumna. Ko dobimo po prvi titraciji že prvi pravilnejši podatek o pravi koncentraciji  $\text{KMnO}_4$ , ga upoštevamo pri nadaljnjih titracijah in spustimo raztopino  $\text{KMnO}_4$  do 95 % pričakovanega volumna. Hitrost iztekanja  $\text{KMnO}_4$  iz birete mora biti v vseh primerih med 4,1 in 5,8 mL na 10 sekund.

Raztopino nato segrejemo na 55 do  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Med segrevanjem jo previdno mešamo s termometrom. Na splošno sicer velja pravilo, da termometra nikoli ne uporabljamo za mešanje, v tem primeru pa se temu vendarle ne moremo izogniti.

Raztopino odstavimo in titriramo do prve rožnate barve, ki je obstojna 30 sekund. Zadnji mililiter ali vsaj zadnje pol mililitra raztopine dodajamo po kapljicah in vselej počakamo, da se raztopina pred naslednjim dodatkom razbarva. Pravilen rezultat bomo dobili le, če bomo dosegli stanje, ko se bo ob dodatku kapljice  $\text{KMnO}_4$  raztopina v erlenmajerici ravno obarvala rožnato in bo obarvanost obstala 30 sekund. Če pa bomo ob koncu titracije dodajali prevelike odmerke, bomo

vzorec pretitrirali. Ko se bližamo končni točki, je koristno, če po posameznih dodatkih zapišemo odčitek volumna na bireti.

Ko ste standardizirali raztopino  $\text{KMnO}_4$ , kar pomeni, da ima vaša skupina vsaj pet rezultatov titracij, začnite s titracijo vzorca.

Ocenite, koliko raztopine  $\text{KMnO}_4$  boste predvidoma porabili pri standardizaciji! Izračunajte še, koliko mililitrov ustreza 75 % končne porabe pri titraciji!



Izpeljite formulo, s katero boste pri vajah za natehtek natrijevega oksalata hitro izračunali volumen, ki bo predvidoma ustrezal 75 % končne porabe  $\text{KMnO}_4$  pri titraciji!



R

Izpeljite formulo, s katero boste po prvi opravljeni standardizaciji za vse nadaljnje hitro izračunali pravilnejši približek 95 % končne porabe  $\text{KMnO}_4$ !



R

**Titracija vzorca**

Na enak način kot pri standardizaciji stitrirajte še svoj vzorec! Raztopina vzorca, ki ste jo pripravili v erlenmajerici po predpisanem postopku, je že primerna za titracijo in ji ni več treba ničesar dodajati.

Da boste titracijo lahko izvršili, vnaprej izračunajte, kolikšen volumen  $\text{KMnO}_4$  bo znašal približno 75 % končne porabe, če je koncentracija kalcija v raztopini, ki ste jo vzeli za analizo, približno 0,9 mol/L!



Celoten postopek za analiziranje vzorca, in to od začetnega pipetiranja do konca titracije prikažite v obliki diagrama poteka, ki bo vseboval vse bistvene podatke in vam bo kot vodilo za praktično delo!



V obliki diagrama poteka povzemite tudi postopek za standardizacijo kalijevega manganata(VII)!



**Posredno določanje kalcija s titracijo z raztopino kalijevega manganata(VII)  
(Poročilo o analizi)**



Ime in priimek:

**1. Aparature in pribor**

## 2. Reagenti in raztopine

## 3. Meritve in računi

### Standardizacija $KMnO_4$

$m / g$

---

$V / mL$

Iz podatkov za standardizacijo izračunajte posamezne koncentracije  $KMnO_4$ , srednjo vrednost koncentracije in standardni odklon! Končni rezultat standardizacije podajte s pravilnim številom signifikantnih mest, in to skupaj s standardnim odklonom in mejama zanesljivosti! Formule in podatki za statistične izračune so v Dodatku A.

*R*

Titracija vzorca

$V(\text{KMnO}_4) =$

*Izračunajte koncentracijo kalcija v vzorcu!*

*R*

**4. Rezultat analize**

Pravilno in popolno zapišite rezultat standardizacije in rezultat določitve.

**Podpis:**



## 2.7 Določitev klorata(I) s titracijo z natrijevim tiosulfatom

Klorat(I), s starejšim imenom hipoklorit, je močan oksidant. Zanj pa je značilno tudi, da razpada na kisik in kloridni ion.

Raztopine, ki vsebujejo hipoklorit, uporabljamo v vsakdanjem življenju kot čistilna in dezinfekcijska sredstva, saj hipoklorit deluje na beljakovinske molekule in oksidira njihove pomembne atomske skupine; v celicah pa vpliva na nukleinske kisline. Za uporabo v gospodinjstvih dobimo raztopino NaClO tudi v prosti prodaji. Poznamo jo pod imenom varikina. Razredčena raztopina hipoklorita je tudi eden od reagentov za spektrometrično določanje amonijevega iona in sečnine. Ta način določanja amonijevega iona se po avtorju imenuje: postopek po Barthelotu. Omenjeni reagent pripravljamo kar z redčenjem varikine ali pa tehnične raztopine hipoklorita. Ker pa se koncentracija ClO<sup>-</sup> v teh dveh raztopinah s časom spreminja, moramo znati določiti njegovo pravo koncentracijo.

Titracija z Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sodi v skupino titracij z reducenti. Večina titracij z Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je posrednih, saj potekajo tako, da raztopini vzorca, ki vsebuje sestavino z oksidacijsko sposobnostjo, dodamo trdni KI v presežku. Sestavina, ki jo nameravamo določiti, reagira z I<sup>-</sup> in ga oksidira v jod (I<sub>3</sub><sup>-</sup>), tega pa titriramo z raztopino tiosulfata. Zato imenujemo to vrsto titracij tudi **jodometrične titracije**. Teh pa ne smemo zamenjevati z **jodimetričnimi titracijami**, saj je pri njih raztopina elementarnega joda tista, s katero titriramo, in zato sodijo te titracije v skupino titracij z oksidanti.

Za ponazoritev jodometrične titracije se bomo oprli na to, s čimer ste se že seznanili, saj iz kvalitativne analize že v celoti poznate npr. kemizem določanja Cu<sup>2+</sup> s titracijo s tiosulfatom. Zato sami napišite reakcijo, ki poteče, če raztopini Cu<sup>2+</sup> dodamo trdni KI !



Kakšna bi bila suspenzija, ki bi pri tem nastala in posledica česa bi bila njena obarvanost?



Katera reakcija bi začela teči, če bi omenjeni suspenziji iz birete dodajali raztopino tiosulfata? Napišite jo!



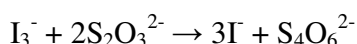
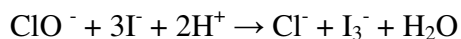
Kakšna bi bila raztopina v končni točki titracije, to je v trenutku, ko bi se porabil še zadnji ostanek elementarnega joda?



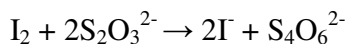
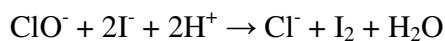
Pri jodometričnih titracijah uporabljamo za zanesljivejše ugotavljanje ekvivalentne točke kot indikator škrobovico. Dodamo jo šele proti koncu titracije, saj tvori škrob že z zelo majhnimi količinami joda intenzivno temno modro obarvan kompleks. Raztopina pa se popolnoma razbarva, čim se porabi ves jod, in to je znak za končno točko titracije.

### Kemijska osnova metode

Hipoklorit določamo jodometrično v očetno-kislem mediju, določanje pa temelji na tehle reakcijah:



Ti dve reakciji boste lahko zasledili tudi bolj enostavno zapisani:



Ugotovite, kakšno je množinsko razmerje med hipokloritom, ki ga določamo, in tiosulfatom, ki ga porabimo pri titraciji! (Nasvet: Najlažje bo, če najprej zapišete množinsko razmerje med sestavino, ki jo določate, in nastalim jodom, nato pa še množinsko razmerje med jodom in tiosulfatom. Če oba ulomka med seboj zmnožite, se na levi strani množini joda v števcu in imenovalcu okrajšata in tako dobite neposredno množinsko razmerje med tem, kar vas resnično zanima (množina hipoklorita), in tistim, kar poznate (množina tiosulfata, ki jo porabite pri titraciji hipoklorita).)



### Reagenti

Za jodometrično določitev  $\text{ClO}^-$  potrebujemo koncentrirano očetno kislino, imenovano tudi ledoct, trden KI, raztopino natrijevega tiosulfata s približno koncentracijo 0,1 mol/L in 1 % raztopino škroba (škrobovico). Za standardizacijo pa uporabimo trdni  $\text{KIO}_3$ , ki je bil vsaj eno uro sušen pri 110 °C, ter raztopino klorovodikove kisline s koncentracijo 6 mol/L.

**Standardizacija raztopine Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Raztopino tiosulfata pripravimo iz Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O. Raztopina ni obstojna, najbolj se njena sestava spreminja takoj po pripravi. V raztopini se rade pojavijo bakterije, zato moramo za njeno pripravo uporabiti prevreto prečiščeno vodo in z vrelo prečiščeno vodo sterilizirati tudi ves uporabljeni pribor. Vodo prevremo tudi zato, da odstranimo raztopljeni CO<sub>2</sub>, saj tiosulfat v kislem ni obstojen, reakcijo, po kateri razpada, pa že poznate iz kvalitativne analize. Napišite jo!



Obstojnost raztopine tiosulfata povečamo, če ji ob pripravi dodamo malo natrijevega karbonata, ki zagotavlja nevtralni oz. rahlo bazični pH raztopine. Raztopino pa hranimo v hladilniku. Pred začetkom titracije se mora raztopina ogreti na sobno temperaturo. Pojasnite, zakaj!



Kemijsko osnovo enega od načinov za standardizacijo tiosulfata že poznate iz kvalitativne analize. Standardizacijo lahko opravimo z dikromatom. Napišite reakcijo dikromata z jodidom in reakcijo za titracijo joda s tiosulfatom!



Kakšna bi bila obarvanost raztopine v ekvivalentni točki? Odgovor razložite!



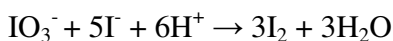
Kako bi se v ekvivalentni točki spremenila obarvanost raztopine, če bi proti koncu titracije raztopini, ki bi jo titrirali, dodali škrobovico?



V kakšnem množinskem razmerju bi bila pri tej titraciji tiosulfat in dikromat?



Dikromat je v okolju nezaželen, zato bomo raje za standardizacijo vzeli kalijev jodat(V). Ta reagira z jodidom po tej enačbi:



Kakšen bi bil pravilnejši zapis te enačbe?



Jod, ki nastane pri tej reakciji, titriramo s tiosulfatom. Ugotovite, v kakšnem množinskem razmerju sta tiosulfat in jodat(V)!



Izračunajte, koliko kalijevega jodata bi morali natehtati, da bi pri titraciji s 50 mL bireto porabili 30 mL raztopine tiosulfata, in koliko, če bi titrirali s 25 mL bireto, vendar naj bi poraba tiosulfata ne presegla 20 mL!



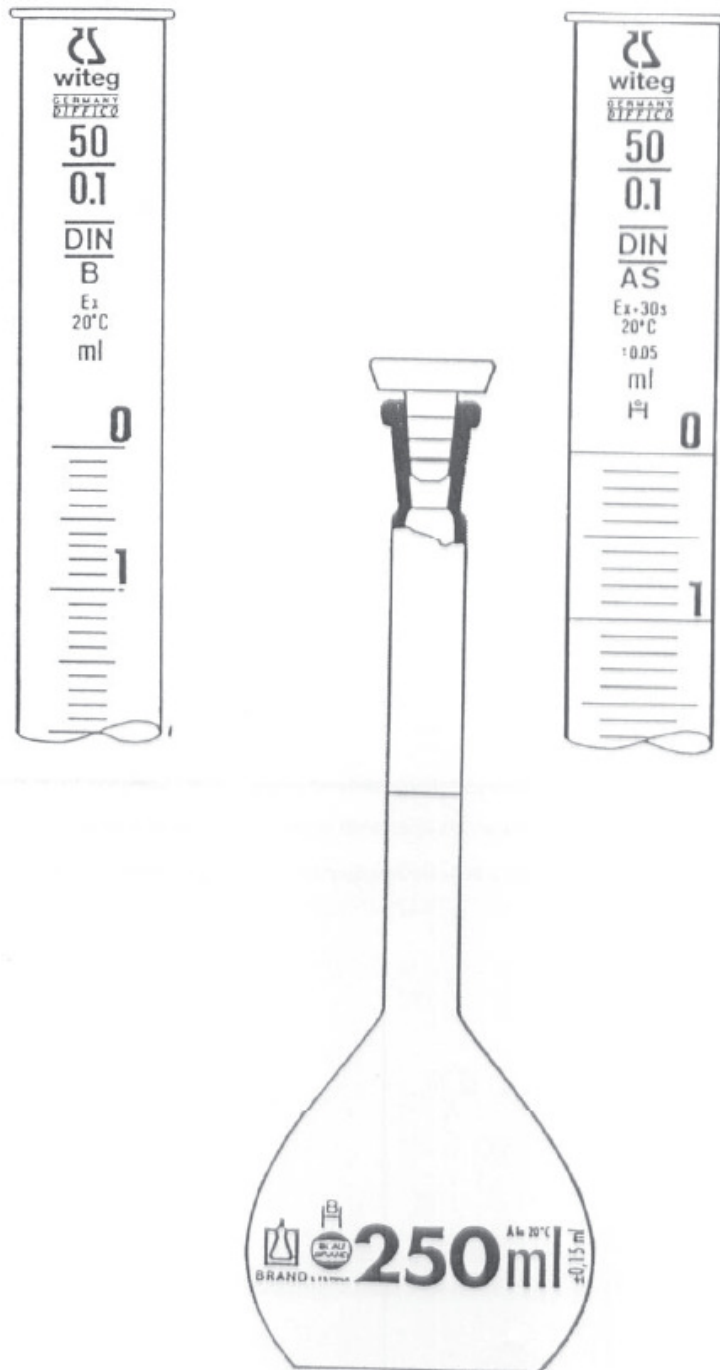
Ali bi bilo tehtanje takih mas na navadni analizni tehtnici dovolj zanesljivo?



Standardizacijo opravimo na tale način. V primerno tehtalno posodo natehtamo med 0,5 in 0,6 g kalijevega jodata(V) in ga **kvantitativno prenesemo** v 500 mL merilno bučo, kjer ga raztopimo in raztopino **razredčimo do značke**. Za titracijo odmerimo s pipeto 50 mL **aliquot** in ga **prenesemo v erlenmajerico**, kjer mu dodamo približno 1 g KI, ki smo ga pred tem natehtali v primerno tehtalno posodo. (Nasvet: Ker masa KI pri tej določitvi ni pomembna, lahko KI iz posodice samo odrešemo, posodico pa, ne da bi jo oplaknili, uporabimo za naslednje tehtanje KI.) Nato dodamo v erlenmajerico še 2 mL raztopine HCl.

Vsebino erlenmajerice titriramo s tiosulfatom. Ko se titracija bliža koncu, dodamo od tri do petmililitrov škrobovice. Končna točka titracije je dosežena ravno v trenutku, ko modra obarvanost povsem izgine. Ta prehod je zelo jasno viden. Nevarnost pri teh titracijah pa kljub temu je, saj lahko raztopino, če nismo dovolj pozorni, pretitriramo, pa tega ne opazimo, ker se, ko je raztopina že brezbarvna, njen videz ne spreminja več. Zato moramo res natančno spremljati potek titracije, da dosežemo stanje, ko je bila ob dodatku predzadnje kapljice raztopina še rahlo modro obarvana, ob dodatku naslednje kapljice pa se je že povsem razbarvala. Iz petih standardizacij boste izračunali aritmetično sredino koncentracije tiosulfata in standardni odklon.

Pri tej vaji boste uporabili volumetrično steklenico. Na sliki 16, ki sledi, pojasnite oznake na bučki in na obeh biretah ter poudarite vse razlike med obema biretama!



Slika 16. Pravilne oznake na merilni buči in biretah

Ocenite volumen tiosulfata, ki ga boste predvidoma porabili pri standardizaciji tiosulfata z raztopino kalijevega jodata(V)!



Pojasnimo še, kaj pomeni, če napišemo, da neko snov **kvantitativno prenesemo**. Snov kvantitativno prenašamo s pomočjo prečiščene vode tako, da jo ob palčki skozi lij s kratkim vratom prelijemo v bučo. Posodo, v kateri je bila snov, vsaj trikrat oplaknemo s prečiščeno vodo in po vsakem oplakovanju vsebino posode ob palčki prelijemo v bučo. Da ne izgubimo nič snovi, moramo ves čas paziti, da je palčka bodisi nad lijem bodisi nad posodo, iz katere snov prenašamo. Če namreč s palčke kane tekočina kam drugam, smo del vzorca izgubili. Ko smo posodo dobro oplaknili, speremo še palčko in nato lij. Lij oplaknemo tako, da s puhalko večkrat zapored kot po spirali krožimo od zgornjega roba proti izlivu, pri čemer se s konico puhalke ne smemo dotikati sten. Lij dvignemo iz buče, vanjo pa oplaknemo še njegovo konico. Nato lahko lij odložimo. Bučo izpolnimo s prečiščeno vodo, da je gladina tekočine malo pod oznako. Počakamo nekaj časa, da lahko vsa tekočina, ki je zastala na stenah, steče v bučo. Pripravimo si majhno čašo s prečiščeno vodo in čisto kapalko. Meniska tekočine v buči nikoli ne uravnavamo tako, da buča stoji na podlagi, saj podlaga pogosto ni povsem ravna. Za pravilno uravnanje meniska primemo vrat buče samo z dvema prstoma, in to čim višje ter bučo dvignemo tako, da je oznaka v višini naših oči. Buča prosto visi in je tako povsem navpična, kar je prvi pogoj, da bomo raven tekočine v njej pravilno uravnali. S pomočjo kapalke s prečiščeno vodo uravnamo menisk tekočine. Bučo zapremo z zamaškom, zamašek varujemo z roko in raztopino premešamo s počasnim obračanjem buče.

### **2.7-1/I Določitev klorata(I) s titracijo z natrijevim tiosulfatom**

Volumetrično bučo, katere nazivni volumen je 250 mL, napolnimo s 100 mL prečiščene vode. V to bučko kvantitativno prenesemo vzorec in ga s prečiščeno vodo razredčimo do oznake. V primerno tehtalno posodo natehtamo približno 2 g trdnega KI, ki ga bomo kasneje potrebovali pri titraciji.

V erlenmajerico damo približno 50 mL prečiščene vode in s pipeto vanjo prenesemo 50 mL alikvot raztopine vzorca. Bireto napolnimo s tiosulfatom in uravnamo ničlo. V erlenmajerico dodamo s pomočjo steklenice, ki ima nastavek za natančno odmerjanje tekočine, 10 mL ledocta. Zatem stresemo v erlenmajerico še natehtani KI in počakamo, da se raztopi in nato takoj začnemo s titracijo. Ves čas z mehкими krožnimi gibi mešamo vsebino erlenmajerice. Ko je ton raztopine le še svetlo rumen, dodamo škrobovico in titriramo do prvega razbarvanja raztopine. Titracijo

vzorca še enkrat ponovimo. Izračunamo maso NaClO v vzorcu in kot končni rezultat podamo aritmetično sredino obeh določitev, in to s pravilnim upoštevanjem signifikantnih mest.

### Določanje hipoklorita s titracijo z raztopino tiosulfata (Poročilo o analizi)



Ime in priimek:

#### 1. Aparature in pribor

#### 2. Reagenti in raztopine

#### 3. Meritve in računi

Standardizacija Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 $m(\text{KIO}_3) =$

Izračunajte množinsko koncentracijo kalijevega jodata v raztopini, ki jo boste uporabili za standardizacijo tiosulfata!

R

Izračunajte množino kalijevega jodata, ki jo bodo vsebovali 50 mL alikvoti, ki jih boste s tiosulfatom titrirali pri standardizaciji!

R

Alikvot	1.	2.	3.	4.	5.
$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / \text{mL}$					

Iz podatkov za standardizacijo izračunajte posamezne koncentracije  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in srednjo vrednost koncentracije ter standardni odklon! Končni rezultat standardizacije podajte s pravilnim številom signifikantnih mest, in to skupaj s standardnim odklonom in z mejama zanesljivosti!

R



Titracija vzorca

1)  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$

2)  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$

Iz obeh določitvev izračunajte maso natrijevega hipoklorita v vzorcu in aritmetično sredino obeh mas! Rezultat podajte z ustreznim številom signifikantnih mest!



**4. Rezultat analize**

Pravilno in popolno zapišite rezultat standardizacije in rezultat določitve.

**Podpis:**

## 2.8 Določitev karbonata in hidrogenkarbonata s titracijo s klorovodikovo kislino

Pri tej vaji boste z nevtralizacijsko titracijo analizirali dva vzorca. Prvi bo vseboval samo karbonat ali samo hidrogenkarbonat, drugi vzorec pa bo zmes karbonata in hidrogenkarbonata.

### Kemijska osnova metode

Uporabite znanje, ki ste ga pridobili pri vajah iz kvalitativne analize kemije in napišite, kolikšen je približno pH raztopine natrijevega karbonata koncentracije 0,1 mol/L in kolikšen pH raztopine natrijevega hidrogenkarbonata enake koncentracije! V čem je vzrok, da imata ti dve raztopini tak pH?



Napišite reakcijo za nevtralizacijo hidrogenkarbonata s kislino!



Kaj je končni produkt te reakcije? Kakšen bo pH raztopine hidrogenkarbonata (kisel / bazičen / nevtralen) po tem, ko smo ji dodali ravno toliko kisline, da je zreagirala ves hidrogenkarbonat?



Napišite obe reakciji, ki opisujeta, kako reagira karbonat ob postopnem dodajanju kisline! Pišite le tiste ione, ki v resnici reagirajo!



Kaj nastane, ko karbonat reagira s kislino do prve stopnje? Kakšen je torej pH raztopine karbonata (kisel / bazičen / nevtralen), ko ste ji dodali ravno toliko kisline, da je ves karbonat s kislino zreagirala do prve stopnje? Preverite, če se vaš odgovor ujema z odgovorom na prvo vprašanje v tej enoti!



V kakšnem množinskem razmerju bosta karbonat in HCl, če smo dodali ravno toliko kisline, da je karbonat pri tem popolnoma zreagirala do prve stopnje?



V kakšnem množinskem razmerju bosta karbonat in kislina, če smo dodali ravno toliko kisline, da je ves karbonat s kislino zreagirala do konca?



Iz vsega dozdej odgovorjenega lahko sklepate, do katerih kemijskih oblik lahko titriramo karbonat oz. hidrogenkarbonat. Pripišite, v katerem pH območju (bazičnem / kislem / nevtralnem) bi moral biti pri indikatorju v posameznih primerih barvni preskok, da bi ga lahko uporabili za ugotavljanje končne točke titracij?



### Reagenti

Za določitev karbonata in hidrogenkarbonata rabimo koncentrirano HCl, iz katere boste pripravili raztopino s približno koncentracijo 0,1 mol/L. Raztopino kisline boste standardizirali s trdnim, analizno čistim  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ki je bil pred tem dve uri sušen pri 160 °C in nato shranjen v eksikatorju. Potrebujemo še indikatorje: fenolftalein (0,2 % raztopina indikatorja v 96 % etanolu), ki se v pH intervalu med 10,0 in 8,0 iz rdečevijoličaste spremeni v brezbarvno obliko; bromkrezol zeleno (0,1 % vodna raztopina), katerega obarvanost se v pH intervalu med 5,4 in 3,8 spremeni iz modre v rumeno; zmesni indikator, ki je pripravljen iz enega volumskega dela indikatorja krezol rdeče natrijeva sol (0,1 % vodna raztopina) in treh volumskih delov indikatorja timol modro natrijeva sol (0,1 % vodna raztopina). Če prehajamo s področja višjega pH proti nižjim pH vrednostim se obarvanost zmesnega indikatorja spremeni iz modrovijoličaste v rumeno, v bližini pH 8,2 pa je njegova obarvanost sivorožnata, pri pH 8,4 je še izrazito vijoličasta.

### Priprava in standardizacija raztopine HCl

Najprej boste sami pripravili dva litra raztopine HCl s približno koncentracijo 0,1 mol/L. Izračunajte, koliko mililitrov koncentrirane raztopine HCl boste morali odmeriti, če boste izhajali iz kisline, ki bo:

- 30 % ( $\rho = 1,15 \text{ kg/L}$ )
- 32 % ( $\rho = 1,16 \text{ kg/L}$ )
- 37 % ( $\rho = 1,19 \text{ kg/L}$ )



V steklenico dajte najprej nekaj prečiščene vode in previdno dodajte z merilnim valjem potrební volumen koncentrirane kisline, nato pa s čašo še zadostno količino prečiščene vode. Vsebino dobro premešajte s previdnim obračanjem steklenice. Če boste vajo nadaljevali še prihodnji teden, ne pozabite vsebine steklenice tudi takrat pred delom temeljito premešati, sicer vsi odmerki kisline, ki jih boste odlili iz steklenice, ne bodo imeli enake koncentracije; rezultat analize bo zato v vseh primerih nepravilen.

Raztopino HCl boste standardizirali tako, da boste z njo titrirali znano maso analízno čistega  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  do ogljikove kisline. Napišite reakcijo, ki bo potekla pri standardizaciji!



Kakšen bo pH raztopine v ekvivalentni točki (bazičen / nevtralen / kisel)? Katerega od indikatorjev, ki smo jih navedli med reagenti, bomo torej uporabili za ugotavljanje končne točke titracije in kako bo v prisotnosti tega indikatorja pred začetkom titracije obarvana raztopina karbonata?



Izračunajte, koliko raztopine HCl s približno koncentracijo 0,1 mol/L bi porabili za titracijo 0,2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  !



Izpeljite formulo, s katero boste po prvi opravljeni standardizaciji lahko iz poznane mase  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in volumna porabljené HCl že ocenili pravo koncentracijo kisline!



V primerno tehtalno posodo natehtamo med 0,20 in 0,24 g sušenega  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Kvantitativno ga prenesemo v erlenmajerico in dodamo toliko prečiščene vode, da je skupni volumen približno 50 mL. Dodamo dve kapljici indikatorja bromkrezol zeleno. Raztopino titriramo toliko časa, da se modra obarvanost spremeni v modrozeleno, kar kaže, da se bližamo ekvivalentni točki titracije. Titracijo prekinemo, raztopino segrejemo in pustimo vreti dve do tri minute, da odstranimo nastali  $\text{CO}_2$ . Povrniti se mora modra obarvanost raztopine (če se to ne zgodi, smo morda

raztopino že pretitrirali). Vsebino erlenmajerice ohladimo pod vodovodno vodo do sobne temperature in titracijo dokončamo. Končna točka titracije je dosežena, ko se raztopina obarva svetlo zeleno, ne sme pa obarvanost preiti v rumeno.

Standardizacijo ponovimo petkrat. Izračunamo aritmetično sredino koncentracije HCl in standardni odklon.

Nasveti:

- Pred prvo standardizacijo izračunajte pričakovano porabo HCl za pravo maso  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Pomagajte si z izračunom, ki ste ga že opravili v okviru priprave za vajo. Ocena je zelo približna, saj ne morete vedeti, kako dobro ste se pri pripravi raztopine kisline približali koncentraciji 0,1 mol/L, zato bodite pri titraciji previdni.
- Po prvi standardizaciji izračunajte ustrežnejši približek za koncentracijo kisline. To koncentracijo upoštevajte pri ocenah porabe HCl za nadaljnje standardizacije.
- Posamezne koncentracije HCl računajte sproti, da boste lahko takoj po zadnji standardizaciji izračunali aritmetično sredino vseh ponovitev.

### **Analiza vzorca, ki vsebuje samo hidrogenkarbonat ali pa samo karbonat**

Kadar vsebuje vzorec samo hidrogenkarbonat ali pa samo karbonat, lahko uporabimo isto vrsto titracije. Tako eno kot drugo sestavino lahko titriramo do ogljikove kisline in za ugotavljanje končne točke titracije uporabimo indikator bromkrezol zeleno. Paziti pa moramo, da pri računanju končnega rezultata pravilno upoštevamo množinski odnos med porabljeno kislino in določano sestavino.

Za primer hidrogenkarbonata in za primer karbonata napišite, v kakšnem množinskem razmerju sta s porabljeno kislino, če ju titriramo do ogljikove kisline!



Da pa bi vedeli, katero vrsto vzorca ste dobili - kar je nujno za pravilno upoštevanje stehiometrije- boste alikvotu v začetku dodali fenolftalein. Za razlikovanje obeh sestavin boste izkoristili značilnost, ki jo poznate že iz kvalitativnega dela vaj, in sicer, da so raztopine karbonata precej bolj bazične kot raztopine, ki vsebujejo samo hidrogenkarbonat. V prisotnosti karbonata se bo zato fenolftalein obarval izrazito rdečevijoličasto, v prisotnosti samega hidrogenkarbonata pa ne.

### **2.8 1/3 Določitev hidrogenkarbonata ali karbonata v vzorcu s titracijo s HCl do ogljikove kisline**

Titracijo vzorca, ki vsebuje samo karbonat ali samo hidrogenkarbonat opravimo na enak način, kot smo titrirali karbonat pri standardizaciji, le da najprej vzorec kvantitativno prenesemo v 250 mL merilno bučo in ga s prečiščeno vodo razredčimo do značke. Za titracijo odmerimo v

erlenmajerico 50 mL alikvot raztopine vzorca in najprej z dodatkom ene kapljice raztopine fenolftaleina ugotovimo, za katero vrsto vzorca gre.

Če se fenolftalein ni obarval, dodaste takoj bromkrezol zeleno in začnete s titracijo. Če pa se je alikvot vzorca ob dodatku fenolftaleina obarval, začnete s titracijo, bromkrezol zeleno pa dodaste šele, ko se raztopina razbarva. V obeh primerih titirate do modrozelenega tona raztopine. Nato raztopino zavrete in končate titracijo enako kot v primeru standardizacije.

Razložite, zakaj je v primeru, ko fenolftalein pokaže, da je vaš vzorec raztopina karbonata, koristno odčitati porabljeni volumen, ko se je raztopina razbarvala? Kaj lahko sklepate iz tega volumna?



Titracijo raztopine vzorca še enkrat ponovite, saj boste kot končni rezultat podali aritmetično sredino dveh določitev! Končni rezultat podajte kot množino karbonata oz. hidrogenkarbonata v vzorcu, in ne le v posameznem alikvotu, ki ste ga vzeli za titracijo.

#### **Analiza vzorca, ki hkrati vsebuje karbonat in hidrogenkarbonat**

Za titracijo, ki jo zdaj že dobro poznate, to je titracija do ogljikove kisline, premislimo, kakšna bo zveza med množino porabljene kisline in množino karbonata ter hidrogenkarbonata v zmesi. V bistvu moramo le sestaviti tisto, kar smo že ugotovili za oba posamična primera.

Predpostavimo, da je množina hidrogenkarbonata v vzorcu enaka a molov, množina karbonata pa enaka b molov. Napišite, kolikšna bi bila množina HCl, ki bi jo potrebovali, da bi ves hidrogenkarbonat pretvorili v ogljikovo kislino! Izhajajte iz enačbe za kemijsko reakcijo!



Kolikšna pa bi morala biti množina kisline, da bi se ves karbonat (b molov) pretvoril v ogljikovo kislino? Tudi tu ne pozabite pravilno upoštevati enačbe za kemijsko reakcijo!



Ker sta v vašem vzorcu hkrati tako karbonat kot hidrogenkarbonat, bo celotna množina HCl, ki jo boste porabili za titracijo obeh sestavin do ogljikove kisline, enaka vsoti obeh posamičnih množin kisline, ki ste ju že navedli. Napišite torej zvezo med celotno množino kisline, porabljene pri tej titraciji, in množinama hidrogenkarbonata in karbonata, ki ste ju titrirali!



Na osnovi te zveze iz množine porabljene kisline pa še ne bi mogli ugotoviti obeh posameznih množin, ki ju želimo določiti. Opraviti moramo zato še eno titracijo, saj karbonat lahko namesto do ogljikove kisline titriramo samo do hidrogenkarbonata in s tem njegovo množino enolično določimo.

Napišite zvezo, ki povezuje množino kisline, porabljene pri tej titraciji, z množino karbonata v alikvotu, ki smo ga titrirali! Pravilno upoštevajte reakcijo, ki velja za to titracijo!



Tako ostane v zvezi, ki ste jo napisali za titracijo do ogljikove kisline, edina neznanka množina hidrogenkarbonata, zato lahko po določitvi karbonata množino hidrogenkarbonata izračunamo prav na osnovi prve opisane titracije. Napišite zvezo, iz katere bi lahko izračunali množino hidrogenkarbonata!



Karbonat in hidrogenkarbonat v zmesi lahko torej določimo iz dveh titracij z raztopino HCl ob uporabi dveh različnih indikatorjev. Iz kvalitativne analize dobro veste, da je pH tako karbonata kot hidrogenkarbonata bazičen. Če torej začnemo zmesi dodajati raztopino HCl, se bo začel karbonat spreminjati v hidrogenkarbonat, a tudi, ko se bo ves spremenil, bo pH raztopine še vedno bazičen. Zato lahko končno točko titracije ugotovimo z indikatorjem, ki ima preskok v bazičnem. V preteklosti se je za to titracijo najpogosteje uporabljal fenolftalein, ki se je v končni točki titracije razbarval. Zaradi tega je bilo mogoče isti raztopini dodati indikator metil oranž in titracijo nadaljevati do ogljikove kisline, pri čemer smo v nadaljevanju do ogljikove kisline titrirali tako prvotni hidrogenkarbonat kot hidrogenkarbonat, ki je med titracijo nastal iz karbonata. Iz končne porabe pri titraciji in porabe, ko smo titrirali do spremembe obarvanosti indikatorja fenolftalein, lahko izračunamo, koliko karbonata in koliko hidrogenkarbonata je bilo v vzorcu.

Fenolftalein in metil oranž sta sicer najbolj poznana indikatorja za tovrstne titracije, nista pa tudi najboljša. Zato bomo fenolftalein nadomestili z zmesnim indikatorjem, ki se iz prvotne modrovijoličaste spremeni v ekvivalentni točki v sivorožnato.

Ker raztopina, ko dosežemo prvo ekvivalentno točko, v tem primeru ni brezbarvna, moramo za titracijo do ogljikove kisline vzeti nov alikvot. Ekvivalentno točko pa ugotovimo z indikatorjem bromkrezol zeleno, katerega obarvanost se pri tem spremeni iz modre v svetlo zeleno. Iz rezultatov obeh titracij izračunamo, koliko karbonata in koliko hidrogenkarbonata je bilo v vzorcu.

**2.8-2/3 Poskusna titracija kot priprava za dvostopenjsko titracijo zmesi hidrogenkarbonata in karbonata v vzorcu**

Da pa se boste pred titracijo svojega vzorca lahko navadili tudi titracije karbonata do hidrogenkarbonata, boste imeli na voljo raztopino s popolnoma znano sestavo. En liter te raztopine bo vseboval natanko 0,07 mola karbonata in 0,03 mola hidrogenkarbonata.

Za vajo izračunajte, koliko mL HCl s koncentracijo 0,1 mol/L bi porabili, da bi ves karbonat v 20 mL omenjene raztopine stitirali do hidrogenkarbonata!



Poskusna titracija raztopine z znano sestavo vam bo omogočila, da boste spoznali, kako se ob dodajanju HCl spreminja obarvanost zmesnega indikatorja in kako se obarvanost spremeni v ekvivalentni točki. Proti koncu titracije dodajajte raztopino HCl po kapljicah. Posebno pa bodite pozorni na to, kako se obarva raztopina na mestu, kamor pade kapljica, in kako se posamezni dodatek po premešanju odrazi na obarvanosti celotne raztopine. Ko ravno dosežemo ekvivalentno točko, se na vso raztopino po dodatku HCl razširi sivorožnat ton.

Pri tem poskusu boste bireto uporabili nakoliko drugače, kot ste bili vajeni dozdej. Uporabili jo boste namesto pipete. Z bireto boste v erlenmajerico odmerili raztopino z znano sestavo, ki jo boste kasneje titrirali na svojem delovnem mestu z raztopino HCl.

S takšnim odmerjanjem raztopine, ki bo v vlogi vzorca, bomo poenostavili in pospešili postopek ter zmanjšali porabo te raztopine. Volumen bo odmerjen enako zanesljivo kot pri pipetiranju. Postopek bo hitrejši, ker ne bo pomembno, ali ste odmerili ravno 20 mL raztopine ali pa kakšen mililiter več ali manj. Pomembno bo le, da boste odmerjeni volumen čimbolj natančno odčitali, in to ob pravilnem upoštevanju čakalnega časa.

Poskusno titracijo raztopine kisline izvedete tako, da z bireto v erlenmajerico natančno odmerite volumen raztopine zmesi, ki je blizu 20 mL. Upoštevajte potreben čakalni čas in nato na bireti natančno odčitajte odmerjeni volumen!



Ker ste s standardizacijo že ugotovili tudi resnično koncentracijo raztopine HCl, lahko natančno izračunate volumen HCl, ki ga boste morali pri titraciji dodati odmerjenemu alikvotu opisane raztopine, da boste ravno ves karbonat pretvorili v hidrogenkarbonat.

R



V erlenmajerico dodajte z merilnim valjem še 30 mL prečiščene vode in tri kapljice zmesnega indikatorja. Raztopino titrirajte z raztopino HCl toliko časa, da porabite ravno izračunani volumen. Natančno opazujte in opišite potek titracije!

R

Pomembno je, da spreminjanje obarvanosti res natančno opazujete. Ker se obarvanost že stitirane raztopine na zraku čez nekaj časa spremeni, se ne boste mogli pri titriranju vzorca preprosto zanesti na lovljenje istega barvnega odtenka. Opreti se boste morali predvsem na to, kako se pri dodajanju HCl v bližini ekvivalentne točke sprememba v obarvanosti raztopine z mesta, kamor pade kislina, postopno vse bolj razširja in zadržuje vse dlje. Ko dosežete končno točko titracije, prevlada sivorožnata obarvanost v vsej raztopini, če vanjo kane le ena kapljica HCl. Ker gre pri tej titraciji za postopen prehod iz modrovijoličaste preko vijoličaste v sivorožnato, sprememba obarvanosti v ekvivalentni točki ni zelo očitna. Če pa raztopino pretitriramo, se začne na mestu, kamor kane HCl, pojavljati vse bolj rumenkast ton, ki postopno prevlada tudi v vsej raztopini.

Ko ste raztopino stitirali do končne točke titracije, jo še pretitrirajte, da boste spoznali razliko.

Če vam čas dopušča, lahko na enek način odmerjen in razredčen alikvot raztopine z znano sestavo stitirate tudi do ogljikove kisline, in to ob uporabi indikatorja bromkrezol zeleno. S tem lahko pred titracijo vzorca preverite sami sebe, ali pravilno titirate. Saj boste po končani titraciji volumen HCl, ki ga boste porabili pri titraciji, lahko primerjali s teoretičnim.

### **2.8 – 3/3 Dvostopenjska titracija hidrogenkarbonata in karbonata v zmesi**

Zdaj se lahko lotite analize vzorca, ki ste ga dobili. Kvantitativno ga prenesite v bučo z volumnom 250 mL in ga s prečiščeno vodo razredčite do značke. Za titracijo karbonata do hidrogenkarbonata dodajte 50 mL alikvotu raztopine vzorca tri kapljice zmesnega indikatorja in raztopino titrirajte do prvega sivorožnatega tona.

Za titracijo do ogljikove kisline dodajte drugemu alikvotu dve kapljici indikatorja bromkrezol zeleno in opravite titracijo po ustaljenem postopku, ki ste ga že dodobra spoznali.

Obe titraciji še enkrat ponovite! Kot rezultat podajte aritmetično sredino za množino karbonata in množino hidrogenkarbonata v vzorcu, ki ste ga analizirali.

**Določanje karbonata in hidrogenkarbonata s titracijo s klorovodikovo kislino  
(Poročilo o analizi)**



Ime in priimek:

**1. Aparature in pribor**

**2. Reagenti in raztopine**

**3. Meritve in računi**

Standardizacija HCl

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / \text{g}}{V_{\text{HCl}} / \text{mL}}$$

---

Iz podatkov za standardizacijo izračunajte posamezne koncentracije HCl in srednjo vrednost koncentracije ter standardni odklon!

*R*

Titracija vzorca, ki vsebuje samo karbonat ali samo hidrogenkarbonat

Obarvanost raztopine ob dodatku fenolftaleina: \_\_\_\_\_

Fenolftalein se je razbarval pri dodatku \_\_\_\_\_ mL HCl.

V mojem vzorcu je: \_\_\_\_\_

Reakcija, ki poteče pri titraciji vzorca je: \_\_\_\_\_

1)  $V_{\text{HCl}}$  / mL2)  $V_{\text{HCl}}$  / mL

Iz obeh določitev izračunajte množino karbonata oz. hidrogenkarbonata v vzorcu in aritmetično sredino obeh množin! Pravilno upoštevajte število signifikantnih mest!

Titracija vzorca, ki vsebuje karbonat in hidrogenkarbonatZmesni indikator: 1)  $V_{\text{HCl}}$  / mL: \_\_\_\_\_2)  $V_{\text{HCl}}$  / mL: \_\_\_\_\_

Indikator bromkrezol zeleno:      3)  $V_{\text{HCl}} / \text{mL}$ : \_\_\_\_\_  
4)  $V_{\text{HCl}} / \text{mL}$ : \_\_\_\_\_

Izračunajte aritmetično sredino množine karbonata in množine hidrogenkarbonata v vzorcu!  
Pravilno upoštevajte število signifikantnih mest!

R

Kaj je po svojem značaju zmes hidrogenkarbonata in karbonata?

R

Kateri kemijsko zelo soroden pufer nastopa v krvi?

R

#### 4. Rezultat analize

Pravilno in popolno zapišite rezultat standardizacije in rezultat določitve.

**Podpis:**

## 2.9 Določitev kalcija in magnezija s titracijo z EDTA

Kompleksometrične titracije so v preteklosti uporabljali tudi v klinični kemiji, in to predvsem za določanje kalcija v serumu. Ker pa se pri analizi kemiji v delo z biološkim materialom ne bomo spuščali, boste kalcij in magnezij določili v dializni raztopini, v kateri je koncentracijska raven obeh sestavin zelo podobna kot v serumu. Dodajmo še, da EDTA v laboratorijski biomedicini uporabljamo kot antikoagulant.

### Kemijska osnova metode

Ker je EDTA kot kislina premalo topna v vodi, najpogosteje uporabljamo namesto nje dinatrijevo sol, ki jo pogosto krajše zapisujemo z  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  (analogno bi EDTA zapisali kot  $\text{H}_4\text{Y}$ ).

Način določitve kalcija in magnezija v dializni raztopini bo nekoliko podoben določitvi karbonata in hidrogenkarbonata v istem vzorcu. Saj tu ne bomo mogli obeh sestavin določiti neposredno in ločeno. Vzrok je v tem, da se kemijske značilnosti kalcijevega in magnezijevega kompleksa z EDTA premalo razlikujejo. Potrebne selektivnosti pri titraciji ne moremo doseči niti z uravnavanjem pH. Dosežemo lahko le, da se zaradi zvišanja pH raztopine na vrednost 12 iz raztopine izloči magnezij kot hidroksid in tako z EDTA ne reagira. To omogoči, da s pomočjo indikatorja mureksid **določimo sam kalcij**.

Za ugotavljanje končne točke te titracije izkoristimo dejstvo, da je kompleks kalcija z mureksidom rožnatordeč, prosti mureksid pa pri višjih pH (npr. pH 12) modrovijoličast. Dokler je v raztopini, ki jo titriramo, prisoten prosti kalcij, je mureksid vezan s kalcijem v kompleks in raztopina je rožnatordeča. Pri titraciji pa se prosti kalcij ves čas porablja in z EDTA veže v kompleks. Ko se ves prosti kalcij porabi, povzroči prvi rahli presežek EDTA, ki ga dodamo raztopini, da se tudi kalcij, ki je bil vezan v rožnatordeč kompleks z mureksidom, iz tega kompleksa sprosti in se poveže v kompleks z EDTA. Pri tem ostane mureksid prost v raztopini, zaradi česar se obarvanost raztopine v končni točki titracije spremeni v modrovijoličasto.

Druga vrsta titracije, ki jo lahko opravimo, pa je, da **pri pH 10 stitrimo obe sestavini hkrati**. Kalcij, ki daje stabilnejši kompleks, prvi reagira z EDTA, nato pa zreagira še magnezij.

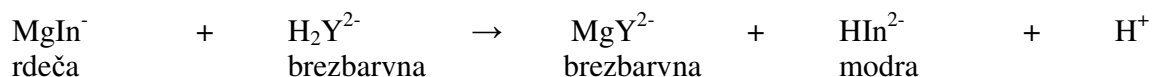
Na osnovi znanja, ki ste ga osvojili že v kvalitativnem delu vaj iz analize kemije, sami napišite, kako reagirata kalcij in magnezij z dinatrijevo soljo EDTA!



V kvalitativnem delu vaj ste spoznali, kako reagira dinatrijeva sol EDTA z različnimi kationi. Napišite, v kakšnem množinskem razmerju so kationi različnih nabojev z dinatrijevo soljo EDTA!



Za hkratno titracijo kalcija in magnezija pogosto uporabljamo kot indikator eriokrom črno T, ki pa daje dovolj stabilen kompleks le z magnezijem. Reakcija, ki poteče pri končni točki titracije, pa je tale:



Kako se bo v končni točki titracije spremenila obarvanost raztopine? Odgovor razložite!



Ker indikator eriokrom črno T ne daje dovolj stabilnega kompleksa s kalcijem, bi v primeru, da bi naš vzorec ne vseboval magnezija, pri tej titraciji ne mogli zaznati končne točke. Da bi to preprečili, dodamo pred titracijo v raztopino tudi malo magnezijevega kompleksnata ( $\text{MgY}_2^-$ ). V začetku titracije imamo v raztopini prosti kalcij, ki tvori z EDTA stabilnejši kompleks kot magnezij, zato magnezijev kompleksnat takoj, ko ga dodamo v raztopino, ki jo bomo titrirali, razpade. Kalcij se poveže z EDTA, magnezij, ki se ob tem sprosti, pa zreagira z indikatorjem eriokrom črno T in raztopina se obarva rdeče. Ko v raztopini stitiramo ves kalcij, ob prvem minimalnem presežku EDTA kompleks magnezija z indikatorjem eriokrom črno T razpade. Magnezij se z EDTA poveže v kompleks, ki je stabilnejši kot kompleks magnezija z indikatorjem. Pri tem se indikator sprosti, obarvanost raztopine pa se spremeni v modro.

### Reagenti

Za titracijo bomo potrebovali raztopino dinatrijeve soli EDTA s koncentracijo 0,01 mol/L. Pripravimo iz zelo čiste kemikalije, ki smo jo pred tem dve uri sušili pri 80 °C. Raztopine EDTA pravilno hranimo v polietenskih posodah, ker se iz stekla lahko izlužijo kovine, ki z EDTA tvorijo komplekse, in tako spremenijo njeno prvotno koncentracijo.

Za pripravo raztopine magnezijevega kompleksnata s koncentracijo 0,005 mol/L potrebujemo poleg raztopine EDTA še raztopino  $\text{MgCl}_2$ , koncentracije 0,01 mol/L.

Pri skupni določitvi kalcija in magnezija bomo za uravnanje pH pri titraciji uporabili pufer s pH 10, ki bo pripravljen iz  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in  $\text{NH}_3$ ; pri določitvi samega kalcija pa kar raztopino NaOH s koncentracijo 2 mol/L.

Raztopine kompleksometričnih indikatorjev niso obstojne, zato dodajamo indikatorje kar v trdni obliki. Da pa bi lahko dodali ravno toliko indikatorja, kot ga najmanj potrebujemo za jasen barvni preskok, pripravljamo trdne zmesi indikatorjev z NaCl, in sicer v masnem razmerju 1:250.

### **2.9 - 1/3 Priprava raztopine magnezijevega kompleksonata**

Raztopino magnezijevega kompleksonata s koncentracijo 0,005 mol/L si boste pripravili sami. Ker tvorita magnezij in EDTA kompleks, ki mu pravimo magnezijev komplekson, ravno v razmerju 1:1, vi pa naj bi pri pripravi izhajali iz raztopine  $MgCl_2$  in raztopine EDTA, od katerih ima vsaka koncentracijo 0,01 mol/L, je priprava teoretično zelo preprosta. Zmešati bi morali le enaka odmerka obeh raztopin, magnezija in EDTA pa bi bilo pri tem ravno toliko, da bi med seboj popolnoma zreagirala v magnezijev komplekson in tako ne eden ne drugi ne bi ostal v presežku. Raztopina bi bila pravilno pripravljena in bi imela koncentracijo ravno 0,005 mol/L.

Praktično pa stvar ni tako preprosta. Koncentracija EDTA bo sicer natanko 0,01 mol/L, kar pa verjetno ne bo veljalo za raztopino  $MgCl_2$ , saj je snov, iz katere smo raztopino pripravili, higroskopna. Zaradi tega bo koncentracija verjetno nekoliko nižja, kot bi pričakovali iz natehtka.

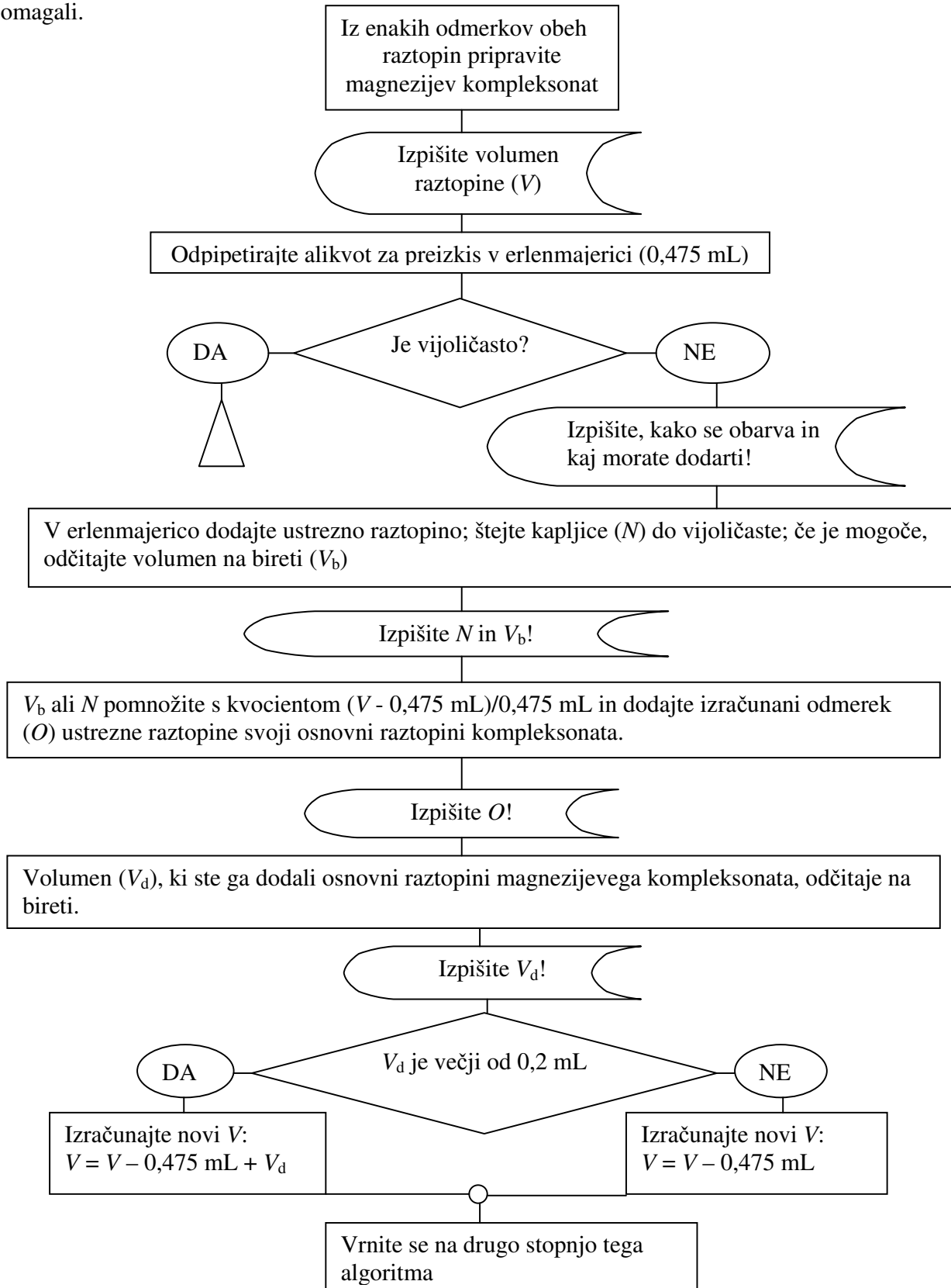
Da bi množini obeh sestavin v raztopini magnezijevega kompleksonata uravnotežili in ne bi ne ena ne druga ostala v presežku, si boste morali pomagati s preverjanjem, ki bo pokazalo, kakšno stanje ste v resnici dosegli. Zato si vnaprej v erlenmajerici pripravite 50 mL prečiščene vode, ki ji dodate 2 mL pufera s pH 10 in noževno konico indikatorja erikrom črno T.

V primerno posodo (npr. polietensko posodo z zamaškom, volumen vsaj 15 mL) z biletama odmerite enaka volumna obeh raztopin. Za skupino treh ljudi je primerno, če dodamo 5 mL ene in 5 mL druge raztopine in vsebino dobro premešamo.

Raztopini, ki ste si jo že prej pripravili v erlenmajerici, dodajte s pipeto 0,475 mL raztopine pripravljene kompleksonata. Če se raztopina obarva vijoličasto, je kompleksonat ustrezno pripravljen. Če je raztopina v erlenmajerici vinsko rdeča, ji z bireto po kapljicah zelo previdno dodajate raztopino EDTA toliko časa, da obarvanost preide v vijoličasto in ves čas natančno štejte kapljice, ki so bile za spremembo potrebne. Če pa je bil dodatek dovolj velik, da je volumen mogoče natančno prebrati na bireti, ga odčitajte. Če se raztopina v erlenmajerici pri prvem dodatku 0,475 mL raztopine kompleksonata obarva modro, ravnajte povsem enako, le da morate v tem primeru namesto raztopine EDTA dodajati raztopino  $MgCl_2$ .

Ko ste ugotovili, koliko je bilo treba dodati, da ste uravnali sestavo raztopine v erlenmajerici, boste izračunali, koliko bo treba dodati osnovni raztopini kompleksonata. V skladu s tem boste uravnali njeno sestavo in ponovili preizkus. Uravnavanje sestave raztopine magnezijevega kompleksonata ponavljate toliko časa, dokler se raztopina v erlenmajerici takoj ob dodatku 0,475 mL raztopine kompleksonata ne obarva vijoličasto. Takrat velja, da prva dodana kapljica EDTA spremeni obarvanost raztopine v modro oz. prva dodana kapljica  $MgCl_2$  (ali kar kapljica vodovodne vode) v vinsko rdečo. Če ste to dosegli, imate vse, kar potrebujete.

Da bi vam olajšali pripravo raztopine, smo sestavili diagram poteka, s katerim si boste lahko pomagali.





S primera, ki je nastavljen v tabeli, se naučite uporabljati diagram poteka, da boste pri vajah znali magnezijev kompleksonat hitro in uspešno pripraviti. V tabeli so podatki povezani z uravnavanjem sestave kompleksonata, ki je potekalo v treh stopnjah. Sledite diagramu poteka in v tabelo dopišite manjkajoče vrednosti!



	V / mL	Obarvanost	Dodati	N(●)	V <sub>b</sub> / mL	O	V <sub>d</sub> / mL
1)	10	Rdeča	EDTA	-	0,12	(a)	2,41
2)	(b)	Modra	(c)	2 ●	-	● (č)	1,45
3)	(d)	Rdeča	(e)	1 ●	-	● (f)	0,79
4)	(g)	Vijoličasta	-	-	-	-	-
5)							
6)							

Dodajmo še nekaj o uporabi pipete za odmerjanje 0,475 mL raztopine. Pipete, s katerimi odmerjamo tako majhne volumne, so navadno kalibrirane na In. Ko raztopinam za titracijo dodajamo magnezijev kompleksonat, ni tako zelo važno, da dodamo ravno 0,475 mL, lahko bi dodali tudi 0,500 mL. Ta volumen smo izbrali, ker smo imeli na voljo take pipete. Za naš namen je pomembno predvsem, da so dodatki kolikor toliko enaki. To pojasnjujemo zato, ker pipete z oznako In praviloma praznimo z izpiranjem, mi pa jo bomo v tem posebnem primeru praznili na izpih. Tako bo isto pipeto lažje uporabljala večja skupina ljudi, ne da bi pri tem prihajalo do večjih zastojev. Pri praznjenju pipete si boste pomagali z žogico za pipetiranje. Ko bo tekočina iztekla iz pipete, je bo še precej zastalo v konici. Izpihnemo jo tako, da najprej z zgornjim krogličnim ventilom omogočimo, da se žogica izpolni z zrakom. Če nato odpremo spodnji ventil in sočasno stisnemo žogico za pipetiranje, bomo s tem zrak potisnili v pipeto in na ta način izpihnili tekočino iz konice.

Pri pripravi magnezijevega kompleksonata si pomagajte z diagramom poteka in tabelo, ki sledi!

R

	V / mL	Obarvanost	Dodati	N(●)	V <sub>b</sub> / mL	O	V <sub>d</sub> / mL
1)							
2)							
3)							
4)							
5)							
6)							

**2.9 - 2/3 Določitev kalcija**

V erlenmajerico odmerimo z bireto volumen dializne raztopine, ki bo blizu 25 mL. Odčitano vrednost si zapišemo. Alikvotu vzorca dodamo z merilnim valjem toliko prečiščene vode, da bo skupni volumen raztopine 50 mL. Kalcij določimo tako, da dodamo vzorcu v erlenmajerici 5 mL raztopine NaOH s koncentracijo 2 mol/L in noževu konico indikatorja mureksid. Takoj ko se indikator raztopi, začnemo vsebino erlenmajerice titrirati z raztopino dinatrijeve soli EDTA. Končna točka titracije je dosežena, ko se obarvanost raztopine spremeni iz rožnatordeče v modrovijoličasto. Doseči morate stanje, ko se ob dodatku ene kapljice raztopine EDTA obarvanost ravno spremeni. Obstaja namreč nevarnost pretitriranja, saj se ob nadaljnjem dodajanju raztopine obarvanost ne spreminja več.

Nasvet:

Za pravilno prepoznavanje obarvanosti v končni točki titracije si lahko pomagata tako, da pred začetkom prve titracije pripravite primerjalno raztopino. Vsi dodatki so enaki kot za raztopino, ki jo boste titrirali, le da namesto vzorca in prečiščene vode odmerite z merilnim valjem kar 50 mL prečiščene vode.

Titracijo vzorca še enkrat ponovite!

**2.9 - 3/3 Skupna določitev kalcija in magnezija**

V erlenmajerico odmerimo z bireto volumen dializne raztopine, ki bo blizu 25 mL. Odčitano vrednost si zapišemo. Alikvotu vzorca dodamo z merilnim valjem toliko prečiščene vode, da bo skupni volumen raztopine 50 mL. Nato dodamo še 2 mL puferne raztopine s pH 10 ter noževu konico indikatorja eriokrom črno T. Počakamo, da se indikator povsem raztopi in dodamo 0,475 mL raztopine magnezijevega kompleksnata. Titriramo z raztopino dinatrijeve soli EDTA, da se obarvanost raztopine iz vinsko rdeče preko vijoličaste spremeni v modro. Ker teče reakcija v bližini ekvivalentne točke zelo počasi, moramo raztopino dodajati zelo previdno. Po vsaki dodani kapljici med mešanjem opazujemo obarvanost raztopine. Ekvivalentna točka je dosežena, ko se raztopina po dodani kapljici obarva modro. Če boste ravnali drugače, boste raztopino pretitrirali in rezultat analize bo napačen.

Da s prepoznavanjem barve, ki jo morate doseči v ekvivalentni točki, ne boste imeli težav, si pred prvo titracijo pripravite primerjalno raztopino. Za to raztopino odmerite namesto vzorca in prečiščene vode z merilnim valjem le 50 mL prečiščene vode. Puferno raztopino, indikator in magnezijev kompleksnat pa dodajte na enak način kot pri vzorcu. Tej raztopini pa dodajte nekaj kapljic raztopine dinatrijeve soli EDTA.

Titracijo vzorca še enkrat ponovite!

**Določitev kalcija in magnezija s titracijo z EDTA  
(Poročilo o analizi)**

Ime in priimek:

**1. Aparature in pribor****2. Reagenti in raztopine****3. Meritve in računi***Mureksid*

1)  $V_{\text{EDTA}} =$   
 $V_{\text{vzorca}} =$

2)  $V_{\text{EDTA}} =$   
 $V_{\text{vzorca}} =$

*Eriokrom črno T*

3)  $V_{\text{EDTA}} =$   
 $V_{\text{vzorca}} =$

4)  $V_{\text{EDTA}} =$   
 $V_{\text{vzorca}} =$

Napišite reakcijo magnezija in reakcijo kalcija z EDTA in izračunajte množinsko koncentracijo obeh sestavin v dializni raztopini!

#### 4. Rezultat analize

Kot končni rezultat podajte koncentracijo kalcija in koncentracijo magnezija v dializni raztopini.

**Podpis:**

#### 2.10 Določitev trdote vode

Določitev trdote vode temelji na kompleksometrični (EDTA) titraciji in na nevtralizacijski titraciji. Z EDTA titracijo določimo skupno in kalcijevo trdot ter izračunamo magnezijevo trdoto. Z nevtralizacijsko titracijo določimo karbonatno trdoto. Nekarbonatno trdoto izračunamo kot razliko med celotno in karbonatno trdoto.

Kako izražamo trdoto?



Kakšen je pri računanju trdote množinski odnos med kalcijevimi ioni in  $\text{CaCO}_3$  oz.  $\text{CaO}$ ?



Kakšen je pri računanju trdote množinski odnos med magnezijevimi ioni in  $\text{CaCO}_3$  oz.  $\text{CaO}$ ?



Kakšen je pri računanju trdote množinski odnos med hidrogenkarbonatnimi ioni in  $\text{CaCO}_3$  oz.  $\text{CaO}$ ?



Napišite urejeni enačbi kemijskih reakcij raztapljanja kalcita in dolomita v vodi ob prisotnosti ogljikovega dioksida!



### Reagenti

Poleg reagentov za kompleksometrični titraciji, ki so opisani pri prejšnji vaji, boste uporabljali raztopino HCl s koncentracijo 0,01 mol/L in 0,1 % vodno raztopino indikatorja metil oranž.

#### 2.10 - 1/3 Določitev kalcijeve trdote

Za titracijo si pripravimo 10 mL bireto in jo napolnimo z 10 mmol/L raztopino dinatrijeve soli EDTA. V 300 mL erlenmajerico odmerimo s polnilno pipeto 25 mL vzorca ustekleničene vode. Vzorcju dodamo 5 mL raztopine NaOH s koncentracijo 2 mol/L ter s spatulo še noževno konico indikatorja mureksid. Takoj, ko se indikator raztopi začnemo vsebino erlenmajerice titrirati z raztopino EDTA. Končna točka titracije je dosežena, ko se obarvanost raztopine spremeni iz rožnatordeče v modrovijoličasto. Doseči moramo stanje, ko se ob dodatku ene kapljice raztopine EDTA obarvanost ravno spremeni v modrovijoličasto. Paziti moramo, da vzorca vode ne pretitriramo, saj se ob nadaljnjem dodajanju raztopine EDTA obarvanost ne spreminja več. Titracijo še enkrat ponovimo.

#### 2.10 - 2/3 Določitev celotne trdote

Za titracijo rabimo 10 mL bireto napolnjeno z 10 mmol/L raztopino dinatrijeve soli EDTA. V 300 mL erlenmajerico odmerimo s polnilno pipeto 25 mL vzorca ustekleničene vode. Vzorcju dodamo še 2 mL puferne raztopine s pH 10, in s spatulo še noževno konico indikatorja erikrom črno T. Počakamo, da se indikator povsem raztopi in dodamo 0,475 mL raztopine magnezijevega kompleksnata. Titriramo z raztopino dinatrijeve soli EDTA, da se obarvanost raztopine iz vinsko rdeče prek vijoličaste spremeni v modro. Titracijo še enkrat ponovimo.

#### 2.10 – 3/3 Določitev karbonatne trdote

Za titracijo si pripravimo 25 mL bireto in jo napolnimo z 10 mmol/L raztopino HCl. V 300 mL erlenmajerico odmerimo s polnilno pipeto 20 mL vzorca ustekleničene mineralne vode. Dodamo kapljico raztopine indikatorja metil oranž in titriramo z raztopino klorovodikove kisline, da se obarvanost raztopine iz rumene spremeni v čebulno rdečo. Erlenmajerico postavimo na plinski gorilnik in segrevamo toliko časa, da obarvanost raztopine preide spet v rumeno. Raztopino ohladimo in nato nadaljujemo s titracijo, da se obarvanost raztopine ponovno spremeni v čebulno rdečo. Titracijo ponovimo.

Napišite kemijsko reakcijo, ki opisuje to titracijo!



Zakaj moramo pred dokončanjem titracije raztopino segreti? Zakaj se pri tem spremeni barva raztopine? Kakšen predznak bi imela napaka rezultata, če tega pri titraciji ne bi naredili.



**Določitev trdote vode  
(Poročilo o analizi)**

Ime in priimek:

**1. Aparature in pribor****2. Reagenti in raztopine****3. Meritve in računi***Mureksid*

1)  $V_{\text{EDTA}} =$   
 $V_{\text{vzorca}} =$

2)  $V_{\text{EDTA}} =$   
 $V_{\text{vzorca}} =$

*Eriokrom črno T*

3)  $V_{\text{EDTA}} =$   
 $V_{\text{vzorca}} =$

4)  $V_{\text{EDTA}} =$   
 $V_{\text{vzorca}} =$

*Metil oranž*

$$5) \quad \begin{aligned} V_{\text{HCl\_pred\_segr.}} &= \\ V_{\text{HCl\_po\_segr.}} &= \\ V_{\text{vzorca}} &= \end{aligned}$$

$$6) \quad \begin{aligned} V_{\text{HCl\_pred\_segr.}} &= \\ V_{\text{HCl\_po\_segr.}} &= \\ V_{\text{vzorca}} &= \end{aligned}$$

Izračunajte množinske koncentracije.

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

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

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

$$c(\text{HCO}_3^-) =$$

Izračunajte razmerja med sestavinami:

$$c(\text{Ca}^{2+}) : c(\text{Mg}^{2+}) =$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) : c(\text{HCO}_3^-) =$$

$$c(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) : c(\text{HCO}_3^-) =$$

Kakšno bi bilo teoretično pričakovano razmerje koncentracij ionov, če bi voda tekla po čisti kalcitni oz. čisti dolomitni osnovi. Kaj lahko v tem pogledu sklenete o izvoru vode.



Izračunajte rezultate določitev trdote vseh vrst in jih vpišite v preglednico, kot je nakazano spodaj.

#### 4. Rezultat analize

Kot končni rezultat podajte koncentracijo kalcija in koncentracijo magnezija v dializni raztopini.

Trdota	$\chi(\text{CaCO}_3)$ (mg/L)	$^{\circ}\text{n}$
Celotna		
Kalcijeva		
Magnezijeva		
Karbonatna		
Nekarbonatna		

**Podpis:**

## VPRAŠANJA

1. Čemu so namenjene volumetrične naprave? Naštejte štiri najbolj klasične primere tovrstnega pribora!
2. S katerimi podatki morajo biti v skladu z DIN in ISO predpisi opremljene pipete, da so primerne za analizno delo? Kateri podatki so pogosto tem obveznim oznakam še dodani?
3. Kateri osnovni podatek moramo znati razbrati s pipete, da jo bomo pravilno uporabljali? Kakšne oznake v zvezi s tem razlikujemo in kaj pomenijo?
4. Kako so označene pipete glede na način kalibracije? Pri katerih pipetah mora pri odmerjanju volumna del raztopine ostati v konici in zakaj? Kako pri pipetah, ki so kalibrirane na In, v izbrano posodo pravilno prenesemo odmerjeno raztopino?
5. S katerimi oznakami je na pipetah opredeljen razred pribora in na čem temelji opredelitev razreda?
6. Kaj pomenijo na pipeti oznake A, AS in B? Pojasnite vse razlike, ki so med pipetami z različnimi oznakami!
7. Kaj je temperatura kalibracije? Pri kateri temperaturi je odmerjanje volumna najpravilnejše?
8. Kaj je čakalni čas in kako ga pravilno upoštevamo? Kakšen predznak bo imela napaka pri odmerjanju volumna, če čakalnega časa ne bomo upoštevali?
9. Kakšen je simbol za soglasnost in kaj pomeni? Katerega razreda pipete so sploh lahko označene s tem simbolom?
10. V kateri dve osnovni skupini delimo klasične pipete? Eno skupino pipet nadalje delimo še v dve podskupini, v kateri in v čem so razlike med njima?
11. Kako pri pipetiranju pravilno ravnamo z vzorcem ali z drugo raztopino, ki jo odmerjamo? Česavsega ne smemo narediti?
12. Pojasnite, kako v pipeti ali bireti pravilno odčitamo volumen vodne raztopine in kako volumen živega srebra? Zakaj je pri biretah in pipetah po Schelbachu lažje pravilno odčitati volumen?
13. V štirih glavnih točkah povzemite pravilno tehniko pipetiranja in pri vsaki točki opozorite, na kaj moramo posebno paziti!
14. Kako pri klasičnih pipetah preverjamo pravilnost in ponovljivost odmerjanja volumna? Kaj je ponovljivost in kaj pravilnost ter kako ju izražamo?
15. S katero roko desničar pri titraciji upravlja bireto in s katero drži erlenmajerico? Kako nizko mora biti med titracijo konica birete glede na erlenmajerico? Zakaj je v bližini končne točke koristno oplakniti stene erlenmajerice z malo prečiščene vode? Kako dodamo manj kot kapljico raztopine, s katero titriramo? Kolikšen je pri biretah čakalni čas in kako ga pravilno upoštevamo?
16. Katere tri kategorije biret ločimo glede na zapletenost njihove gradnje? Poudarite razlike med njimi in poudarite prednosti!
17. Katere tri vrste ventilov so najpogostejše pri biretah?
18. Kaj je titrator? Naštejte njegove glavne značilnosti!
19. Kako je glede na način kalibracije označena merilna buča?
20. V merilni buči z nazivnim volumnom 100 mL ste za titracijo pripravili raztopino vzorca. Titrali boste 25 mL alikvotov, ki jih boste odmerili s pipeto razreda AS, ki je kalibrirana na Ex. Koliko 25 mL alikvotov raztopine vzorca boste lahko pravilno odmerili s to pipeto? Odgovor utemeljite!
21. Napišite vse tri osnovne reakcije, ki povzemajo analizni postopek za določitev kalcija po titraciji z raztopino  $\text{KMnO}_4$  ! Katere tri glavne faze postopka povzemajo te enačbe? Izpeljite



formulo, po kateri bi pri tej določitvi izračunali množino kalcija! Pojasnite vse simbole in dopišite, od kod bi dobili posamezne podatke!

22. Zakaj moramo raztopino  $\text{KMnO}_4$  standardizirati in kako moramo raztopino pripraviti, da se sčasom njena sestava ne bo več spreminjala?

23. Kaj uporabljamo za standardizacijo raztopine  $\text{KMnO}_4$ ? Napišite kemijsko formulo te snovi! Napišite kemijsko enačbo, ki je osnova standardizacije! Izpeljite formulo, po kateri bi po posamezni standardizaciji izračunali resnično koncentracijo  $\text{KMnO}_4$ ! Pojasnite vse simbole in dopišite, od kod bi dobili posamezne podatke!

24. Zakaj je pomembno, da znamo določiti koncentracijo  $\text{ClO}^-$  ?

25. Naštejte stopnje, ki so skupne vsem jodometričnim titracijam!

26. Napišite reakcije, ki opisujejo jodometrično določanje bakra! Izpeljite formulo, po kateri bi izračunali množino določenega bakra! Pojasnite vse simbole in dopišite, od kod bi dobili posamezne podatke!

27. Kako pri jodometričnih titracijah ugotavljamo končno točko titracije? Natančno razložite kemijsko dogajanje, ki je s tem povezano! Ali bomo v primeru, ko bomo ob koncu titracije dodali prevelik odmerek raztopine tiosulfata, vizualno lahko opazili, da smo vzorec pretitrirali? Odgovor utemeljite!

28. Napišite reakcije, na katerih temelji jodometrično določanje hipoklorita? Izpeljite formulo, po kateri bi izračunali množino določenega hipoklorita! Pojasnite vse simbole in dopišite, od kod bi dobili posamezne podatke!

29. Zakaj moramo za pripravo raztopine tiosulfata prečiščeno vodo prekuhati in zakaj končni raztopini dodamo natrijev karbonat?

30. Katere tri najosnovnejše eksperimentalne stopnje so bile skupne večini postopkov za standardizacijo raztopin za titracijo? Na kakšen način ste pri vajah standardizirali raztopino tiosulfata?

Napišite tudi reakcije! Poudarite, katere stopnje so bile pri tej standardizaciji drugačne kot pri vseh drugih! Utemeljite, zakaj te standardizacije niste mogli opraviti na enak način kot druge!

31. V nekaj točkah povzemite vse bistvene stopnje postopka za standardizacijo raztopine  $\text{HCl}$ ! Napišite reakcijo! Izpeljite formulo, po kateri bi po posamezni standardizaciji izračunali pravo koncentracijo  $\text{HCl}$ ! Pojasnite vse simbole in dopišite, od kod bi dobili posamezne podatke!

32. Kako s titracijo s  $\text{HCl}$  določimo hidrogenkarbonat v vzorcu? Napišite tudi reakcijo in kako iz volumna porabljene  $\text{HCl}$  in iz koncentracije  $\text{HCl}$  izračunamo množino hidrogenkarbonata! Kako bi pred titracijo ugotovili, da je v vašem vzorcu hidrogenkarbonat in ne karbonat?

33. Kako s titracijo s  $\text{HCl}$  določimo karbonat v vzorcu? Napišite tudi reakcijo in kako iz volumna porabljene  $\text{HCl}$  in iz koncentracije  $\text{HCl}$  izračunamo množino karbonata! Kako bi pred titracijo ugotovili, da je v vašem vzorcu karbonat in ne hidrogenkarbonat?

34. Kako s titracijo s  $\text{HCl}$  določimo karbonat in hidrogenkarbonat v vzorcu? Kako iz volumnov porabljene  $\text{HCl}$  in iz koncentracije  $\text{HCl}$  izračunamo množino karbonata ter množino hidrogenkarbonata v vzorcu?

35. Zakaj raztopine dinatrijeve soli EDTA ne standardiziramo? Zakaj moramo to raztopino hraniti v polietenski posodi?

36. Zakaj kalcija in magnezija z EDTA ne moremo titrirati ločeno? Napišite kemijski reakciji za titracijo teh dveh sestavin z EDTA!

37. Opišite potek titracije z EDTA, s katero določite skupno koncentracijo kalcija in magnezija v vzorcu! Opredelite potrebne pogoje! Kako se v končni točki spremeni obarvanost indikatorja? Razložite, kaj je temu vzrok?

38. Kako pripravimo magnezijev kompleksonat? Kje ga uporabimo in zakaj ga moramo dodati?

39. Opišite potek določanja samega kalcija s titracijo z EDTA! Kako dosežemo selektivnost do magnezija? Kako se v končni točki spremeni obarvanost indikatorja? Kaj je temu vzrok?
40. Kako na osnovi dveh titracij iz volumnov porabljene EDTA in iz koncentracije EDTA izračunamo množino kalcija in magnezija?
41. Za vse praktične primere titracij, ki ste jih spoznali, oblikujte tabelo! V njej navedite določano sestavino, opredelite titracijo glede na vrsto reakcije, navedite indikator, opišite, kako se obarvanost spremeni v končni točki in razložite, kakšno kemijsko dogajanje je vzrok za to spremembo!
42. Naštejte vse pojme za izražanje trdote vode in razložite povezave med njimi!
43. Razložite, kako določamo trdote posameznih vrst!

**DODATEK A****Temeljni parametri deskriptivne statistike****Aritmetična sredina**

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_i x_i$$

**Območje**

$$R_i = x_{\text{maks.}} - x_{\text{min.}}$$

**Standardni odklon**

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

**Relativni standardni odklon ( $s_r$ ) in odstotni relativni standardni odklon ( $s_r$  (%))**

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad s_r(\%) = s_r \cdot 100 \% \text{ (nezaželen)}$$

**Meji zanesljivosti**

$$C = \pm t_{p, v} \cdot s / \sqrt{n}$$

Kritične vrednosti za  $t$  porazdelitev so v tabeli 1A.

**Linearna regresija**

**Enačba premice:**  $y = a + bx$

**Centroid**

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} \quad \bar{y} = \frac{\sum_i y_i}{n}$$

**Smerni koeficient ( $b$ )**

$$b = \frac{\sum_i (x_i y_i) - \bar{x} \sum_i y_i}{\sum_i x_i^2 - \bar{x} \sum_i x_i}$$

**Odsek na ordinati ( $a$ )**

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

**Standardna napaka v y-smeri ( $s_{y/x}$ )**

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

**Standardni odklon smernega koeficienta ( $s_b$ )**

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

**Standardni odklon odseka na ordinati ( $s_a$ )**

$$s_a = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

**Korelacijski koeficient za premico ( $r$ )**

$$r = \frac{n \sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i}{\sqrt{(n \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2)(n \sum_i y_i^2 - (\sum_i y_i)^2)}}$$

**Izračun rezultata določitve z interpolacijo**

$$x_0 = \frac{y_0 - a}{b}$$

**Standardni odklon rezultata ( $x_0$ ), ki ga izračunamo z interpolacijo iz enačbe premice ( $s_{x_0}$ )**

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

**Izračun rezultata določitve z ekstrapolacijo**

$$x_E = \frac{a}{b}$$

**Standardni odklon rezultata ( $x_E$ ), ki ga izračunamo z ekstrapolacijo ( $s_{x_E}$ )**

$$s_{x_E} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Tabela 1A. Kritične vrednosti za  $t$  ali (Student / študentovo) porazdelitev

Enostranski	75%	80%	85%	90%	95%	97,5%	99%	99,5%	99,75%	99,9%	99,95%
Dvostranski	50%	60%	70%	80%	90%	95%	98%	99%	99,5%	99,8%	99,9%
$\nu$											
1	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	127,3	318,3	636,6
2	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,09	22,33	31,60
3	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,21	12,92
4	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,893	6,869
6	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,767
24	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725

### Povečevanje naključne napake pri aritmetičnih izračunih

Definicijska enačba za $y$	Izračun naključne napake $s_y$
$y = a - b + c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$
$y = a \cdot b / c$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$
$y = \log_{10} a$	$s_y = 0,434 \cdot \frac{s_a}{a}$
$y = \text{antilog}_{10} a$	$\frac{s_y}{y} = 2,303 \cdot s_a$

Pri oceni števila signifikantnih mest v rezultatu po logaritmiranju se lahko okvirno orientiramo po pravilu, da ima rezultat, ki ga izračunamo z logaritmiranjem, za decimalnim mestom toliko številčnih mest, kot je bilo signifikantnih mest pri številu, ki smo ga logaritmirali.

Za rezultat dobljen z antilogaritmiranjem velja obratno. Signifikantnih mest je toliko, kot je bilo pri številu, ki smo ga antilogitmirali, mest za decimalnim mestom.