

LITERATURA

- 1) Braconnot, Ann. Physik, **63**, 348 (1819).
- 2) Virtanen A. I., Kirkomaki T., Suomen kemistilehti, **9B** 19 (1936).
- 3) Lefranc, Les cétones, carburant a grand pouvoir indétonant, Paris 1943.
- 4) Berthelot Ch., L'hydrolyse des matières cellulosiques, Paris 1943.
- 5) Final report No. 176, Item No 22. Scholler wood sugar plant at Holzmiaden
- 6) Lindsey, Tollens. Ann., **267**, 314, 372 (1892).
- 7) Simonsen, DRP 92.079 (1894); Z. angew. Chem., **1**, 195, 962, 1007 (1898).
- 8) Demuth R., Z. angew. Chem., **26**, 786-92, (1913).
- 9) Final report No 202, Item No 22. Bergius wood sugar plants at Mannheim-Rheinau and Regensburg.
- 10) Harris E. E., Beglinger E., Hajny G. J., Sherrard E. E., Ind. Eng. Chem., **37**, 12 (1945).
- 11) Harris E. E., Beglinger E., Ind. Eng. Chem., **38**, 890 (1946).
- 12) Katzen R., Othmer D. F., Ind. Eng. Chem., **34**, 314 (1942).
- 13) Harris E. E., D'Ianni J., Adkins H., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1467 (1938).
- 14) Foster L.F., Iowa State Coll. J. Sci., **8**, 191 (1933); Fulmer E. I., Christensen L. M., Mixon R. M., Foster R. L. J. Physical Chem., **40**, 1933 (1936).
- 15) Faith W. L., Ind. Eng. Chem., **37**, 9 (1945).
- 16) Peterson W. H., Snell J. F., Frazier W. C., Ind. Eng. Chem., **37**, 30 (1945).
- 17) Sherrard E. E., Kressman F. W., Ind. Eng. Chem., **37**, 6, (1945).
- 18) Sherrard E. E., Blanco, Paper **20**., July 2 (1919).
- 19) Tartar H. B. Paper **17**., March 14 (1916).

SVOJSTVA I METODE ISPITIVANJA FOTOGRAFSKE ŽELATINE*

Egon Matijević

1. Općenito o želatini

Svakome, tko se je barem malo intenzivnije bavio znanstvenom ili praktičnom fotografijom, poznato je, kakvu presudnu ulogu igra želatina kao nosilac fotoosjetljivog sloja. Želatinske emulzije za film, ploče i papir potisnule su skoro potpuno sve ostale fotografske slojeve tako, da se danas samo u iznimnim slučajevima ne služimo emulzijom pripremljenom sa želatinom. Pa unatoč tome možemo ustvrditi, da je fotografska želatina još uvijek neriješen problem, i da smo još daleko od njegova rješenja. To dolazi iz razloga, što želatina nije potpuno jednoznačni kemijski spoj, nego se njen kemijski sastav mijenja u stanovitim granicama, koje ovise o sirovinama, zatim o postupku kod proizvodnje, pa o dodatcima. Osim toga nije još niti potpuno rasvijetljena uloga, koju ona igra u fotoosjetljivom sloju, ali je ustanovljeno, da je ta uloga od primarnog značenja za kvalitetu fotografskog materijala. Želatinu veoma je teško dobiti u čistome stanju, a kad je imamo čistu, još uvijek se po sastavu može razlikovati od druge isto tako čiste želatine. Važno je naglasiti, da neke nečistoće i u najmanjim količinama djeluju veoma nepovoljno na svojstva fotoželatine (uzrokuju stvaranje mreže, utječu na osjetljivost, gradaciju, veličinu zrna i t. d.).

Rješavanje problema fotografske želatine otežano je i činjenicom, da se većina tehnoloških postupaka nalazi pod patentima. Međutim izgleda, da je do danas veoma rijetkim tvornicama uspjelo riješiti tehnološki problem fotografske želatine u tom smislu, da mogu uvijek dobiti potpuno jednolike proizvode. Prema W. Horstu¹⁾ je jednoj jedinjoj tvornici i to u Engleskoj uspjelo proizvoditi želatinu uvijek jednakih fotografskih svojstava. Sve ostale tvornice želatine ispituju gotove uzorke

* Kratki osvrt na problem fotografske želatine dao sam u časopisu Filmska Tehnika, **5/6**, 18-23 (1948).

¹⁾ W. F. Horst, Gelatine, Leim, Klebstoffe, **7**, 147-157 (1939).

u emulzijskim laboratorijima, pa u koliko želatina odgovara, stavlja se u prodaju kao fotografska. U protivnom slučaju se upotrebljava u druge svrhe (tekstilne, prehrambene i t. d.).

Kao sirovine za želatinu služe životinjski otpaci, i to koža i kosti. Glavni organsko kemijski sastojak tih otpadaka je kolagen, koji tokom prerade prelazi u želatinu. Tehnološki postupak sastoji se u glavnom iz ovih operacija²⁾. Sirovina se drži neko vrijeme (redovito nekoliko tjedana, pa i mjeseci) u vapnenom mlijeku, radi uklanjanja dlaka, masti i krvi. Nakon toga se neutralizira nekom slabom kiselinom, dobro ispere vodom i kuha, dok se u glavnom ne ekstrahira želatinozna tvar. Filtrirana otopina se zatim otparuje, stavlja u kalupe određenih dimenzija, suši i reže u pločice željene debljine. Želatina se može dobiti i bez močenja u vapnenom mlijeku, t. zv. kiselim postupkom. Sirovina se moći oko dva mjeseca u razrijeđenoj kiselini (p_H 4,40), a nakon toga se pere i ekstrahira. Na kvalitetu želatine utječe pri ovim postupcima veoma mnogo faktora. Počam od sirovina, koje mogu biti različitog podrijetla, starosti i kvalitete, svaka faza tehnološkog procesa može se modificirati (trajanje močenja, temperatura kuhanja, način ekstrakcije, otparavanja i sušenja i t. d.), i time se dobivaju produkti različitih fizikalnih svojstava i različitog kemijskog sastava. Na fotografsku želatinu stavlja se naročiti zahtjevi obzirom na čistoću i svojstva, pa se već kod odabiranja sirovina nastoji upotrebiti što bolji i jednoličniji materijal, koji se sastoji od odabranih dijelova teleće kože, ušiju i lubanja. Za neke vrste fotografske želatine upotrebljava se i svinjska koža. — Čišćenju fotografske želatine posvećuje se velika pažnja, tako da se u literaturi može naći cijeli niz patenata, po kojima se želatina može demineralizirati, dekalificirati i čistiti od ostalih primjesa³⁾. Prečišćenoj fotografskoj želatini dodaju se redovito stanovite tvari, koje modificiraju njena fotografska svojstva. O kakovim se tu spojevima radi, reći ćemo kasnije nešto više.

Spomenuli smo, da je kožna tvar, koja daje želatinu kolagen; istu tvar, ako je u kostima, nazivamo ossein. Kolagen je po svom kemijskom sastavu bjelančevina. Građen je iz dugih bjelančastih vlakana, koja močenjem u vapnu i kuhanjem hidroliziraju, djelomično se lome i prelaze u bjelančaste molekule — želatinu. Sile, koje vežu molekule bjelančevine želatine u kolagenska vlakna mogu biti trojake prirode: prave kovalentne veze, elektrostatske veze, koje potječu od električki polarnih grupa u molekulama i vodikove veze. Prema Küntzlu i Koepffu⁴⁾ stvaranje želatine za vrijeme kuhanja sastoji se prvenstveno u kidanju kovalentnih veza i popuštanju slabijih elektrostatskih i vodikovih veza. Studije s difrakcijom X-zraka⁵⁾ su pokazale, da se prijelaz kolagena u želatinu sastoji u smanjenju dužine molekularnih lanaca i u stvaranju svežnjica od ne prevelikog broja molekula. Bjelančaste molekule želatine građene su iz različitih aminokiselina, izuzevši tirozin. Pretežno su u molekulama zastupani prolin, hidrokisprolin i glicin. Sasvim

2) Opširnije o tehnologiji vidi među ostalim u: Otto Gerngross, *Chemie und Technologie der Leim- und Gelatine-Fabrikation*, Ann. Arbor, Mich. 1944; S. E. Sheppard, *Gelatin in Photography*, Rochester, 1923.

3) Navodimo samo neke patente novijeg datuma: Edwin E. Jelley (kod Kodak A.-G.), P. Ger. 732729, 1943; Edwin E. Jelley i Walter J. Weyerts, P. Can. 415595, 1943; John A. H. Hart i Edward W. Lee, P. U. S. 2423773, 1947; Albert Rousselot, *Compt. rend.*, **216**, 54—6 (1943).

4) A. Küntzel i H. Koepff, *J. Inst. Soc. Leather Trades' Chemists*, **24**, 92 (1940).

5) W. T. Astbury, *J. Inst. Soc. Leather Trades' Chemists*, **24**, 60 (1940).

čista želatina naziva se i glutin, a pripisujemo joj danas ovu shematsku formulu

.... — P — G — R — P — G — R — P — G — R — P — G — R —
gdje P predočuje amino kiselinu prolin ili hidroksoiprolin, G glicin, a R ostatak koje druge aminokiseline. Osim spomenutih aminokiselina sadrži kožna želatina nešto keratina i albumina, što je od naročite važnosti za emulzijske želatine, jer ove tvari sadrže malene količine sumpora, koji — kako ćemo kasnije vidjeti — igra veliku ulogu u fotografskom sloju.

Prema podacima iz literature dužina jedne molekule želatine iznosi 838 Å ili višekratnik toga, te je izgrađena iz prosječno 288 aminokiselinskih ostataka. Molekularna težina iznosi 27000 ili multiplum toga broja. Srednja udaljenost između pojedinih lanaca mijenja se s vlagom, a kod suhoga kolagena iznosi 10,4 Å.

Prema svima svojim svojstvima želatina je tipični hidrofilni koloid. Ne topi se u hladnoj vodi, ali u njoj bubri, a otapa se u toploj vodi (od ca 40°). Svojstvo bubrenja ovisi u znatnoj mjeri o čistoći želatine, p_H , i o prisutnosti soli. Tako NaCl, KCl, NH_4Cl , $NaNO_3$ i dr. pojačavaju svojstvo bubrenja, dok Na_2SO_4 , natrijev acetat, citrat i tartarat djeluju kao inhibitori. Toplina bubrenja iznosi 5,7 Cal po gramu želatine. Kod ponovnog hlađenja voda se više ne odvaja iz otopine želatine, nego nastaje galertasta, bistra, providna i elastična masa, koja je kod sasvim čistih želatina bezbojna. Ovakova želatinska galerta posjeduje izvanredno svojstvo ljeplivosti. »Otopina« želatine daje se neizmjerljivo razrijedivati, ali se galerte stvaraju kod najmanje 1% -ne koncentracije, no i ta donja granica ovisi o kvaliteti želatine. Čvrstoća galerte je to veća, što je koncentriranija otopina. Talište i krutište želatine ne nalazi se kod iste koncentracije, pri istoj temperaturi, što se tumači različitom orijentacijom i vezovima želatinskih molekula u otopini i krutinima. Zagrijavanjem otopine želatine na više temperature (70°—80°) dolazi najprije do djelomične razgradnje molekula, uslijed čega se gubi svojstvo želatiniranja; ova neželatinirajuća modifikacija naziva se β -glutin, želatoza ili glutoza. Dužim kuhanjem može razgradnja želatine ići sve do aminokiselina. Hidroliza želatine postizava se i kuhanjem s kiselinama ili lužinama.

Kao i druge bjelančevine, želatina ima amfoteran karakter, a budući da su i bazične i kiselinske grupe slabe, ponaša se kao pufer. Pufersko djelovanje želatine ovisi o konstantama disocijacije NH_2 i $COOH$ grupa, te o p_H otopine, tako da jednaki dodatci kiseline i lužine izazivlju različite promjene u koncentraciji vodikovih jona. Od ostalih svojstava želatine treba još istaknuti izoelektričnu točku. To je ona p_H vrijednost, kod koje je tvar električki neutralna. Izoelektrična točka je kod različitih želatina različita, što ovisi o tehnološkom postupku. Želatine močene u vapnu imaju izoelektričnu točku od 4,7—5,3, a izoelektrična točka želatina, dobivenih kiselim postupkom varira između p_H 7—9. Mnoga fizikalna svojstva želatine imaju svoj minimum u izoelektričnoj točki, kao na pr. topljivost, osmotski tlak, alkoholni precipitacioni broj, stupanj bubrenja i dr.

Viskozitet želatinskih otopina također je veoma različit. On se mijenja s vremenom, temperaturom, p_H , podrijetlom želatine, postupkom kod proizvodnje (dužinom močenja, temperaturom ekstrakcije i t. d.) i drugim faktorima. Detaljno su ispitivali viskozitet želatinskih otopina Sheppard i Houck⁶⁾, koji smatraju, da je viskozitet želatinskih otopina rezultanta dvaju protivnih faktora: želiranja i hidrolize. Pod uvje-

⁶⁾ S. E. Sheppard i R. C. Houck, J. Physical Chem., 36, 2819 (1932).

tima, kada prevladava prvi faktor, viskozitet je viši, dok pojačanje drugog faktora uvjetuje smanjenje viskoziteta.

Uz gore navedena opća svojstva treba spomenuti još i to, da su želatinske otopine izvršno hranjivo tlo za bakterije tako, da ih je redovito potrebno konzervirati, kako ne bi došlo do bakteriološke razgradnje molekula bjelančevine. Kod fotografske želatine treba specijalno paziti na to, da sredstvo za konzerviranje neće imati nepovoljnih utjecaja na fotografsku emulziju.

2. Svojstva fotografske želatine

Ako sada predemo s općih svojstava želatine na svojstva fotografske želatine, onda takva želatina mora odgovarati slijedećim uvjetima⁷⁾: fotografska želatina: 1. mora sačuvati zrna u emulziji potpuno dispergirana (tj. treba spriječiti koagulaciju zrna), te dati jednoliku zrnatost fotografske slike; 2. mora biti stabilna za dugo vrijeme, tako da i nerazvijena i upotrebljena emulzija zadrži svoja svojstva; 3. ne smije uzrokovati nepoželjne fotografske karakteristike u emulziji; 4. mora biti takova, da se njome može raditi na relativno jednostavan način, koji se uz to daje točno reproducirati, te da se emulzija daje načiniti i lijevati nekim jednostavnim postupkom, i konačno 5. mora omogućiti difuziju otopina, koje reagiraju u gotovu emulziju bez slabljenja njihove koncentracije, svojstva i stabiliteta.

Sva navedena svojstva čisto su fizikalne prirode, tj. to su svojstva, kojima želatina mora udovoljavati, kao nosilac osjetljivog sloja fotografske ploče, filma ili papira. Međutim želatina nije samo inertan nosilac zrna srebrnih halogenida, nego dolazi i kao kemijski i fizikalno-kemijski faktor emulzije. Ona naime osim što djeluje kao zaštitni koloid, čime održava disperziju zrna srebrnih halogenida, istovremeno sprečava njihovu redukciju razvijanjem bez osvjetljivanja. Povrh toga želatina izaziva osjetljivost srebrnih halogenida, a ima sposobnost da veže i time uklanja halogenide, oslobođene djelovanjem svijetla.

Želatina djeluje kao zaštitni koloid tako, da se aktivne grupe želatine vežu uz zrna srebrnih halogenida, obavijaju ih i time sprečavaju flokulaciju⁸⁾. Međutim istovremeno želatina ne priječi rast zrna, ako je prisutno još neko otapalo, kao što je na pr. amonijak. Mnogo aktivnije molekule toga otapala potiskuju aktivne grupe želatine i otapaju srebrni halogenid u obliku kompleksa, čime omogućuju rast zrna i u prisutnosti želatine. Želatina nije odlučna vjerojatno ni za samu veličinu disperzije srebrnog bromida, na koju utječu znatno više drugi faktori, od kojih je najvažniji gustoća naboja. Koagulacija srebrnog bromida u želatini je veoma slabo istražena. Glavni je razlog tome već spomenuta raznolikost želatine tako, da se rezultati ne daju reproducirati.

Obzirom na svojstvo sprečavanja redukcije pokazalo se, da želatina inhibira redukciju srebrnih halogenida još i u koncentraciji od 1 : 100000⁹⁾. Inhibitorsko djelovanje se pojačava povećanjem koncentracije želatine.

Za fotografske kemičare je od velikog značenja činjenica, da se želatina veže sa srebrom, odnosno srebrnim halogenidima. Tako su Carroll i Hubbard¹⁰⁾ odredili količine $[Ag^+]$, koje se kod različitih

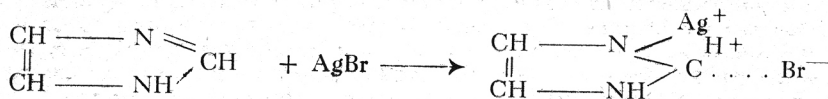
⁷⁾ Vidi: C. E. Kenneth Mees, *The Theory of the Photographic Process*, New York, 1945.

⁸⁾ S. E. Sheppard, *Phot. J.*, **69**, 330 (1929).

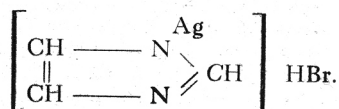
⁹⁾ W. Reinders i C. J. van Nieuwenberg, *Kolloid Z.*, **10**, 36 (1912).

¹⁰⁾ B. H. Carroll i D. Hubbard, *Bur. Stand. J. Res.*, **7**, 811 (1931).

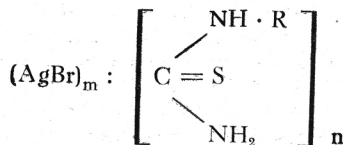
pH vežu na određene količine želatine. Sheppard¹¹⁾ je pokazao, da srebrni halogenidi stvaraju stabilne spojeve s tioanilidima, tiacetoanilidima i imidazolima, a ovi spojevi imaju iste kemijske grupe kao i želatina. Radi toga su ovi spojevi u stanju smanjiti, odnosno ukloniti mrenu, ali i sniziti osjetljivost emulzije. Prema svemu izgleda, da se imidazolna jezgra spaja na ovaj način sa srebrnim halogenidima:



a cijepanjem HBr prelazi ovaj zadnji spoj u



Prema tome već sama želatina, bez obzira na specifične nečistoće, može različito djelovati na emulziju, tako da razne želatine s istim fizikalnim svojstvima daju emulzije različite kvalitete. Radi toga se je i uveo običaj, da se neke želatine označavaju kao »dobre«, odnosno »aktivne«, a druge opet kao »slabe«, odnosno »inaktivne«. Fotografski kemičari zaključili su, da želatina mora sadržavati neke spojeve, koji djeluju kao kemijski senzibilizatori, tj. koji su u stanju mijenjati osjetljivost zrna srebrnih halogenida. Sheppardu i saradnicima uspelo je nizom radova utvrditi, da sve tvari, koje djeluju kao kemijski senzibilizatori sadrže sumpor. Ovdje se ne bismo upuštali u detaljno opisivanje postupaka, kojima je Sheppard došao do ovih rezultata, no pokazalo se je, da za osjetljivost želatine nije bitna ukupna količina sumpora, nego samo onaj dio sumpora, koji je vezan kao izotiocijanati, i to u prisutnosti alil radikala. Prvi takav izolirani kemijski senzibilizator bio je alilgorušično ulje. Kemijski senzibilizatori djeluju u prisutnosti amonijaka, sa kojim nastaju tiokarbamidi, a ovi daju sa srebrnim bromidom adicione spojeve tipa:



Ovi spojevi pod utjecajem alkalija daju srebrni sulfid, koji je odgovoran i za povećanje osjetljivosti i za mrenu fotoosjetljivog sloja.

Međutim navedenim radovima problem nije ni iz daleka riješen. Postoje sumporni spojevi, koji djeluju kao stabilizatori, tj. uklanjanju mrenu, ali istovremeno smanjuju osjetljivost. Radi toga kod dodavanja sumpornih spojeva želatini treba naročitu pažnju posvetiti pravilnom doziranju kemijskih senzibilizatora. To se dodavanje može izvršiti bilo kod tehnološkog procesa, što je najčešći slučaj, ili rjeđe kod pripremanja emulzije. Osim već spomenutih sumpornih spojeva dodaje se i amonijev sulfid, a istoj svrsi služi i dodavanje stanovite količine dlaka sirovini.

¹¹⁾ S. E. Sheppard, Phot. J., 69, 37 (1929).

Iz svega se vidi, da želatina mora sadržavati optimalne količine određenih sumpornih spojeva, koji će dati emulziju bez mreine, a ipak dovoljno osjetljivu, a izgleda, da je to najteže postići.

3. Metode ispitivanja fotografske želatine

Metode ispitivanja fotografske želatine mogu biti dvojake: ili se ispituju gotovi uzorci želatine obzirom na fotografska svojstva, ili se istražuje veza između kemijske konstitucije želatine i raznih svojstava emulzije. Malo opširnije ćemo se zadržati samo na metodama ispitivanja fotografskih svojstava želatine. Unaprijed treba naglasiti, da do danas ne postoji niti jedna egzaktna metoda, koja bi mogla odgovoriti na pitanje, da li će neka želatina biti povoljna za pripremanje fotosjetljivog sloja ili ne. Što više niti nekoliko različitih ispitivanja na jednoj želatini ne mogu dati pouzdani odgovor na to pitanje, jer rijetko koja tvar priređuje toliko iznenađenja kao fotografska želatina. Događa se, da kada sva ispitivanja pokažu, da bi želatina mogla biti dobra, pokusna emulzija daje negativan rezultat. Pripremanje pokusne emulzije uopće je jedini pouzdani način, kojim se može jednoznačno utvrditi kvaliteta fotografske želatine.

Ispitivanja, koja se vrše sa želatinom mogu biti fizikalnog, fizikalno-kemijskog ili kemijskog karaktera, te nam mogu dati uvid u neka fizikalna ili kemijska svojstva želatine. Od fizikalnih, odnosno fizikalno-kemijskih svojstava ispituju se talište, krutište, viskozitet, pjenjenje, boja, vlaga, pepeo, čvrstoća kidanja, svojstvo želatiniranja i p_H . Metode, koje su ovdje uobičajene, opisane su u svakom priručniku i vrijede jednako za sve vrste želatine, bez obzira na primjenu, pa ih nećemo detaljnije opisivati. Specijalni fotografski priručnici navode iste metode, ali nigdje ne upućuju na to, kakova moraju biti ova svojstva kod dobre fotografske želatine¹²⁾. Pri tome treba naglasiti, da su metode čisto empirijske, i da usporedba rezultata dviju različitih metoda za određivanje istih fizikalnih konstanata pokazuje velike razlike.

Od ovih metoda, jedino bih se zadržao na određivanju p_H . Najčešće se u praksi radi kolorimetrijski, no taj način ne daje uvijek dovoljno točne i ispravne rezultate, već radi toga što su i same otopine želatine često obojene. Najsuremeniji način je svakako mjerenje sa staklenom elektrodom¹³⁾, koji daje najispravnije rezultate tim više, što danas postoje izvedbe staklenih elektroda, koje su otporne i za više temperature.

Znatno važnija su kemijska ispitivanja želatine, koja se mogu odnositi bilo na sastav, bilo na nečistoće sadržane u želatini. Za emulzijske svrhe od najvećeg je značenja pitanje, da li i u kojoj količini želatina sadrži fotokemijski aktivnih nečistoća. Steigmann¹⁴⁾ dijeli nečistoće fotografske želatine u: 1. senzibilizatore, koji su redovito sumporni spojevi, lako se razaraju s H_2O_2 i daju pozitivnu J_2-NaNO_3 reakciju, 2. desenzibilizatori, koji mogu biti a) »gradacijske tvari«, koje povećavaju kontrast, b) »inhibitori«, koji utječu na digestiju emulzije, c) obične, redovito štetne nečistoće, kao što su željezni, bakreni i žvini joni.

Djelotvornost neke nečistoće ovisi često o p_H i o prisutnosti drugih nečistoća. Jedan kvalitativni način, da se pokaže, da je neka želatina više

¹²⁾ O metodama ispitivanja fotografske želatine vidi među ostalim u: Hay-Bohr, Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie, Band V, Wien 1932; Edders Handbuch der Photographie, Halle/Saale 1927; S. E. Sheppard, Gelatin in Photography, Rochester 1923; Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Band V, Erg. Band III, Berlin.

¹³⁾ Albert Rousselot, Science ind. phot., 12, 97-106 (1941).

¹⁴⁾ A. Steigmann, J. Soc. Chem. Ind., 61, 162-4 (1942); Brit. J. Phot., 89, 475.

li manje inertna sastoji se u tome, da se otopini želatine doda amonijakalna otopina srebrnog nitrata i otopina metilenskog modrila, pa se ta smjesa izloži na difuzno sunčano svjetlo. Kod inertne želatine neće metilensko modrilo potpuno izbljediti.

Steigmann je također izradio metodu za dokazivanje inhibitora u fotografskoj želatini¹⁵). Želatinskoj se otopini dodaje smjesa amonijakalne otopine srebrnog nitrata i sumporaste kiseline, pa se drži kod 60° i od vremena do vremena promatra zacrnjenje. Što je ovo brže i jače, to manje inhibitora ima u želatini i obrnuto. Mi smo ovu metodu modificirali tako, da smo zacrnjenje mjerili kvantitativno fotoelektričnim putem. Ako su mjerenja vršena uspoređujući s otopinom iste želatine bez ikakvih dodataka, dobiveni su rezultati, koji su se dali veoma dobro reproducirati, a skoro se je redovito propusnost svjetla mijenjala linearno s vremenom. Zacrnjene otopine su imale različitu obojenost kod raznih uzoraka želatine, što je posljedica različite veličine zrna reduciranog koloidalnog srebra.

Osim spomenutih, postoje još i druge reakcije za evidenciju fotokemijski aktivnih nečistoća u želatini¹⁶), ali su sve u glavnom kvalitativne prirode.

Uloga sumpora u fotografskoj želatini je već dovoljno naglašena. U toliko je važnije odrediti količine labilnog sumpora, koji sadrži neka želatina. Jedna od metoda potječe od Shepparda i Hudsona¹⁷), koja se sastoji u principu u tome, da se otopini želatine doda amonijakalna otopina srebrnog klorida, da bi nastao srebrni sulfid. Srebrni sulfid se kvantitativno razori koncentriranom solnom kiselinom na sumporovodik, koji se istjera strujom dušika i apsorbira u otopini p-aminodietilamolina. Nastalo metilensko modrilo odredi se kolorimetrijski.

Za kvantitativno određivanje sumpora često se upotrebljava i Feiglova jodazid reakcija, a i mnogo druge¹⁸).

Rousselot i Lamy¹⁹) pokušali su polarografski ispitivati želatinu, naročito obzirom na sumporne spojeve, ali su imali dvojbene rezultate. Dobivene stepenice u polarogramima nisu u početku uopće mogli tumačiti, a tek kasnije su utvrdili, da bi mogle potjecati od čistina.

U literaturi nalazimo cijeli niz metoda za određivanje raznih sastojina i primjesa želatine, kao što su razne aminokiseline, masti, neželatirajuće tvari, kovinski joni, i t. d., međutim bi nas odvelo predaleko, kad bismo se njima bavili pojedinačno.

Tik pred dovršenje ovoga referata došli smo u posjed prvog dijela najnovije radnje od Ammann-Brassa²⁰), u kojoj on kao plod višegodišnjeg rada iznosi metodu, pomoću koje se mogu odrediti svojstva i karakteristike fotografske želatine. Postupak se sastoji u mjerenju promjene zamućenja za vrijeme dozrijevanja srebrnog klorida u otopini želatine. Otopinama želatine raznih koncentracija, koje sadrže uvijek istu smjesu NaCl i CdCl₂ dodaje uvijek jednaki volumen AgNO₃ određene koncentracije. Ova se otopina drži u termostatu kod 77,5° i uvijek u istim vremenskim razmacima mjeri nastalo zamućenje, bilo fotoelektrički, bilo nefelometrijski. Ako se izmjerene vrijednosti unesu na diagram, koji na

¹⁵) A. Steigmann, J. Soc. Chem. Ind., **61**, 67—8 (1942).

¹⁶) Albert Rousselot, J. Chim. physique, **41**, 6—11, (1944).

¹⁷) S. E. Sheppard i J. H. Hudson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **2**, 73 (1930).

¹⁸) M. Abribat, Science ind. phot., **12**, 1—7 (1941); A. Steigmann, J. Soc. Chem. Ind., **61**, 52 (1942); ibid. **64**, 309 (1945).

¹⁹) Albert Rousselot i Nicole Lamy, Science ind. phot., **17**, 1—12 (1946); ibid. **17**, 71 (1946).

²⁰) Hans Ammann-Brass, Kolloid Z., **110**, 105—25 (1948).

apsisci ima logaritamske vrijednosti koncentracije želatine, a na ordinati logaritme nefelometrijskih očitavanja, dobivaju se karakteristične krivulje za isto trajanje dozrijevanja, na temelju kojih se mogu stvarati zaključci o svojstvima fotografske želatine.

Iz svega vidimo, da je problem fotografske želatine u svakom pogledu kompleksne prirode, i da je njegovo rješenje još daleko. Zbog tih poteškoća, koje stoje na putu dobivanju produkta određenih svojstava i analizi gotovih uzoraka, pomišlja se sve više na to, da se nađe sintetska zamjena za želatinu, koja će u svakom pogledu moći nadomjestiti želatinu, a koja će imati potpuno jednoznačni kemijski sastav. Danas već nailazimo na početne radove u tome smislu²¹⁾, a vjerojatno će u blizoj budućnosti ti radovi dovesti do željenih rezultata. Jedan od najnovijih nadomjestaka bio bi 1,3-dioxolan²²⁾, koji daje jednolične emulzije, ne napadaju ga bakterije, ne mijenja se s vlagom i znatno umanjuje troškove proizvodnje.

Kada se budu potpuno uspješno ostvarile sintetske zamjene za želatinu, problem fotografske želatine će sam po sebi nestati.

ANORGANSKA KVALITATIVNA SEMIMIKRO- I MIKRO-ANALIZA

Mirko Mirnik

1. Uvod

Analitička je kemija nauka, koja se bavi iznalaženjem i poboljšanjem postupaka za dokazivanje prisutnosti odnosno odsutnosti pojedinih tvari u smjesama ili u spojevima. Tamo postaje analitička kemija pomoćna znanost za sve one prirodne i tehničke nauke, koje se bave pitanjima građe, sastava, promjena i podjele tvari.

Metode kvalitativne analize u zadnjih su se 20—30 godina u velikoj mjeri promijenile. Mijenjaju se količine potrebnih uzoraka i reagensa s jedne strane, a s druge mijenjaju se sami reagensi. Te su promjene uslijedile iz praktičkih razloga. Nove reagentse daje organska kemija pronalaženjem novih organskih spojeva i izradom teorije tipova obojenih kompleksnih organo-metalnih spojeva.

Potreba rada sa malenim količinama tvari nastala je uvijek tamo, gdje analitičar raspolaže samo sa malom količinom uzorka, pa i tamo gdje treba dokazati pojedine tvari, koje se nalaze u smjesama u vrlo malenim količinama.

Važniji su praktički razlozi. Kritičkim promatranjem rada klasične kvalitativne analize mora svatko doći do zaključka, da taj način nije praktičan, jer troši suviše kemikalija i suviše vremena.

Rezultat kvalitativnog dokaza obično je nastanak nekog taloga ili obojene tekućine. Za takav konačni dokaz u klasičnoj metodici bila je potrebna otopina od nekoliko mililitara ili talog od nekoliko desetnina grama.

U većini slučajeva moći ćemo opaziti boju i u jednoj kapi tekućine i talog od nekoliko zrnaca ili pahuljica. Klasičnom metodom u posudama, sa kojima se ona služi, ne možemo nikako raditi s tako malenim količinama. Trebalo je pronaći metode odjeljivanja i obrade tekućina i

²¹⁾ Thorne T. Baker, *Am. Phot.*, **41**, 14—15 (Jan. 1947); William E. Landquist, *P. U. S.* 238399, 1945.

²²⁾ Theodore Le S. Cairns i David M. McQueen, *P. U. S.* 2466138, 1948.

taloga, koje dozvoljavaju operacije sa malenim količinama, ali ipak dovoljnim, da se reakcije mogu promatrati prostim okom. Takove su metode bile u glavnom izrađene u kvantitativnoj organskoj i anorganskoj mikroanalizi. Trebalo ih je samo primijeniti za kvalitativnu analizu. Primjenom tih metoda u kvalitativnoj analizi nastala je semimikro i mikro kvalitativna anorganska analiza.

Tehnika kvalitativne analize mokrim putem poznaje danas četiri načina rada: klasičnu makro-, semimikro- i mikro-metodu kvalitativne analitičke kemije i kao četvrtu mikro-metodu pomoću mikroskopskog promatranja reakcija. Prva se tri načina međusobno razlikuju po količini upotrebljenih uzoraka i po volumenu upotrebljenih otopina i reagensa, a četvrti način iziskuje zasebnu tehniku rada i stanovitu izvježbanost analitičara kod upotrebe mikroskopa. Radi toga ovaj način nije našao onu primijenu kao prva tri, a ni nema onih izgleda za razvoj, kao obična semimikro- i mikro-metoda.

Između prva tri načina ne postoje oštre granice, pa je zato došlo tokom razvoja do miješanja pojmova i naziva. Podjele raznih autora se i danas još ne slažu.^{1, 2, 3, 7, 10, 13).}

U makro-metodu možemo ubrajati onaj način rada, kod kojega se radi s uzorcima od 200 do 1000 mg u volumenima od 100 do 300 ml.

Semimikro način radi s uzorcima od 10—200 mg (količina pojedinog elementa iznosi oko 1 mg u volumenima, koji su redovito manji od 10 ml, najčešće 1—4 ml. Najmanji volumen upotrebljene otopine ili reagensa je 1 kap.

Mikrotehnikom se ispituju uzorci od 0,1—1 mg u volumenima od 0,02—0,2 ml, dakle volumenima i manjima od 1 kapi.

Date vrijednosti odnose se na uzorke sa sadržajem od 1—100% tvari, koju treba odrediti.

Provedemo li razgraničenje dosljedno prema količini tekućine, onda nam podjela daje slijedeću sliku:

Makro-tehnika radi sa volumenima otopina, koje još možemo prelijevati i izlijevati, te na taj način prenositi iz posude u posudu i dijeliti.

Semimikro-tehnika radi s najmanjom količinom od 1 kapi i tekućine se prenose iz posude u posudu pomoću kapaljka sa gumicom.

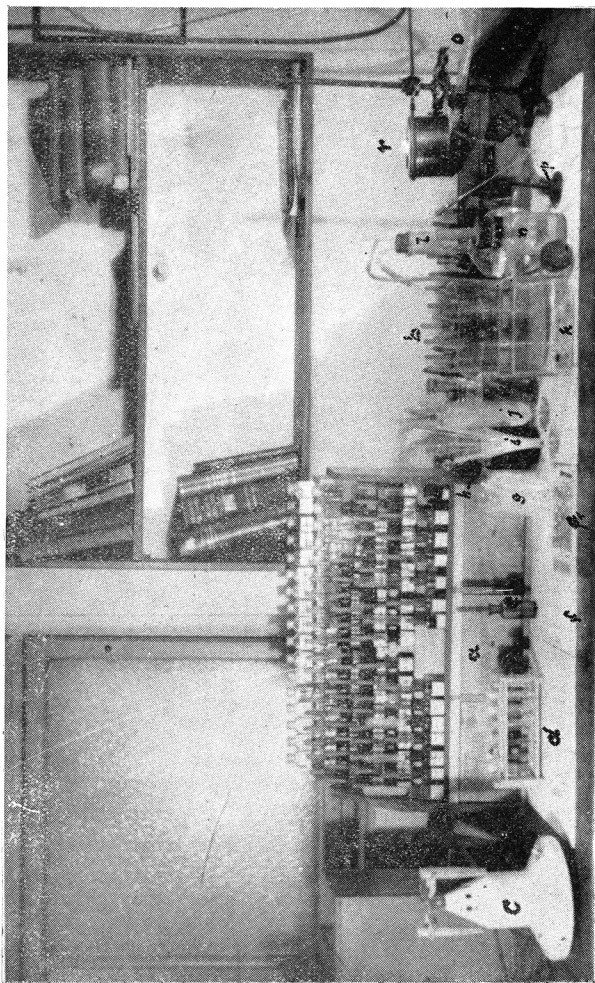
Mikro-tehnika radi s količinama, koje su manje od 1 kapi i rijetko iznose više od 1—2 kapi.

Te malene količine dobivamo tako, da tekućine prenosimo kapilarama, staklenim štapićima ili platinskim iglama s petljom. Kap na taj način predstavlja najmanji volumen tekućine, koji možemo dobiti bez naročitih pomagala; time daje prirodnu granicu između semimikro- i mikro-tehnike.

Svi oni zahtjevi za poboljšanjem metodike rada kvalitativne analize, koji su pokrenuli razvoj u pravcu prema manjim količinama, u tim su metodama u velikoj mjeri ispunjeni. Kvalitativna analiza izvedena semimikro- ili mikro-tehnikom, ima čitav niz prednosti pred starom klasičnom metodom [(^{31, 32, 44, 52, 53}) i uvodi citiranih udžbenika].

Nikako ne smijemo shvatiti mikroanalizu ili semimikroanalizu kao nauku o najosjetljivijim reakcijama (n. pr. s organskim reagensima ili kao sredstvo za neposredno i direktno dokazivanje tragova³⁾ str. 269).

Te se dvije metode rada mogu u principu primijeniti na bilo koju poznatu shemu kvalitativne analize i ne iziskuju niti specijalnih reagensa, a niti specijalnih analitičkih shema. Već njihova primjena na klasične sheme upotrebom poznatih klasičnih reakcija daje nam niz prednosti. A ako samo postoje uslovi za to, onda ćemo primijeniti moderne sheme i poslužiti se najosjetljivijim, po mogućnosti specifičnim organskim reagen-



Sl. 1. Radni stol za kvalitativnu semimikro analizu
a polica sa reagencijama i ladicama za spremanje potrebnog pribora; b otopine za pripremu uzoraka; c centrifuga, d stalak sa epruvetama; e bočica sa kapalikom za destiliranu vodu; f i fi staklena i porcelanska pločica s jažicama; g čaša s čistim epruvetama; h boca s krom-sumpornom kiselinom; i čaša s čistim štapićima; j čaša s čistim kapaljkama; k i k: kiveta za odlaganje nečistih predmeta; l boca štrcaljka s destiliranom vodom; m posuda, koja služi kao izljev; n i o tipovi H₂S aparata; p mikro-plamenik; r vodena kupeli.

sima i time postići mogućnost dokazivanja najmanjih količina tvari, koje mokrim putem bez pomoći mikroskopa uopće ne bi mogli da dokažemo.

Izvedba takovih dotjeranih kvalitativnih analiza omogućena je tek izradom sistema kvalitativnih dokaza s mikro-količinama bez optičkih pomagala (mikroskop). Najmanja količina elementa, potrebna za takav dokaz leži i kod 0.01 γ ($=10^{-8}$ g) kod nekih naročito osjetljivih reakcija, a najčešće kod 0,1—1 γ .

Nema sumnje, da semimikrotehniku može da savlada svatko, tko je u stanju ovladati makro-tehnikom. Danas se već predlaže, da se i u početnom đaćkom praktikumu provodi mikro-tehnika²⁾.

Te metode naravno ne mogu u potpunosti zamijeniti svaku drugu metodu. Treba li n. pr. pronaći tragove nekojih sastojina, onda ćemo se morati poslužiti specijalnim metodama izoliranja tih tragova ili ćemo izolirati trag u makro-mjerilu, a ispitati ga u smanjenom mjerilu.

Isto će tako spektroskopija u tim područjima i nadalje zadržati svoju važnost, a niti ne postoji mogućnost, da bi ona mogla u potpunosti zamijeniti analizu mokrim putem.

Ta će metodika sigurno prodrijeti svuda, gdje će se raditi kvalitativna analiza mokrim putem, a do danas je prodršla već u mnoga područja.

Kao što se radije služimo lakmusovim papirom nego li otopinom indikatora, tako ćemo i sve ostale reakcije izvoditi, ako je samo moguće, na jednostavniji i brži način mikro-tehnike, nego li kompliciranijim starijim načinom.

Glavne karakteristike semimikro-tehnike možemo svesti na slijedeće: smanjenje volumena otopina i količine uzorka; dodavanje reagensa sa kapaljkama; odjeljivanje taloga pomoću vakuum filtracije ili centrifuge. A u đaćkom praktikumu pridolaze još i individualni H₂S aparati i mogućnost sjedenja kod analitičkog rada.

Poznate su knjige^{15, 16)} koje opisuju analitičke metode za mineraloge i kristalografe. Njima se za kvalitativna ispitivanja mokrim putem predlažu analitičke i preparativne operacije kao i dokazi samo još u semimikro-tehnici.

Nove knjige za tehnološku analizu jednako predlažu kvalitativne metode u semimikro-mjerilu.^{3, 4)} Za utvrđivanje sastojina nekih tehničkih produkata izrađeni su postupci, a kod nekih se mogu približno procijeniti i količine tih sastojina. Navest ćemo nekoliko poznatih primjera: utvrđivanje vrste stakla, štavila, tinte u pismu i pigmenata, nehomogenosti i primjesa u kovinama, zatim približno utvrđivanje kiselosti i tvrdoće vode itd.⁹⁾ Isto se tako mogu ovamo ubrojiti i pokusi na finoću zlata i srebra.

Pojedine reakcije već se dugo provadaju u tehnici semimikro ili mikro-analize. Tako je n. pr. poznata titracija sa utvrđivanjem svršetka titracije uz pomoć »dodirne« reakcije. Potpunost uklanjanja jona iz otopine kod elektrolize kontrolira se isto tako reakcijom u kapi. Poznata reakcija za utvrđivanje kiselosti izvodi se pomoću lakmusovog ili kojeg drugog indikatorskog papira.

Za izradu kvalitativnih dokaza sa malim količinama tvari i za postavljanje sistematike tih dokaza ima najviše zasluga F. Feigl, koji je izašao iz škole F. E m i c h a²³⁾ i dao glavni poticaj za daljnje proširenje kvalitativne semimikro-analize izdavanjem knjige: »Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen«, koja je izašla g. 1931. Ta je knjiga prevedena na mnoge jezike i po njoj je postala ta metodika rada poznatom, pa se sve više i više primjenjuje. (Proširena izašla je g. 1939. u III. izd.). Ostali poznatiji radnici na tom polju, koji bilo da su izradili nove metode, nove analitičke sheme ili nove reakcije, jesu E m i c h, G u t z e i t,

Kley, Pregl, Tananaev, van Nieuwenburg i drugi A kod primjene sudjeluju i ostali autori spomenuti u opisu literature.

U razvoju tih metoda teži se za tim, da se nađu takovi načini izvođenja reakcije ili da se nađu takovi specifični reagensi, da postane svako odjeljivanje i time zapravo svaka analitička shema suvišna. Ti načini, kojima se može postići selektivnost inače neselektivnih reakcija, jesu ili tzv. maskiranja nepoželjnih reakcija ili povećavanje reaktivnosti. To se postizava vezanjem produkata reakcije u kompleksne spojeve, katalitičkim ubrzavanjem samih reakcija ili tzv. indukcijom reakcija.

Pod maskiranom reakcijom razumijeva se takova reakcija, koja ne teče radi dodatka nekog reagensa, koji dotični jon ili istaloži ili ga veže u kompleksni spoj.

Pronalaženje novih specifičnih reagensa nije stvar slučaja. Teorija metalorganskih spojeva poznaje specifične radikale i atomske skupine, koji daju s pojedinim elementima, odnosno njihovim jonima, obojene taloge ili spojeve. Za dokaz pojedinog elementa traže se na temelju poznavanja tih radikala najbolji homolozi.

Za tu vrst reakcija nalazimo u stranim jezicima nazive: »капельная реакция«, »Stillireaction«, »Reaction à la touche«, »Spot test«, »Drop reaction«, »Tüpfelreaktion«, a za metodu analize dolaze termini kao »капельный анализ«, »Semimicro i Micro-analysis«, »Mikroanalyse«, »Halbmikroanalyse«, »Tüpfelanalyse«. U našoj je literaturi dosada poznat samo naziv »dodirna reakcija«. Razvoj će pokazati, da li je taj naziv zgodno odabran ili će se možda naći koji drugi bolji.

Za samu vrst analize preporuča se naziv, koji poznajemo i na drugim jezicima: mikro- i semimikro-analiza ili metoda.

Kvalitativna analiza ispunjuje danas u glavnom dvije zadaće. Ona je pomoćna grana mnogih nauka i drugo, ona služi kao sredstvo odgoja svih onih stručnjaka, kojima je kemija osnovna ili jedna od osnovnih nauka. Drugi je razlog najviše doprinio općem proširenju analitičke kemije.

Praktički razlozi traže od analitičke kemije, da izradi metode, kojima se mogu provoditi kvalitativne analize sa što manje utrošenog materijala i vremena. Kvalitativna analiza izvedena semimikro-tehnikom, ušteduje 4/5 do 1/2 vremena i 80—50% kemikalija u odnosu spram makrotehnike. Skoro sav potreban pribor jednog analitičara može se spremati u ormarić veličine 25×60×30 cm^{27, 31, 32, 44, 52, 53}). Takova se analiza može izvoditi u bilo kakovoj prostoriji, koja ne mora biti ni laboratorijski uređena. Time postaje ta metoda naročito podesna za ispitivanje na terenu. Na laboratorijskom stolu ne mora biti ni vodovod ni izljev za vodu. Plin se može zamijeniti s alkoholnim plamenom.

Slično vrijedi i za mikro-analizu. Uštede materijala će biti još veće, a ušteda vremena zavisiti će u daleko većoj mjeri o spretnosti i znanju analitičara.

Iz literature se razabire, da metoda dobiva sve veću i veću važnost. Nove reakcije i novi praktični primjeni iz tehnike i nauke na polju kvalitativne analize izrađeni su skoro isključivo u semimikro-mjerilu. (Nekoliko primjera: ^{27, 40, 43}).

Neki organski reagensi vrlo su skupi, pa iziskuju štednju. Upotrebjavati se mogu samo u semimikro-tehnici.

Udžbenici kvalitativne analize nakon nepunih 18 godina, otkad je izišao prvi udžbenik semimikro-kvalitativne analize, izlaze u omjeru 1 : 1 primjenjeni za semimikro-tehniku³⁹). U nepunih 18 godina uspjela je ta

metodika do polovine istisnuti klasične metode iz literature, a prema tome vrlo vjerojatno i iz praktikuma.

Moramo vjerovati, da će semimikro- i mikro-tehnika postati isključivi način rada u kvalitativnoj analizi mokrim putem.

2. Anorganska kvalitativna analiza u stručnoj izobrazbi

Promatramo li nastavne planove onih odsjeka visokih škola i univerziteta, na kojima dolazi kemija kao glavni predmet ili kao predmet od osnovne važnosti, onda ćemo skoro svuda naći u prvom ili drugom semestru uz ostale predmete i predmet: **k v a l i t a t i v n a a n a l i z a**, zastupan sa nekoliko sati predavanja tjedno i sa razmjerno dosta (10—20) sati vježbi.

Poželjno bi bilo znati razlog naglašavanja važnosti tog predmeta sa tolikim brojem sati, tim više, što znamo, da je za vježbe potreban veliki broj nastavnika, laboratorijske dvorane, pribor i kemikalije, što sve predstavlja veliki financijski teret.

Najčešće i najjednostavnije tumači se važnost tog predmeta njegovom praktičnom potrebom. Misli se naime, da kemičar, tehnolog, biolog, mineralog ili sl. dolazi vrlo često u položaj, da mora izvoditi kvalitativne analize. Anketa, provedena među takvim stručnjacima, kojom bi se sakupili podaci o broju onih koji rade kvalitativne analize, dala bi sigurno i kod nas rezultate, koji bi prikazivali kvalitativnu analizu skoro kao suvišnu.^(44, 50) Rijetko koji kemičar, koji radi izvan analitičkih laboratorija, dolazi u mogućnost i potrebu izvođenja kompletnih, sistematskih kvalitativnih analiza. U samim analitičkim laboratorijima kompletne su kvalitativne analize vrlo rijetke. Tu se i tamo ukaže potreba provedbe pojedinog kvalitativnog dokaza nekog elementa, najčešće u svrhu ispitivanja na čistoću nekog produkta, dok su sistematske analize u praktičke svrhe najčešće suvišne. Tvari, s kojima dolazimo dnevno u doticaj, najčešće su poznate po svom kvalitativnom sastavu. Obično nam je potrebna samo njihova klasifikacija s obzirom na kvantitativni sastav pojedinih sastojina, a o kvantitativnom sastavu dobivamo podatke kvantitativnom analizom, koja je praktički daleko važnija.

Prema tome bilo bi učenje kvalitativne analize svuda tamo suvišno, gdje cilj tog učenja nije odgoj analitičara. U tom bi slučaju bilo racionalnije podučavati kvalitativnu analizu u posebnim tečajevima samo za buduće analitičare.

Kvalitativna analiza nalazi se i dalje u nastavnim planovima visokih škola i univerziteta i nitko još nije predlagao, da se ona izostavi.

Važnost tog predmeta proizlazi iz metodike same nastave. Prirodne nauke, koje se bave opisivanjem i tumačenjem prirodnih procesa, ne mogu se učiti samim teoretskim radom. Sam studij prirodnih nauka valja pratiti eksperimentima, koje treba da izvodi student sam.

Studij osnova kemije najbolje bi bilo započeti vježbama iz eksperimentalne anorganske kemije. Međutim skupe sprave, dosta veliki izbor i količine kemikalija, opasnosti kod rada početnika, razmjerno veliki broj nastavnika i pomoćnog osoblja u omjeru prema broju đaka i teškoće, koje se pojavljuju kod kontrole samoga rada, čine glavne poteškoće kod provedbe takovih vježbi. Osim toga na taj način stečena eksperimentalna vještina ima u glavnom samo pedagoški karakter. Praktički se može iskoristiti samo poznavanje eksperimentalne tehnike kod laboratorijskog rada, a ta se vještina može usvojiti i jednostavnijim putem.

Na prirodoslovnim fakultetima, gdje se odgajaju budući nastavnici kemije, treba naglasiti važnost eksperimentalne tehnike, odnosno vježbi,

koje će omogućiti studentima usvajanje demonstracione eksperimentalne vještine.

Medutim i vježbe iz anorganske eksperimentalne kemije se sve više provodaju u semimikro-mjerilu. Time postaje njihova provedba jednostavna tako, da se mogu provodati u svim predavaonama ili razredima (srednje škole!). Đaci provodaju eksperimente u klupama na svojim mjestima.^{6, 12)*}

Ta se tehnika primjenjuje i u organskoj elementarnoj kemiji.²⁶⁾

Vježbe, koje mogu vrlo dobro zamijeniti ili nadopuniti vježbe iz anorganske kemije i poslužiti kao ilustracija kemijskih procesa kod studija kemije, vježbe su iz kvalitativne analize.

Tako shvaćena uloga vježbi iz kvalitativne analize traži dakle od njih: 1) da upotpune u II. semestru anorganski praktikum I. semestra; 2) da razviju kod đaka tehniku i stil eksperimentalnog rada; 3) da mu razviju sposobnost za promatranje kemijskih procesa; 4) da mu dadu mogućnost sticanja stvarnog znanja direktno kroz eksperimenat; 5) da se radeći ih nauči logički interpretirati eksperimente, te da se nauči sastavljati jasne izvještaje o toku i rezultatu eksperimenta^{44, 48, 50}).

Na taj način vježbe iz kvalitativne analize ispunjavaju nekoliko zadataka i postaju pomoćno odgojno sredstvo kod odgoja stručnjaka kemijske i srodnih struka.

Postavljene zadatke kvalitativna analiza vrlo dobro ispunjava, a uz to pruža nastavniku mogućnost dobre kontrole rada razmjerno velikog broja đaka i time prisiljava svakog đaka na aktivno učešće kod samog rada (laboratorijska metoda nastave). Pred ostalim načinima laboratorijskog podučavanja ima i prednost manjeg utroška materijala i jednostavnijih uređaja.

Tako shvaćena uloga vježbi iz kvalitativne analize opravdava njihov položaj i važnost u nastavnim planovima visokih škola i univerziteta.

Kvalitativna analiza je ušla na visoke škole i fakultete pred kojih 50 godina i na mnogima se nalazi od njihova osnutka⁴²). Do pred nekih 15—20 godina nije se na njoj ništa bitno promijenilo; tehnika rada ostala je kroz cijelo to vrijeme u glavnom nepromijenjena, a u principu su iste ostale i analitičke sheme i većina reagensa.

Jedine važnije promjene u posljednjih 20 godina bile bi povećanje važnosti podučavanja fizikalno-kemijskih principa i uvođenje tzv. semimikrotehnike u đачki praktikum.

Studij osnova fizikalne kemije ulazi na taj način već u prve semestre i upravo ta činjenica najviše opravdava kvalitativnu analizu u nastavnom programu.

Poglavlja iz teoretskih osnova fizikalne kemije u glavnom se podudaraju kod većine autora⁵³). Mišljenja razilaze se samo u opsegu tih programa. Poglavlja, koja treba da đak tokom kvalitativnog tečaja usvoji, slijedeća su: teorija valencije, reakcijske jednadžbe, teorija elektrolitičke disocijacije, kemijska statika homogenih i heterogenih sistema, produkt topivosti, osnove teorije oksidacije i redukcije, jonske ravnoteže, pojam kiseline i baze i konačno teorija neutralizacije i hidrolize.

Udžbenik kvalitativne analize treba dakle pokazati đaku: a) koju korist imade od naučenih zakona, b) kako se ti zakoni primjenjuju u novim situacijama i c) kako je teorija povezana s laboratorijskom praksom. Uz to se traži, da ti zakoni budu prikazani na najmoderniji način, a tumačeni na osnovu starih klasičnih predodžaba.

* Kod nas je prvi predložio, da se ta tehnika zavede u nastavi kemije na srednjim školama I. P a v l o v, profesor u Nišu. Tvornica »Učila« izraditi će potrebne sprave.

Druga važnija promjena odnosi se na samu tehniku rada. U praktikum se primjenjuje tehnika koja je dobila naziv semimikrotehnika i to zato, jer se količine tvari, potrebne za provedbu analize nalaze između količina potrebnih za mikrotehniku i onih, koje su potrebne u staroj klasičnoj tehnici, koja sada dobiva naziv makrotehnika.

Danas postoje i prijedlozi za primjenu mikrotehnike u početnom dačkom praktikumu²⁾. Tu se misli na mikrotehniku sa promatranjem reakcija prostim okom bez upotrebe mikroskopa. Mikrotehnika s upotrebom mikroskopa traži uz mikroskop i stanovitu uvježbanost kod rada sa mikroskopom, pa ne dolazi u obzir u početnom dačkom praktikumu. Vrijeme utrošeno na baratanje s mikroskopom i suviše je dugo i daje se bolje iskoristiti.

Razlog razvoja u radu s malenim količinama moramo tražiti u prvom redu u praktičkim zadacima kvalitativne analize.

Praksa traži od analitičke kemije, da izradi metode, kojima se mogu provesti analize sa što manje materijala i vremena. Kvalitativna analiza, izvedena semimikrotehnikom ušteduje $\frac{4}{5}$ — $\frac{1}{2}$ vremena i 80—50% kemikalija u odnosu prema makrotehnici. Osim toga se ušteduje i laboratorijski prostor, a manji su i troškovi nabavke potrebnih sprava. U prostoriji, u kojoj radi makrometodom 20 đaka, može semimikrometodom raditi 30. Prostorija ne mora biti laboratorijski uređena. Potrebne sprave su jednostavnije i jeftinije, pa su i troškovi nadoknađivanja manji. Malene su količine isparenih plinova i para, što čini digestor suvišnim, a atmosferu laboratorija zdravijom^{6, 10, 12, 26, 28, 31, 32, 44, 52, 53}).

U kratko možemo nabrojiti praktičke prednosti kako slijedi: 1) uštednja vremena i prostora; 2) sniženje troškova analize (vježbi); 3) smanjenje troškova razbitog inventara; 4) poboljšanje radnih uslova u laboratoriju i to: mogućnost sjedenja, zdravija atmosfera i veća čistoća radnog stola.

Sve te prednosti vrijedit će za dački praktikum isto tako, kao i za svaki laboratorij, u kojem se rade kvalitativne analize mokrim putem. Ta metoda pruža i mogućnosti terenskih ispitivanja, potrebnih n. pr. mineralozima, pedolozima i sl.^{15, 16, 43, 52}). Uređaj za provedbu kompletnih sistematskih analiza može se spremati u ormarić (kovčežić) veličine kojih 30×60×30 cm.

Ta olakšanja i prednosti djeluju povoljno i na pedagoške momente, te daju metodi prednosti sasvim pedagoškog značaja. Iz najstarijih poznatih iskustva³²⁾ na tom polju razabire se, da se tom metodom mogu podučavati osnovni kemije isto tako dobro kao i sa makrometodom. Što više, većina autora zastupa mišljenje, da se tom metodom može podučavati i bolje i sa više uspjeha. Kao dokazi navode se mišljenja đaka¹⁹⁾ koji su poznavali stari način, a radili su po novom 2—3 godine nakon pohađanja vježbi. Ti đaci redovno ističu čistoću tog postupka, praktičku korist od stečene manipulativne spretnosti i brzinu rada. Kad se đacima pruža mogućnost ponavljanja, oni vole opetovati praktikum u semimikro mjerilu, a u slučaju mogućnosti izbora, oni u velikoj većini biraju semimikro tečaj.

Po subjektivnim iskustvima³¹⁾ na tom polju tvrdi se, da se takvim praktikumom đak uči raditi ispravnije, da dobiva veći osjećaj za točnost, misli jasnije i nauči se izvještavati razumljivije.

Objektivne mogućnosti za prosuđivanje vrijednosti tog načina u nastavi daju nam pokusi, koji su provedeni s godištima podjeljenima na 2 skupine^{30, 51)}. Kod dijeljenja uzimala se u obzir prosječna ocjena đaka kod prijemnih ispita na fakultet i kod prvih ispita tako, da su u obje skupine ušli daci podjednako najbolji i najlošiji te je srednja ocjena u

obje skupine bila jednaka. Statistički obuhvaćeni rezultati rada jedne i druge skupine govore o boljim uspjesima skupine, koja je radila semimikrotehnikom, o većem broju izrađenih vježbi u kraće vrijeme i o osjećaju zapostavljenosti đaka u skupini, koja je radila makrotehnikom. Uspjeh na ispitima u skupini semimikrotehnike postao je bolji. Prednost u uspjehu je skupina zadržala i u kasnijim godinama studija.

Razlike između skupina bile su premalene, da bi se ta razlika mogla pripisati samoj metodi, ali se može sa sigurnošću tvrditi, da semimikro metoda može poslužiti isto tako dobro, ako ne i bolje nego makrometoda u đачkom praktikumu iz anorganske kvalitativne analize, a uz to donosi sa sobom sve one praktičke prednosti, koje smo gore naveli.

Na temelju svega toga možemo reći, da se uvođenje semimikro metode preporuča⁴⁵⁾: 1) kada je laboratorijski prostor ograničen; 2) kada želimo racionalno iskoristiti raspoložive kredite; 3) kada se ne može dati svakome đaku vlastiti inventar; 4) kada želimo svesti opasnosti na minimum; 5) kada želimo, da đaci maksimalno izkoriste vrijeme za eksperimenat (to je omogućeno time, što se sav potreban inventar nalazi na radnom mjestu pojedinca i na taj način isključuje skoro svaki gubitak vremena za trčanje po reagensne).

U kratko možemo reći, da ćemo tu metodu uvesti u đачki praktikum, kada želimo izvesti eksperimentalne vježbe s najviše ekonomije prostora, vremena i materijala.

U g. 1947 izdalo je jedno poduzeće⁴⁹⁾ od četiri udžbenika kvalitativne analize dva s primjenom semimikro tehnike. To znači, da je ta metoda vjerojatno u istom omjeru prodrla u đачki praktikum. Prvi poznati podaci o zavođenju te tehnike u praktikum potječu iz g. 1929⁹⁾.

Na nekim mjestima autori, koji se zalažu za uvođenje te tehnike u đачki praktikum, diskutiraju prigovore iznesene protiv nje. Međutim nama nije poznata niti jedna rasprava, koja bi se zauzimala za klasičnu metodu, a protiv semimikro metode.

Prigovori koje spomenuti autori napominju bili bi u glavnom slijedeći: 1) Tehnika uzrokuje đacima prevelike manipulativne poteškoće; 2) Upotreba organskih reagensa smeta đacima kod studiranja i učenja osnova anorganske kemije. Organske formule su suviše komplicirane za đake u prvom ili drugom semestru, te u tom stadiju studija ne daju nikakvih pedagoških koristi; 3) Količine tvari premalene su, da bi đak na njima mogao učiti i nalaziti tumačenje za procese prirode i tehnike.

Te prigovore autori odbijaju, kako se vidi iz slijedećih razmatranja^{31, 32, 45, 48, 51, 53)}:

1) Iskustvo je pokazalo, da đaci usvajaju tu tehniku istom lakoćom ili poteškoćom kao makrotehniku. Zavisí samo o njihovim sposobnostima i sklonostima: đak, koji bi radio dobro u makrotehnici raditi će dobro i u semimikrotehnici. Za lošeg ili nespretnog đaka ostaje kvalitativna analiza teška u jednoj i drugoj tehnici. Sama semimikro tehnika povećava manipulativnu spretnost đaka²⁾.

2) Organski reagensi su za svrhe đачkog praktikuma skoro nepotrební. Ta se tehnika može primjeniti na svaku shemu s bilo kojim reagensima. Dokazi nekolicine elemenata s anorganskim reagensima su nesigurni i premalo specifični (Ni, Mg, Cd, Zn, Sb). Organskim reagensima služít ćemo se u đачkom praktikumu samo u takovim slučajevima i time pridonijeti solidnosti rada. U praksi kvalitativne analize služít ćemo se organskim reagensima uvijek onda, kada želimo dokazati tako malene količine elemenata, kakve se običnim

reagensima ne mogu dokazati ili onda, kada želimo iskoristiti jednu od ostalih prednosti toga načina¹⁰).

3) Procesi i operacije kvalitativne analize vrlo su rijetko umanjena slika procesa prirode ili tehnike. Raznolikost tvari, mnoga svojstva elektrolita i tok mnogih reakcija mogu se pratiti isto tako dobro u volumenu od nekoliko kapi kao i u volumenu od nekoliko mililitara tim više što vrijede prema današnjem znanju iste zakonitosti u jednim i drugim volumenima.

Na drugim mjestima može se naći zagovor starog načina samo još u novijim izdanjima nekih klasičnih udžbenika kao što je *Treadwell*¹⁷). Recenzije tih udžbenika izlaze u svim važnijim stručnim časopisima. Iz tih recenzija točno proizlazi njihova važnost i vrijednost. Ta vrijednost leži u njihovoj rasprostranjenosti i u vremenu, kad je izašlo prvo izdanje. A danas njihova vrijednost leži u prvom redu u fenomenološkom opisanju mnogih reakcija i svojstva važnih anorganskih tvari. Tehnika rada ostaje i u novim izdanjima nepromijenjena, a to je vjerojatno iz razloga tromosti ili konzervativnosti autora novih izdanja.

Svi spomenuti momenti odlučivali su i kod nas, da smo u školskoj godini 1947/48 proveli pokus primjene metode u kvalitativnom praktikumu, i to s jednom skupinom đaka 1. godišta. Time smo željeli steći prva iskustva na tom polju kod nas.

To smo mogli tim više, što je prelaz na semimikrotehniku jednostavniji, nego što se obično misli.¹⁰) Reagensi kao i analitičke sheme mogu ostati iste kao u makrotehnici, a isti može ostati i veliki dio inventara, koji treba upotpuniti sa razmjerno malo jeftinih i jednostavnih sprava.

Tehničke poteškoće oko nabavke potrebnog materijala i alata dovele su do toga, da smo bili primorani provesti taj pokus bez svega onoga, što u prvom redu donosi prednosti u radu, ukoliko se one odnose na uštednju vremena i na solidnost rada. Đaci su dobili u inventar samo male epruvete (3 ml), nešto manje lijevke za filtraciju i kapaljke, a nisu dobili ono, što najviše doprinosi brzini rada, udobnosti i solidnosti, t. j. nisu dobili niti centrifuge niti boce za reagencije s kapaljkama na stolu svakog pojedinog đaka. Nisu dobili ni stolice za sjedenje. Dalje smo pustili na volju đacima, da si sami prirede razne potrebne sprave za ubrzanu filtraciju i slože individualne zbirke kemikalija. To su mogli učiniti većinom samo oni, koji žive u svojim domovima, a ti đaci predstavljaju manjinu. Mnogi i nemaju smisla za takav rad.

Veliki broj đaka traži kod nas, da se godište podijeli u dvije skupine. Đaci jedne i druge skupine radili su u istoj dvorani za istim stolovima u razne dane. Taj način rada otežavao je stvaranje individualnog reda na radnom mjestu pojedinca, jer su s istim inventarom jednog radnog stola radila po dvojica đaka. Tu je mnogi neuredni đak uništavao nastojanja svog urednog druga iz druge skupine, da si sredi potreban pribor. U pojedinim slučajevima ta je situacija postajala upravo nepodnosiva.

Cijeli sistem rada stvoren prilikama i potrebom doveo je do toga, da je rad za đake u obje skupine bio vrlo otežan, a đacima skupine, koja je radila semimikrotehnikom nametnuto je još daljnje otežanje u radu time, što su im nametnute povećane manipulativne teškoće kod rada sa smanjenim količinama radi pomanjkanja potrebnog alata.

Usprkos svega toga mogli smo potvrditi mnoge činjenice, koje smo prije naveli, kao na pr. da većinu đaka taj način veseli, da se troši manje kemikalija i da je zrak u laboratoriju čišći. Iako su đaci osjećali, da im je rad pod datim okolnostima samo otežan, ni jedan se nije izjasnio

za to, da pređe na rad u makrotehnici. Naprotiv đaci, koji rade s više interesa, iz »makro skupine« prešli su na rad u semimikro tehnici.

Stil rada cijele »makro« skupine bio je pod utjecajem semimikro tehnike. Normalni uzorci, kakve su dobivali đaci u toj skupini, bili su obično preveliki (2—3 ml 2 n otopine za pojedine elemente). Prije poznavanja te tehnike, kod nas su đaci skoro redovito prebrzo potrošili uzorak i tražili nove količine. Sada su ti uzorci postali preveliki.

S nastavničkog gledišta mogli smo konstatirati, da u stvari ta metoda u pedagoškom pogledu pruža sve nabrojene mogućnosti, a možemo biti sigurni, da će se i sva očekivanja u pogledu praktičnih prednosti — u prvom redu mislimo na uštednju vremena — ispuniti čim će se dati đacima na raspolaganje sav potreban pribor.

Veliku prednost pruža ta metoda nastavniku i time, što je dijeljenije uzoraka za analizu vrlo jednostavno te iziskuje kraće vrijeme. Na taj način ostaje nastavniku više vremena za sam rad s đacima u laboratoriju. Uzorci mogu se dijeliti sjedeći za stolom, iz boca sa kapaljkama, volumena 30—100 ml. Koncentracije otopina su 10 mg elementa u ml. U uzorak smo davali po 10 kapi, t. j. oko 1 mg elementa u ml¹⁸).

Najvažnije izmjene i nadopune prema postojećem sistemu izdavanja proba i kemikalija kao i nadopune i izmjene u inventaru, potrebne za dosljedni prelaz na tu tehniku bile bi slijedeće:

1) Na svaka 4—8 radna mjesta staviti kompletnu zbirku tekućih kemikalija u bocama s kapaljkama, volumena 8—20 ml i krutih kemikalija u bocama s običnim čepovima ili čepovima iz plastičnih masa s navojem.

2) U radionu staviti zbirku otopina svih onih elemenata, koje đaci dobivaju na analizu, u bocama s kapaljkama, koncentracija 1 mg elementa u ml. Te otopine neka budu pri ruci, da može čak provesti paralelni pokus.

3) Po mogućnosti izbjeći sistem rada u dvije smijene. Ako to nije moguće, onda podijeliti radne stolove tako, da po dvojica đaka iz iste smijene spremaju inventar u isti stol.

4) Uz ostali, za tu tehniku potreban inventar staviti na 20 đaka po jednu ručnu ili električnu centrifugu.

5) Bezuvjetno treba osigurati čiste kemikalije i dodati u zbirku kemikalija specifične organske reagense za elemente, koji se poznatim anorganskim reakcijama u semimikro mjerilu teško dokazuju (na pr. Cd, Zn, Mg).

6) Izostaviti dijeljenje tzv. pojedinačnih uzoraka. Iskustvo je pokazalo, da đaci nauče prepoznavati te otopine s jednostavnim reakcijama, koje su kod same analize neuporabive, tim više, što se mogu mnogi elementi prepoznati već po samoj boji otopina. Vrijeme, koje je stavljeno na raspolaganje đacima, da prouče svojstva i reakcije tih elemenata, oni ne iskoriste u tu svrhu, a postavljeni zadatak riješe formalistički. Čak će bolje usporediti ponašanje elementa u čistoj otopini s onim u analizi, ako mu otopina elementa bude stajala na raspolaganju u momentu, kada mu tokom analize ureba.

3. Tehnika rada

Želio bih ovdje prikazati tehniku rada semimikro- i mikro-analize. Poznavajući tu tehniku može se raditi skoro po svakoj analitičkoj shemi pravilnom primjenom propisa i njihovom pravilnom modifikacijom. Prikaz te tehnike dosta je opširan, a obuhvaća sve, što smo o toj tehnici mogli saznati. Kod nekih je operacija dato više metoda i time je stvo-

rena mogućnost izbora. Redosljed opisanih operacija, odnosno aparata, uglavnom je takav, kako ga diktira redosljed operacija kod jedne analize, odnosno važnost pojedine operacije. Mikro- i semimikro-tehnika opisane su zajedno zato, jer među njima nema oštre granice, pa je teško u graničnim slučajevima prosuditi, da li se radi o semimikro- ili mikro-tehnici. Jedan način rada može se uvijek upotpuniti drugim.

Prikazane operacije i aparati opisani su u knjigama navedenima u popisu te knjige i nisu posebno citirane. Citati literature dati su samo tamo, gdje je opisani aparat ili operacija izvađen iz originalne radnje. Daljnji podaci o toj tehnici mogu se naći u radnjama^{31, 45, 48}).

Izgleđ radnog stola i veliki dio aparata potrebnih za provedbe kompletnih kvalitativnih analiza, prikazan je na slici 1*). Opis stola slijedi na strani 217 nakon prikaza pojedinih operacija.

Većina potrebnih aparata prikazana je skicama. Točne dimenzije nisu date, jer to nije ni potrebno. Navedenih mjera ćemo se držati prema mogućnostima, koje pruža raspoloživi materijal. Veliki dio aparata možemo graditi sami, pa je često kod takovih aparata prikazan i način pravljenja.

Spremanje reagensa

U nastojanju, da sve stvari potrebne za provedbu analize budu u svakom momentu analitičaru pri ruci, grade se svi aparati tako veliki, koliko je neophodno nužno, da bi zauzimali što manje mjesta i da bi se u njima trošilo što manje reagensa.

Bocice za reagense koje se redovito upotrebljavaju, prikazane su na slikama br. 2, 3, 4 i 5. Dovoljna veličina za većinu specijalnih reagensa je 8—15 ml. Za provedbu kompletne analize smjesa svih običnih kationa i aniona potrebno je oko 60 komada takovih bočica.

Koncentrirane kiseline spremamo u bocu s običnim ubrušenim čepom ili kako je spretnije za rad, s bocom kakovu prikazuje slika br. 5. (Vidi Arhiv za kemiju, 20, 1126 (1948).⁴⁹)

Koncentrirane i razrijeđene kiseline i lužine držimo u bocama, veličine od 20—30 ml, a dovoljno ih je oko 15 komada.

Kao improvizaciju možemo upotrebljavati umjesto tih boca kratke epruvete s probušenim gumenim čepom kroz koji prolazi stakleni štapić ili kapaljka.

Krute reagense držimo ili u običnim bocama sa širokim grlom, veličine 8—10 gr, ili u bocama prikazanim na sl. 6 i 7. Za običnu kompletnu analizu trebamo oko 30 komada. Dobro mogu poslužiti i obične fiole volumena kojih 5—10 ml s običnim čepom.

Taj veliki broj boca za krute i tekuće reagense (za kompletne analize ukupno oko 100 komada) možemo držati u redu samo tako, da se služimo posebnim policama za reagense. U tu svrhu, kao najjednostavnije, može nam poslužiti obična daska, u koju su izvrtane rupe takovih promjera, da možemo u njih staviti bočice. Specijalne reagense držimo obično na posebnoj većoj dasci, odijeljeno od kiselina i lužina, koje su na manjoj dasci.

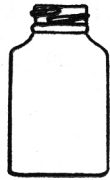
Bolji od takove daske je poseban ormarić, u koji možemo spremati bočice i gotovo sav potreban inventar (Sl. 1). Bočice mogu biti i fiksirane u police^{2, 27, 31, 52}).

Destilirana voda. Destiliranu vodu držimo na stolu za semimikroanalizu u običnoj boci štrialjci 500—700 ml. Tu je zgodnije, pri-

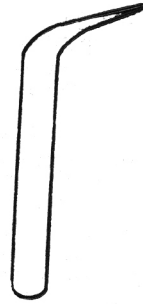
*) Stol razvijen za vrijeme diplomskog rada Ing. chem. M. Mikac. Za izradu svih crteža zahvaljujem Ing. chem. Z. Tobik.



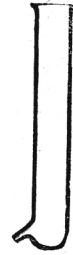
Sl. 2.



Sl. 3.



Sl. 4.



Sl. 8.



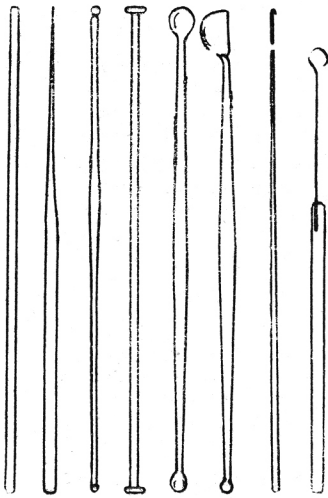
Sl. 5.



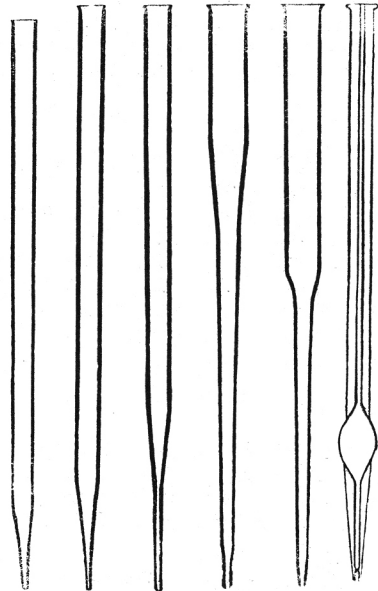
Sl. 6.



Sl. 7.



Sl. 9.



Sl. 10.

Sl. 2. Boca s kapaljkom i gumenim balončićem — Sl. 3. Boca s kapaljkom i poklopcem od plastične mase — Sl. 4. Boca kapaljka po Grünsteidlu — Sl. 5. Boca kapaljka sa staklenim balonom — Sl. 6 i 7. Boca za krute reagense, sa žlicom i poklopcem iz plastične mase — Sl. 8. Epruveta za otapanje uzorka — Sl. 9. a—d stakleni štapići, e staklena žličica, f. staklena žličica za uparavanje, g štapić za miješanje i unášanje reagensa u reakcionu kap, h platinska igla s petljom. — Sl. 10. Kapaljke raznih oblika.

bliziti predmet, koji želimo isprati, boci, no svaki puta daleko težu bocu dizati i približiti ustima. Boca štrcaljka stoji na stolu pokraj oveće staklene posude, koja ujedno služi kao izljev. Mlaz iz boce dobivamo bolje tako, da mjesto duvanja ustima pripojimo na cijev za duvanje gumenu loptu za tlak.

Vodu za razređivanje ili za ispiranje taloga držimo radije u boci kapaljci, možda na mjestu zajedno s kiselinama i bazama.

Mrvljenje uzorka

Uzorke krutih tvari moramo prije same analize smrviti. Najbolje će u tu svrhu poslužiti ahatni tarionik promjera 3—4 cm, a dobro će poslužiti i obični porcelanski.⁴⁹⁾

Otapanje uzorka

Uzorke otapamo najčešće u običnim epruvetama, u kojima radimo, a jako je zgodna i posudica, prikazana na sl. br. 8, koju možemo napraviti iz tanke cijevi promjera od nekih 10 mm ili iz epruvete tako, da joj izvučemo kapilaru, koju onda odrežemo. Uzorak metnemo na dno, na njega reagens, kojim taj uzorak želimo otopiti i grijemo, ako je potrebno, u kosom položaju sa kapilarnim otvorom na gornjoj strani. Uzorak vadimo, kap po kap kroz kapilarni otvor. Ako težina kapi nije dovoljna, da je istisne iz posude, onda si možemo pomoći tako, da začepimo gornji otvor posude prstom i grijemo posudu rukom. Toplina ruke grije zrak u posudi i taj istisne kap napolje.

Raščinjavanje uzorka

Taline sitnih uzoraka pripremamo u toj tehnici najjednostavnije na platinskoj igli s petljom (sl. br. 9 h). U koliko jednim taljenjem ne možemo raščiniti dovoljnu količinu uzorka, ponoviti ćemo taljenje jedan ili dva puta. Jako je zgodna i mala platinska žličica sadržaja od oko 0,5 ml na dršku od platinske žice, koji je zataljen u stakleni štapić. Ako raspoložemo dovoljno velikom količinom uzorka, moći ćemo ga raščiniti i u manjim lončićima. Prema vrsti taline mogu ti lončići biti porcelanski, srebrni, nikleni, olovni ili željezni. Neke od tih lončića možemo improvizirati iz odgovarajućih limova utiskivanjem u poluokrugle forme.

Prenos tekućine

U semimikro-tehnici vrlo rijetko prelijevamo tekućinu iz posude u posudu. U tu nam svrhu redovito služe kapaljke (sl. br. 10a—f). Kako je ovdje moguć i polukvantitativan rad, možemo kapaljke kalibrirati. U menzuru od 10 ml odbrojimo 10 kapi iz kapaljke i odredimo time volumen jedne kapi.

U mikrotehnici služe nam za prenos tekućina tanke kapilare promjera 0,2—0,3 mm ili kapaljka, koja je izvučena u tanku kapilaru.

Za vrijeme rada ukaže se često potreba za odlaganjem pune ili prazne kapaljke. Odlazemo ih na stalak za epruvete, na čašu ili na ploču s jažicama, uvijek tako, da vlažni dio ostaje slobodno u zraku, te da se nigdje ne dotiče podloge. Možemo napraviti i poseban stalak iz drva na kojem visi kapaljka. Kada otopinu vadimo iz epruvete više puta, onda kapaljku od jednog do drugog vađenja ostavljamo u epruveti u stalku za epruvete.

Miješanje tekućine

Tekućine možemo miješati staklenim štapićima napravljenima iz stakla debljine 1,5—2 mm i oblika prikazanih na slici br. 9a—d. Dobro miješanje postizavamo i s kapaljkom. Ako smo tekućinu prenijeli s kapaljkom u posudu, u kojoj radimo, ili namjeravamo tekućinu iz posude izvaditi, onda ćemo promiješati tako, da protjeramo zrak kroz tekućinu iz kapaljke, usišemo tekućinu i ponovno istjeramo napolje. Time se postizava temeljito miješanje.

Kod rada u mikro-tehnici miješamo s malom kvačicom (sl. br. 9g) dobivenom iz staklenog štapića (0,3 mm), koji na jednom kraju savijemo u oštrom kutu, a na drugom pritalimo na štapić, debljine 1,5 mm. Okretanjem štapića među prstima postizavamo temeljito miješanje. Takovim štapićem unášamo i male količine reagensa u kap. U svinutom dijelu ostaje svaki puta stalna količina tekućine, ako samo štapić ne vadimo prebrzo iz nje. Štapiće raznih vrsti pripremimo si po nekoliko komada.

Spremanje i čišćenje kapaljki i štapića. Te štapiće kao i kapaljke spremamo na stolu u staklenoj posudi (čša, boca sa širokim grlom ili slično). Čim takav štapić ili kapaljku ne trebamo više, onda ih odlažemo u čašu s vodom. Kad je polovina tih predmeta onečišćena i nalazi se u čaši s vodom, onda ih properemo dva do tri puta u tekućoj, a kasnije u destiliranoj vodi, a od vremena na vrijeme, ili najbolje svaki puta s kiselinama, odnosno s kromsumpornom kiselinom.

Isparavanje

Vrijeme isparavanja u toj tehnici je jako skraćeno. Pošto se radi o malim volumenima, to isparavanje teče dosta brzo, pa ga najradije obavljamo na vodenoj kupelji. U tu nam svrhu može da posluži mala limena kutija, a naše posudice (satna stakalca, porcelanski lončići, epruvete, poznate su i posebne porcelanske zdjelice, sa drškom i izlijevom) stavljamo na probušene plutene čepove, koji se nalaze u otvorima na gornjoj strani kutije. Najčišće ćemo raditi s kupelji, koja je pokrivena porcelanskom pločom iz eksikatora. Kao vodena kupelj može poslužiti i mala Erlenmayerova tikvica (50—25 ml) u kojoj vrije voda, a na čiji gornji otvor mećemo lončić ili satno stakalce.

Ubrzano možemo isparavati na vodenoj kupelji, ako na površinu tekućine, koja se grije na vodenoj kupelji, uperimo mlaz zraka iz pravilno dimenzionirane kapilare. Tlak dobijemo gumenom lopticom ili vodenom sisaljkom. Sa takovom napravom možemo otparavati brzo i bez opasnosti, da nam uzorak izleti napolje, u svim posudama kao što su epruvete, cijevi za centrifugiranje, porcelanski lončići i slično. Otparavanje u epruveti s 2—3 ml tekućine, traje 5—10 minuta.³⁴⁾ Za manje količine tekućine u semimikro- i mikro-tehnici dolazi u obzir žličica, prikazana na sl. br. 9f, koju si možemo možda i sami pripremiti, a koju grijemo ili direktno na plamenu ili na vodenoj kupelji.^{44b)}

U mikro-tehnici većina se operacija obavlja na objektnom staklu, pa ćemo tamo i vršiti sva otparavanja. Napravimo si iz žice, koja ne hrđa, držak za objektno stakalce ili ga držimo samim prstima na jednom kraju, dok se jedna ili dvije kapi tekućine nalaze na drugom kraju i sada isparavamo nad mikro-plamenom u udaljenosti, dovoljnoj za brzo otparavanje, ali ipak ne toliko maloj, da nam stakalce ne pukne i da štrcanjem ne dođe do prevelikih gubitaka. Za cijelo vrijeme otparavanja sprećavamo kružnim pokretom ruke, da ne dođe do nejednoličnog zagrijavanja

stakalca, zbog kojeg bi ono puknulo. Otpornija su protiv pucanja stakalca, koja dobimo razrezivanjem velikih na 2 ili 3 dijela.

Brza otparavanja s otopinama tvari, kojima ne škodi pregrijavanje, obavljamo i u samim epruvetama direktno u plamenu. Njih držimo uz pomoć posebnog drvenog drška za epruvete ili jednostavnije, uz pomoć savijene trake papira, kako to prikazuje sl. br. 11. Epruvetu držimo u što horizontalnijem položaju i grijemo tik ispod površine tekućine uz stalno mućkanje. Ipak je opasnost izbacivanja uzorka velika.

I na satnom stakalcu ili u porcelanskom lončiću možemo da otparavamo direktno nad plamenom. Pripremimo si samo držak iz jače žice, na kraju savijen okruglo, na kojem leži stakalce, odnosno u koji pristaje lončić. Ako kod otparavanja u epruveti ne ide drugačije, onda umetnemo tanku kapilaru, zrnce porcelana ili silicijevog karbida i time postignemo mirno vrenje.

U tu se svrhu možemo poslužiti i kapilalom sa kruglicom (sl. br. 12). Kada se sav zrak u njoj ugrijavao, onda je izvadimo, ohladimo i vratimo u posudu. Mjehurići zraka, koji izlaze iz donjeg, fino izvučenog kraja kapilare, koja siže do dna posude iz koje isparavamo, sprečavaju poznato »lupanje« tekućine.

Grijanje

Grijanje otopina obavljamo najradije na vodenoj kupelji. Ako tekućina mora kipjeti, onda to ne radimo u malim epruvetama i u cijevima za centrifugiranje zbog velike opasnosti izbacivanja uzorka. Za kuhanje tekućina služe epruvete 65×15 do 50×12 mm.

Kao zračna kupelj u toj se tehnici upotrebljava manja čaša (250 do 400 ml), u kojoj se nalazi tronog od žice sa posudom, koju želimo zagrijavati, a čašu zagrijavamo na mrežici malim plamenom. Čašu možemo zamijeniti i sa limenom kutijom.

Plamenici. Za grijanje malih posuda dovoljan je i maleni plamen, kakvog daje tzv. mikro-plamenik. U pomanjkanju mikro-plamenika može poslužiti obični Bunsenov plamenik, kojemu odvijemo dimnjak. Kada ne raspoložemo plinom, onda obavljamo sva grijanja na malom plamenu alkoholnog plamenika.

Tehnika izvođenja reakcija

U kvalitativnoj analizi razlikujemo u glavnom dvije vrste reakcija:

1) Reakcije, kojima pojedine elemente ili čitave skupine odjeljujemo od ostalih elemenata u smjesi (selektivne reakcije, selektivni reagensi).

2) Reakcije, kojima dokazujemo prisutnost pojedinih elemenata. One mogu biti više ili manje specifične. Specifična je reakcija onda, ako se prisutstvo ili odsutstvo pojedinog elementa može sigurno dokazati u bilo kojem slučaju, sa što manje definiranih uvjeta. Dotični element može biti pomiješan i sa većim brojem drugih elemenata.

U toj tehnici poznajemo nekoliko različitih načina izvođenja reakcija. Kod toga mislimo u prvom redu na reakcije dokaza (specifične reakcije).

Osjetljivost reakcija

Za procjenjivanje osjetljivosti pojedinog reagensa, odnosno načina izvedbe reakcije, poznajemo dvije mjere. Pojam osjetljivosti sam po sebi nije dovoljno definiran, te se pod njime obično razumijeva ili najmanja količina tvari, koja se može još dokazati, ili omjer između najmanje