

količine i količine otapala. Često se označuje samo osjetljivost reagensa, a ne i osjetljivost samog načina izvedbe reakcije.

Granična količina (Erfassungsgrenze) je u mikrogramima (μg ili $\gamma = 10^{-6}\text{g}$) izražena količina elementa, koja je potrebna za siguran dokaz tog elementa s određenim reagensom na određeni način. Volumen, u kojemu je ta količina otopljena, kod te je definicije sporedan. Time je u glavnome određena osjetljivost neke reakcije. Točnije i bolje će biti osjetljivost određena, ako poznamo i volumen odnosno količinu otapala, u kojem se ta količina nalazi otopljena. Nije svejedno, da li možemo na pr. naći jedan γ neke tvari u jednom mm^3 u 5 ml ili u 1 litri. Reakcija će biti to bolja i imati to veću vrijednost, što manju količinu tvari možemo dokazati u što većim volumenima (u što manjim koncentracijama).

Granična koncentracija, (concentration limite, Grenzkonzentration) je najmanja koncentracija, kod koje se može još neka tvar dokazati. Ta se koncentracija izražava ili kao stvarna koncentracija u apsolutnom mjerilu (g u ml) ili količinom otapala, u kojoj se nalazi otopljena jedinica težine tvari:

$$\begin{aligned} \text{granična koncentracija} &= \frac{\text{g tvari}}{\text{ml otapala}} = \frac{\text{granična kol. (u } \gamma \text{)}}{\text{volumen otapala (ml)} \times 10^6} = \\ &= 1 : \frac{\text{volumen otapala (ml)} \times 10^6}{\text{granična kol. (u } \gamma \text{)}} \end{aligned}$$

Umećemo vrijednost za volumen otapala mjesto težine, jer predpostavljamo, da se najčešće radi o vodi ili drugom otapalu sa specifičnom težinom 1. Poznavanjem dviju od tih veličina, daje se izračunati uvijek treća. Kod podataka o reakcijama te se dvije veličine uvijek označavaju. Volumen otapala u gornjoj jednadžbi onaj je najmanji volumen s kojim se može reakcija još provesti na opisan način te se računa obično s 0,02 ml. Granična količina iznosi kod reakcija na papiru najčešće 1—0,1 γ , a ne rijetko i 0,01—0,001 γ . Granična koncentracija varira obično između 1:1.000 do 1:1.000.000. Količina tvari, na koju se misli kod gornjih definicija, ona je količina, koja je potrebna za provedbu pojedinog dokaza bez gubitaka. Ukupno potrebni volumen otopine morat će biti naravno veći.

Kod dokazivanja elemenata u smjesama s tvarima, koje same ne reagiraju s reagensom, a smanjuju osjetljivost dokaza, potrebna je još jedna definicija, koja se označuje kao granični omjer (Grenzverhältniss), a daje omjer između količine elementa, koja se još može dokazati i količine primiješane tvari. Poznati su i obrnuti slučajevi: primiješana tvar povećava osjetljivost dokaza (na pr. kod induciranih reakcija).

Kod izbora reakcija za pojedine dokaze u prvom će redu odlučivati zahtjevi na takav dokaz. U svakom slučaju dokaza jednog te istog elementa ne će imati uvijek jedna te ista reakcija prednost. Kod izbora će reakcija odlučivati poznati podaci za osjetljivost (granična količina, granična koncentracija, specifičnost i granični omjer).

Reakcija u epruveti

Na isti način kao u makro-tehnici izvode se i ovdje reakcije u epruvetama. Volumen epruveta varira najčešće između 2 do 15 ml. Promjeri epruveta leže između 7—12 mm, a dužine 70—130 mm. Epruvete još manjih dimenzija služe isključivo za reakcije dokaza. Kod rada punimo

sve epruvete najviše do 1/3 njihovog volumena. Mjesto epruveta upotrebljavamo i cijevi za centrifugiranje (sl. br. 13).

Čišćenje i spremanje epruveta. Čiste epruvete držimo na stolu u čaši, okrenute naglavce, a dovoljno je 20—30 komada. Čim upotrijebljenu epruvetu ne trebamo više, odložimo je u drugu posudu i napunimo vodom. Kada smo onečistili polovinu do 2/3 naše zalihe, onda ih operemo četkicom i vodom, a ako je potrebno i kojom kiselinom ili lužinom. Nakon toga ih isplahnemo destiliranom vodom.

Stalci za epruvete. Stalci za epruvete mogu biti oblika poznatog iz makro-tehnike, a jednostavniji se prave iz kompaktnih drvenih blokova sa rupama (sl. br. 14, 15). U stalku držimo za vrijeme rada samo one epruvete, u kojima spremamo otopine koje obrađujemo, odnosno one, u kojima promatramo reakcije. [Vidi ⁴⁹] Chem. Abs. 40, 1917 (1940)].

Reakcije u lončiću, na satnom stakalcu i ploči s jažicama

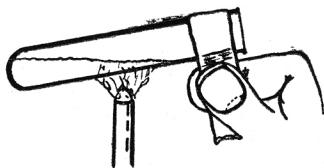
Bolje uspoređivanje više reakcija odjednom omogućeno je upotrebom ploča s jažicom. Na tržište dolaze bijelo ili crno glazirane porcelanske ploče i staklene ploče. Prema boji očekivanog taloga ili otopine upotrebljavamo crnu ili bijelu ploču. Na staklenim pločama možemo promatrati otopine u prolaznom svijetlu, na crnoj ili na bijeloj podlozi. Kad ne raspoložemo takovim pločama ili kad izvodimo samo pojedinačne reakcije, onda se služimo satnim stakalcima (promjer 3—4 cm) ili malim porcelanskim lončićima (1—3 ml). Dobro služi i obična staklena ploča iz prozorskog stakla ili staklena ploča pričvršćena na stakleni držak¹⁰). Reakcije izvodimo tako, da metnemo najprije kap otopine, koju želimo ispitati i na nju kap ili dvije potrebnog reagensa. [Vidi ⁴⁹] Chem. Abs. 41 889 (1949)].

Na objektom stakalcu u mikro-tehnici radimo tako, da kap otopine i kap reagensa metnemo jednu pokraj druge te promiješamo sa štipcem. Predlažu se i parafinske podloge. Na njima se izvode reakcije u jednoj kapi⁴⁷).

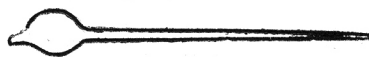
Manje količine od jedne kapi reagensa dodajemo u kap otopine, koju želimo ispitati, pomoću štapića prikazanog na sl. br. 9g, pomoću kapilarne nit i pomoću platinske igle. Sa štipcem ili iglom, na kojoj se nalazi nešto reagensa, pomiješamo otopinu, u koju želimo taj reagens unijeti, odnosno izdujemo iz kapilare otopinu.

Reakcija na papiru

Principijelno je različit način izvođenja reakcije, koji daje i značajku tehnici (метод пятен, Spot test, Tüpfelreaktion), način izvođenja reakcije na papiru sličnom onom za filtraciju. Po potrebnim količinama uzorka može se taj način ubrojiti u mikrotehniku, a primjenjujemo ga često i u semimikro-tehnici. Ta tehnika izvođenja reakcija ne predstavlja samo način, koji dopušta dokazivanje minimalnih količina pojedinih tvari, nego predstavlja i način, kojim se može postići u mnogo slučajeva veća osjetljivost reakcija i mogućnost dokazivanja, daleko manjih količina pojedinih elemenata, nego kod rada na glatkim podlogama. Reakcije se izvode tako, da se na papir kapne kap otopine, koja se istražuje i na nju kap reagens ili tako, da se papir najprije natopi s reagensom i osuši, a zatim na takav papir doda kap otopine. Za ovaj način provedbe reakcije dolaze u obzir u prvom redu takove reakcije, kod kojih nastaju obojeni talozi ili obojene otopine. Rezultat takovog načina pro-



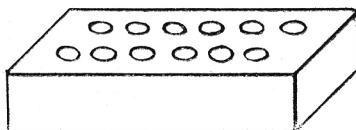
Sl. 11.



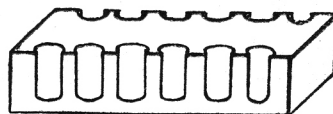
Sl. 12.



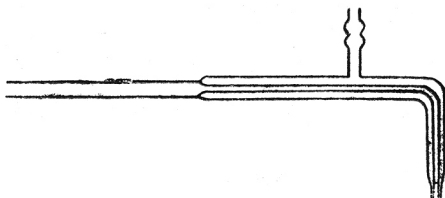
Sl. 13.



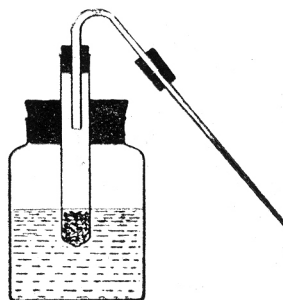
Sl. 14.



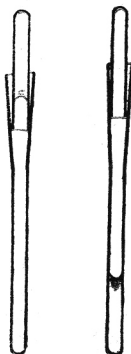
Sl. 15.



Sl. 16.

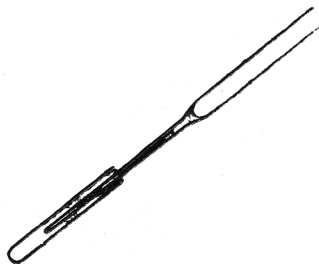


Sl. 18.



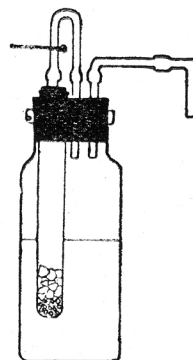
a

b



c

Sl. 17.



Sl. 19.

Sl. 11. Uparavanje u epruveti na plamenu — Sl. 12. Kapilara s balonom za postignuće mirnog vrijenja — Sl. 13. Cjevčica za centrifugiranje — Sl. 14. Kompaktni drveni stalak za epruvete — Sl. 15. Kompaktni drveni stalak za epruvete — Sl. 16. Naprava za raspršivanje reagensa na papir — Sl. 17. Rad u kapilarama: prelijevanje i vadenje otopine — Sl. 18. Aparati za razvijanje plinova (H_2S) semimikro tip — Sl. 19. Aparat za razvijanje plinova (H_2S) semimikro tip.

vedbe je najčešće mrlja određene boje. Jasnije mrlje oštih kontura dobivaju se tako, da se na papir nanese otopina uz pomoć kapilare. Kapilaram, u kojoj se nalazi otopina, ubodemo papir. Tekućina će se upiti u papir u obliku jasnog kruga. Možemo i papir parafinirati s okruglim slobodnim krugom, u kojem se izvodi reakcija¹⁰⁾.

U tu nam svrhu služe najbolje što čišći i mekani papiri. Tvornice izrađuju posebne papire, a dobro će poslužiti i čisti kvantitativni papir za filtriranje. Obični je kvalitativni papir za filtriranje za mnoge reakcije suviše nečist.

Papire impregnirane sa reagensima možemo si pripremiti na više načina. Najjednostavniji je način taj, da traku papira savijemo u obliku okrenutog slova V i postavimo na čistu podlogu. Kapanjem reagensa na jednu i drugu stranu ostaje papir i dalje u tom položaju pa će se brzo osušiti. I drugi je način jednostavan: u otopinu uronimo traku papira i objesimo da se osuši. Najbolje impregnirane papire dobivamo tako, da nanosimo reagens raspršivanjem pomoću naprave na sl. br. 16.

Za sam dokaz na papiru dovoljna je obično i sitna kapljica razrjeđenja od otopine, potrebne za dokaz sa istim reagensom u epruveti. Razlog tom sniženju granične koncentracije dokaza leži u kapilarnim pojavama u porama papira. Zbog adsorpcije jona na papiru, dolazi do povećanja koncentracije pojedinih jona na površini vlaknaca i time se povećaje vidljivost nastalih promjena.

Ta vrst izvedbe reakcije dopušta u pojedinim slučajevima i mogućnost rastavljanja pojedinih jona ili molekula. Uslijed razlike brzina difuzije između jona, brži će jon difundirati dalje i u pogodnim slučajevima će se potpuno odijeliti od jona, koji difundira sporije. Na traci takvog papira, obješenog iznad otopine tako, da je donjim rubom uronjen u otopinu dijele se joni u pogodnim slučajevima u dva pojasa i mogu se onda zgodnim reagensima dokazati. (Kromatografija na papiru^{18, 36)}

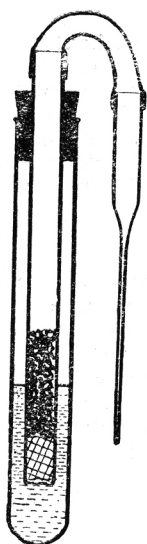
Kad metnemo tekućinu na papir u kapi, onda će se ti joni odijeliti u dva koncentrična kruga, pa će se i tako moći dokazati jedan uz drugoga. Ta je vrst analize dobila naziv »kapilarna analiza«.

U toj se tehnici može papir zamijeniti i kojom drugom podlogom. U obzir dolazi pločica od čiste sadre ili žljebić od magnezijeva oksida. Imade i pokušaja rada sa želatinskim slojevima kojima su dodati reagensi i sa fotografskim papirom⁴⁶⁾. Najviše imade izgleda za širu primjenu pločica od sadre ili magnezijeva oksida. Takve si pločice od sadre pripremamo tako, da prelijemo dosta rijetkom kašom staklenu ploču. U pravom momentu — prije nego sadra potpuno stvrdne — razrežemo ploču na manje komade i otkinemo nožem od stakla. Reakcije izvodimo na isti način kao kod rada s papirom.

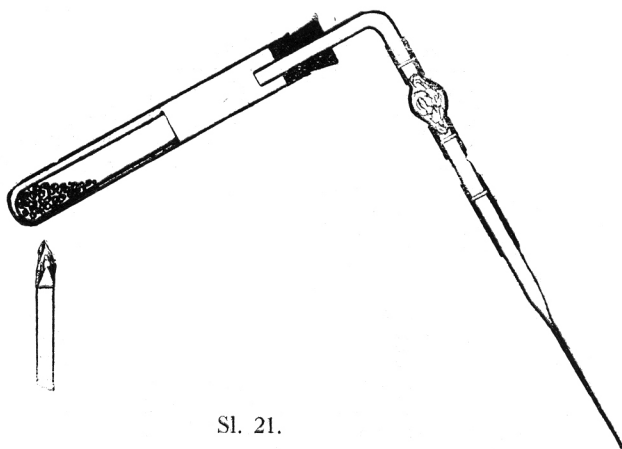
Mikro tehnika radi gotovo isključivo na objektinim stakalcima i papirima, a također i u maloj epruvetici, cijevi za centrifugiranje, ploči s jažicama i satnom stakalcu. Odjeljivanja stvorenih taloga od filtrata obavljamo na načine, prikazane na strani 207. Za dokaze najmanjih količina izvode se reakcije i na vršcima svilenih vlaknaca, mjesto na papiru.

Rad u kapilarama

Reakcije možemo provoditi i u kapilarama nutarnjeg promjera 1—2 mm, koje zatalimo na jednoj strani. Tekućinu možemo prenijeti iz jedne u drugu kapilaru prikazanog oblika (sl. 17a, b) pomoću centrifuge. U kapilarama miješamo tako, da zatalimo kapilaru na obje strane i centrifugiramo dva do tri puta tekućinu s jednog kraja na drugi. Tekućina se vadi iz takovih kapilara pomoću tanjih kapilara na način, prikazan na sl. 17c.



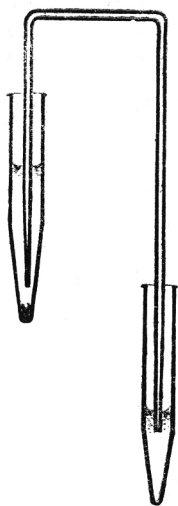
Sl. 20.



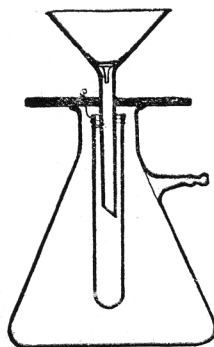
Sl. 21.



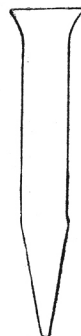
Sl. 22.



Sl. 23.



Sl. 24.



Sl. 25.

Sl. 20. Aparat za razvijanje plinova (H_2S) mikro tip — Sl. 21. Aparat za razvijanje H_2S iz azbest-parafin-sumpor smjese — Sl. 22. Odjeljivanje centrifugata od taloga pomoću kapaljke — Sl. 23. Odjeljivanje centrifugata od taloga pomoću svinute kapaljke — Sl. 24. Vakuum filtracija pomoću običnog lijevka i boce sisaljke — Sl. 25. Lijevak za filtraciju sa pretlakom.

Reakcije rastavljanja (selektivne reakcije) najčešće su taložne reakcije ili reakcije otapanja pojedinih sastavljenih taloga (ekstrakcija). Tehnika ekstrakiranja opisana je na strani 212 kod prikaza filtracije.

Taloženja u svrhu rastavljanja izvodimo u semimikro-tehnici najčešće u epruvetama ili kod rada s centrifugom radije u cijevima za centrifugiranje, volumena 2—3 ml (sl. 13). Jednostavnija odjeljivanja, gdje trebamo samo nekoliko kapi otopine, možemo izvesti i na ploči s jažicama, lončiću ili u satnom stakalcu pomoću kapaljke (vidi str. 211).

Uvadanje H_2S

Moderne analitičke sheme izbjegavaju upotrebu H_2S plina kao reagensa i to radi njegove otrovnosti, neugodna mirisa i teškoće oko njegove pripreme, pa i za to, što su nam danas poznati reagensi, koji dozvoljavaju isto tako dobra ili možda i bolja odjeljivanja i rastavljanja (vidi n. pr. ²) jona na skupine. U semimikro- i mikro-tehnici problem je pripreme H_2S plina daleko manji. Potrebne količine plina vrlo su malene, pa ga ne moramo dobivati niti u običnim Kippovim aparatima, niti iz posebnih plinovoda. Na svakom stolu analitičara stoji aparat, prikazan na sl. br. 18 ili 19 za semimikrotehniku²¹⁾ ili na sl. br. 20 za mikro-tehniku²²⁾, koji rade na istom principu kao Kippovi aparati. Rad tih aparata se može iz slike bez daljnje razabrati. [Vidi ⁴⁹⁾ Chem. Abs. 72, 8110 (1942).]

Zgodan način dobivanja H_2S , naročito za upotrebu na terenu, je naprava, kakvu prikazuje sl. br. 21, a H_2S u njoj dobivamo grijanjem smjese⁴¹⁾ od 1 dijela parafina i 2 dijela sumpora natopljenog na 1 dio neke porozne mase, zajedno sa silikagelom. Kao porozna masa dolazi u obzir azbest ili kamen plovačac.

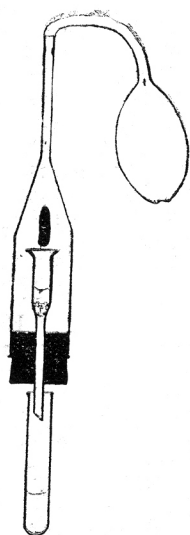
Plin uvodimo uz pomoć ne suviše tankih kapilara (0,5—1 mm). Kapilare pripremamo izvlačenjem staklenih cijevi promjera 8—10 mm na plamenu. Te kapilare ne čistimo nakon završenog uvođenja: zamazani dio odlomimo, a kad postane kapilara prekratka, zamijenimo je novom ili izvučemo novi komad.

Odjeljivanje taloga od filtrata

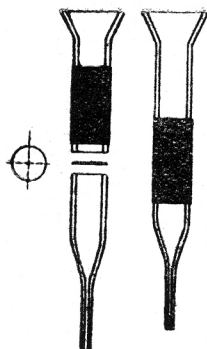
Jedna je od najvažnijih operacija analitičke kemije odjeljivanje taloga od filtrata.

Centrifugiranje. U semimikro-tehnici obično otpada svaka filtracija, ako raspoložemo s ručnom ili električnom centrifugom. Za svrhe kvalitativne analize može nam poslužiti i obična mala centrifuga, kakva služi u kliničkim laboratorijima ili posebna semimikro- ili mikro-centrifuga, koja se od prve razlikuje u glavnom samo veličinom. Centrifugiramo ili u samim epruvetama ili pak u posebnim cijevima za centrifugiranje (sl. br. 13, 22). Semimikro-tehnika služi se posudama od 2—5 ml, a u mikro-tehnici upotrebljavamo epruvete i cijevi za centrifugiranje od 1—2 ml. Taložimo u istim epruvetama, u kojima želimo centrifugirati, a kad očekujemo minimalne količine taloga, u cijevima za centrifugiranje. U cijevi za centrifugiranje poboljšava se vidljivost najmanjih količina taloga, koje možemo promatrati i povećalom.

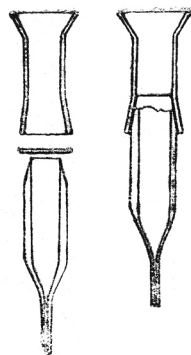
Za odstranjivanje centrifugata (bistra tekućina koja zaostaje iza centrifugiranja, pojam identičan sa pojmom filtrat), služi nam medicinska kapaljka [sl. br. 10a—f.²²⁾], ili kapilarna kapaljka ili pak odsišemo centrifugat kako to prikazuje sl. br. 35.



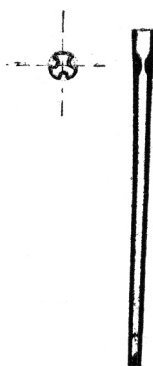
Sl. 26.



Sl. 27.



Sl. 28.



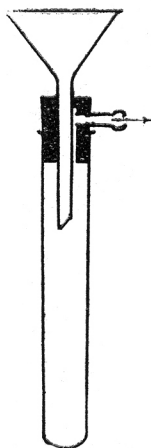
b a
Sl. 29.



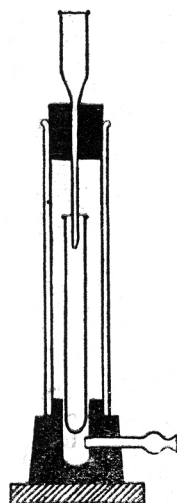
Sl. 30.



Sl. 31.



Sl. 32.



Sl. 33.

Sl. 26. Uredjaj za filtraciju sa pretlakom — Sl. 27. Semimikro lijevak sastavljen od dva dijela — Sl. 28. Semimikro lijevak s ubrušenim dijelovima — Sl. 29. Štapić za filtraciju po Emichu — Sl. 30. Tvornički stakleni lijevak sa staklenom fritom — Sl. 31. Kapilara za filtraciju minimalnih količina taloga — Sl. 32. Jednostavna vakuum filtracija pomoću epruvete — Sl. 33. Improvizirana posuda za vakuum.

Na isti način kao što odstranjujemo filtrat odnosno centrifugat, odstranjujemo i tekućine za pranje, a peremo najčešće 3 puta tako, da dodamo nekoliko kapi tekućine za pranje, promiješamo staklenim štapićem i ponovo centrifugiramo. Kod toga pazimo da isperemo i stijene posude.

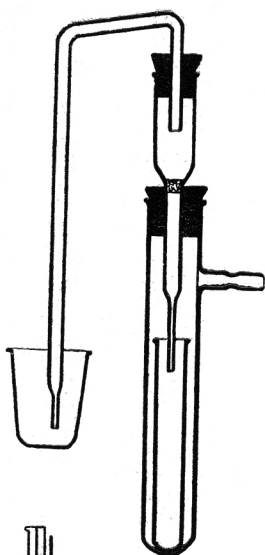
Prednosti su tog načina brzina rada, a osim toga otpada svako odstranjivanje taloga s papira za filtriranje, a time i glavni gubici uzorka.

Talog možemo obrađivati u samoj posudi, u kojoj smo centrifugirali, a ako ga želimo prenijeti u drugu posudu, onda ga vadimo pomoću staklenog štapića ili pomoću spatule iz metala, koji ne hrđa. Najbolje ga prenesemo tako, da ga promiješamo sa zadnjom otopinom za pranje ili s prvim slijedećim reagensom i mutnu tekućinu usišemo u kapaljku.

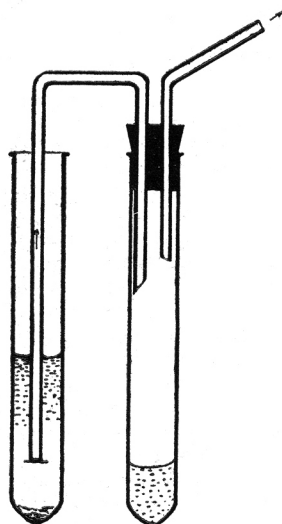
Filtracija. Ako nemamo centrifuge, služimo se filtracijom^{20, 26}) i to filtracijom bez tlaka, s pretlakom ili s podtlakom. Njih dobivamo s gumenom lopticom, vodenom sisaljkom ili ustima.

Lijevci, koje u toj tehnici upotrebljavamo, prikazani su na sl. br. 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31. Filtrirati možemo kroz obični kvalitativni lijevak izrađen u nešto manjem mjerilu tako, da gornji promjer iznosi 1,5—4 cm. Filtrar-papir stavljamo u lijevak na poznati način. Učvrstiti ga možemo krpicom složenom zajedno s filter-papirom. S običnim lijevkom možemo filtrirati i na način, poznat iz organske preparativne tehnike. U lijevak umetnemo stakleni štapić s ravno stisnutom glavicom i okrugli papirić, koji je nešto veći od same glavice (sl. br. 24). Papir za filtraciju navlažimo, pa se on kod sisanja priljubi uz stijenu lijevka. Pomoću spatule ili staklene žličice izgladimo rubove papira za filtriranje, da prilgnu uz stijenku. Sada namjestimo epruvetu, u koju želimo filtrirati i s kapaljkom kapamo mutnu tekućinu na filter papir. Poznat je i mali mikro-ljevak po Büchneru. Sl. br. 26, pokazuje nešto modificirani obični lijevak izrađen iz staklenih cijevi, tako da u gornji dio stane 1—3 ml. Sl. br. 28 prikazuje lijevak, sastavljen iz dva dijela, koji su jedan u drugi ubrušeni. Sl. br. 27 prikazuje u principu isti lijevak, koji si može svaki sam napraviti iz cijevi odgovarajuće veličine. Dijelovi se spajaju pomoću komadića gumene cijevi, a između dva dijela dolazi okrugli filter papir. (Vidi Arhiv za kemiju, 20, 128 (1948). Donji dio u lijevcima tog tipa možemo zamijeniti sa štapićem po Emichu (sl. br. 29). Takve štapiće izrađuju tvornice sa slojem za filtriranje iz poroznog stakla. Tvornički stakleni lijevak za filtriranje prikazan je na sl. br. 30. Sl. br. 31 prikazuje lijevak, odnosno bolje kapilaru, koja će poslužiti kao lijevak za naročito male količine taloga uz jednu od vakuum posuda.

Slojevi za filtriranje. U toj tehnici filtriramo najčešće kroz papir za filtriranje, a u obzir dolazi i vata, azbest ili vrlo tanka staklena vuna. Glatke okrugle papire za filtriranje odgovarajućih veličina pripremamo izrezivanjem više slojeva papira odjednom spravom za bušenje čepova ili strojem za perforiranje. Takve papire upotrebljavamo u lijevcima, prikazanim na sl. br. 24, 27, 28 i 31. U lijevak sl. br. 32 umećemo papir za filtraciju, kako smo naučeni iz makro-tehnike. U lijevke sl. br. 25, 26, 32 i 33 umećemo zgužvanu kruglicu filter papira, azbesta ili vate. Sl. br. 29 prikazuje štapić za filtriranje po Emichu. Njega si pripremimo iz staklene cijevi (unutarnji promjer 2—3, vanjski 3—4 mm), koju stanjimo na određenom mjestu na unutarnji promjer od 0,5—1 mm. Cijev odrežemo i na prerezu izgladimo u vatri. U udubinu metnemo najprije grubi, a na njega fini azbest, koji nanosimo filtracijom vodene suspenzije uz vakuum. Štapić sada osušimo i na oštrom plamenu utisnemo gornji rub, tako da gornja strana izgleda kako to prikazuje sl. 29b. Za običnu filtraciju bez upotrebe tlaka upotrebljavati ćemo samo obični lijevak. Njega stavljamo u epruvetu, u koju že-



Sl. 34.



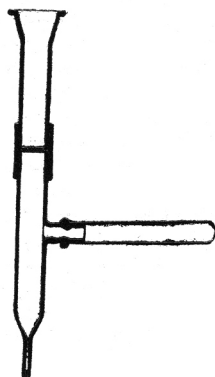
Sl. 35.



Sl. 36



Sl. 37.



Sl. 38.



Sl. 39.

Sl. 34. Epruveta s nastavkom za vakuum, lijevak i cijev za usisavanje tekućine —
 Sl. 35. Vakuum filtracija — Sl. 36. Kapaljka s vatom priredjena za filtraciju —
 Sl. 37. Kapaljka s ubrušenim nastavkom za filtraciju — Sl. 38. Naprava za filtra-
 ciju po R. Caley-u — Sl. 39. Filtracija uz pomoć centrifuge.

limo filtrirati i za to nije potreban poseban stalak. Filtar papir ulažemo pažljivo na poznati način i ispunimo cijev lijevka vodom. Time se filtracija jako ubrzava. Ako filtrat nije bistar, onda zamijenimo epruvetu pod lijevkom sa onom iz koje smo filtrirali i filtraciju opetujemo tako dugo, dok ne prolazi filtrat bistar. Mutnu tekućinu unosimo u lijevak pomoću kapaljke.

Filtracija s podtlakom. Kao vakuum posuda može nam poslužiti jedna od prikazanih na sl. br. 24, 32, 33, 34 i 35. Sl. br. 34 prikazuje epruvetu sa nastavkom za vakuum. U nju možemo filtrirati direktno i njome raditi kao s običnom epruvetom ili možemo u nju metnuti manju epruvetu. Na sl. br. 35 i 32 prikazan je način, kojim možemo stvoriti slabi vakuum direktno u samoj epruveti, u kojoj želimo obrađivati filtrat. Sl. br. 33 prikazuje vakuum posudu, koja se pokazala vrlo praktičnom u našem laboratoriju i koja ima neke prednosti pred epruvetom, prikazanom na sl. br. 34. (Vidi Arhiv za kemiju, 20, 128 (1948)). Svatko si ju može sam sastaviti, pa i ako nije naročito vješt u duvanju stakla. U toj se tehnici služimo, sa što manjom bocom sisaljkom (sl. br. 24) kombiniranom s jednim od opisanih lijevaka, a filtrat hvatamo u epruvetu, koju na neki način pričvrstimo ispod lijevka (komadom žice na čep ili komadom gume na lijevak). Podtlak dobivamo pomoću obične vodene sisaljke. Jednostavnije i za mnogo slučajeva dovoljan podtlak dobit ćemo pomoću gumene loptice od raspršivača, ako pravilno okrenemo ventile. Opisani lijevci upotrebljavaju se u kombinaciji s posudama za vakuum (sl. br. 24, 32, 33, 34). S njima ih spajamo pomoću probušenih gumenih čepova ili gumenih pločica. Tekućinu, koju filtriramo unosimo u lijevke, rijetko direktnim ulijevanjem iz posude, najčešće uz pomoć kapaljki ili uz pomoć cijevi, koje se spajaju s njima, kako prikazuje sl. br. 34.

Filtracija uz pomoć kapaljke. Male volumene možemo filtrirati uz pomoć kapaljke (sl. br. 36). Suženi donji otvor začepimo sa nešto vate ili papira za filtriranje. Filtriramo tako, da gumicu na kapaljci stisnemo, donji kraj uronimo u tekućinu koju želimo filtrirati i otpuštanjem gumice usišemo filtrat. Nakon toga izvadimo vatu, izvana obrišemo kapaljku komadićem filter papira i prenesemo sada bistri filtrat iz kapaljke u posudu, u kojoj ga želimo dalje obrađivati. Kapaljka pripremljena za tu filtraciju prikazana je na sl. br. 36. Taj je način zgodan samo u slučaju, kada ne trebamo isprani talog, nego samo bistar filtrat. Mjesto da začepimo kapaljku papirom za filtriranje, možemo u mutnu otopinu ubaciti komadić filter papira i kapaljkom stisnuti filter papir na dno posude pa zatim usisavati. Nešto poboljšana kapaljka, koja radi po istom principu, prikazana je na sl. br. 37. Kod te je kapaljke moguće puniti i sam filtrat i prvu vodu za pranje tako, da se najprije usiše filtrat, u horizontalnom položaju istjera zrak iz gumice tlačenjem na gumicu i sada ponovno usiše voda za pranje. Dijelovi su jedan u drugi ubrušeni. Vata ili filter papir dolazi u donji dio. Sa kapaljkom možemo filtrirati i tako, da joj skinemo gumicu i u nju s gornje strane umetnemo krugljicu filter-papira ili vate i sada uz pomoć druge kapaljke unesemo mutnu tekućinu. Namjestimo lopticu i istjeramo filtrat iz kapaljke. U tu je svrhu zgodnija nešto šira (promjer 8 mm) i kraća kapaljka (100 mm). (Princip prikazuje sl. br. 25).

Daljnji jedan način filtracije s vakuumom možemo provesti uz pomoć kapilarne cijevi, koja je prikazana na sl. br. 35. Filtrirajući sloj vate ili okrugli mali komadić papira za filtriranje, stavlja se na vanjski svršetak te cijevi. Vata je zgužvana u krugljicu, a papir za filtriranje drži podtlak na rubu glatko odrezane i izbrušene kapilare. Na svršetak kapilare možemo namjestiti i štapić za filtraciju (sl. br. 29) po E m i c h u.

Filtracija uz pretlak. Pretlak dobivamo uz pomoć gumene lopte, a filtriramo najčešće s lijevkom, prikazanim na sl. br. 25. Njega si napravimo iz male epruvetice ili cijevi. Na svim tim lijevcima možemo stvarati pretlak i na način, kakav prikazuje sl. br. 26. Još jedan aparat prikazan je na sl. br. 38. S njime se radi tako, da između oba dijela umetnemo okrugli komadić papira za filtriranje na isti način, kako je opisano kod lijevka na sl. br. 27. Sada prstom začepimo gornji, široki otvor, istisnemo zrak iz loptice, uronimo kapilarni dio u otopinu i usišemo puštanjem gumice tekućinu u cijev. Zatim okrenemo cijeli aparat, začepimo prstom kapilaru i tiskanjem na lopticu istisnemo tekućinu napolje. Jedan način ubrzane filtracije uz pomoć centrifuge prikazan je i na sl. br. 39. Centrifugalne sile protjeraju tekućinu brže kroz sloj, za filtriranje, no to čini sama sila teže i potpunije odstranjuju filtrat.

Brzina filtracije zavisi uvijek i o debljini taloga na sloju za filtriranje. Mnogi talozi dosta brzo sedimentiraju, pa možemo već sa samom kapaljkom, odijeliti veći dio filtrata od taloga. U tom slučaju i ispiremo tako, da pričekamo najprije da talog sedimentira (dekantacija). Na lijevak prenesemo talog sa zadnjom tekućinom za pranje.

Izbor načina filtracije zavisiti će u prvom redu o sredstvima, kojima raspolazemo, o spretnosti analitičara, da si potrebnu aparaturu sastavi, a i o njegovoj sklonosti za jedan ili drugi način. Svi ovdje prikazani načini, ne predstavljaju neki konačni oblik. Kod većine ih postoji mogućnost modifikacije, a svaki će pojednac moći da si razvije onu metodu, koja mu najviše bude odgovarala. Preporučiti jedan od načina filtracije vrlo je teško, ali je jedno sigurno, a to je da centrifugiranje uvijek i na svakom mjestu dovodi do cilja brzo i jednostavno. Taj se način sigurno može preporučiti kao najbolji. Za njim slijede možda oni načini sa sl. br. 25, 32 i 36.

Obrada taloga

Kod svih načina filtracije u većini će slučajeva zaostati jedan dio taloga u posudi iz koje filtriramo, pa zato, da iskoristimo i te ostatke, redovito ispiremo i tu posudu i talog ili otopinu taloga obrađujemo u toj posudi. Talog ne skidamo s papira za filtriranje, nego s filter papirom prenesemo u tu istu posudu, pa ga tamo obrađujemo s reagensom. U tom slučaju moramo dobivenu otopinu ponovo filtrirati.

Drugi je način taj, da taloge otapamo u samim lijevcima sa papirom za filtriranje (ekstrakcija). To radimo tako, da ga prelijemo vrućim ili hladnim reagensom, u kome ga želimo otopiti. Radimo u istom aparatu i lijevku, u kojem smo filtrirali, a podmećemo epruvetu s ispranim ostacima taloga, u kojoj je taloženje provedeno. Ekstrahiramo sa što manjom, ali uvijek istom količinom otapala dva do tri puta. Između ponovnih ekstrakcija možemo grijati. Talog u lijevku na sl. br. 25. otapamo na slijedeći način: lijevak umetnemo u nešto širu epruvetu tako, da dopre skoro do dna. U epruvetu i u lijevak metnemo nekoliko kapi otapala i grijemo, ako je potrebno, neko vrijeme. Nakon toga isišemo gumicom za pretlak tekućinu iz lijevka i nadomjestimo je svježim otapalom, odnosno vodom za ispiranje. Taj je način obrade taloga naročito brz i elegantan.

Za filtraciju u mikro-tehnici dolaze u obzir takva sredstva, koja dozvoljavaju filtraciju jedne ili dviju kapi, koje se najčešće nalaze na objektnom stakalcu. Tu nam dobro služe kapilare, koje dobivamo izvlačenjem staklenih cijevi uz pomoć običnog plamenika ili duvaljke. Kapilara ispravnog promjera (oko 1 mm) uvlači tekućinu u sebe. Ako jedan kraj izvučemo tako tanko, da talog ne može ući u nju (0,2 mm) onda možemo

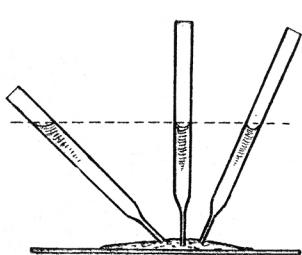
samim uronjivanjem kapilare u kap sa talogom odijeliti talog od filtrata (sl. br. 40b). Nešto veće količine filtrata filtriramo uz pomoć kapaljke, koja je izvučena u kapilaru (sl. br. 40a) ili filtriramo, kako to prikazuje sl. 41. Užu staklenu cijev ravno odrežemo i izbrusimo. Postavimo je na objektno stakalce ili na komadić papira za filtriranje i pomicanjem ju dovedemo u samu tekućinu, sisanjem kroz gumenu cijev uvučemo filtrat u cijev, stisnemo gumenu cijev i prenesemo filtrat na ono mjesto, gdje ga želimo obrađivati.

Kada filtrat ne trebamo, onda filtriramo, pomoću komadića papira za filtriranje približne veličine $1,5 \times 2,5$ cm. Takav komadić približimo tekućini na koso postavljenom objektnom staklu s više strane (ploča s jažicom, satno stakalce). Papir za filtriranje upija tekućinu i kada se sav namoči, zamijenimo ga novim komadićem ili taj novi komadić stavimo na stari. To opetujemo tako dugo, dok nismo odstranili svu tekućinu i dok nismo pomicanjem filtera papira po objektnom staklu sakupili talog na što manjoj plohi. Takav talog isperemo na objektnom staklu tako, da na njega kapnemo 1—2 kapi tekućine za pranje, promiješamo štapićem i ponovimo operaciju filtriranja s novim komadićima filtera papira. Na sl. br. 23. prikazan je način filtracije uz pomoć savijene kapilare, koja mora biti tako dimenzionirana, da se puni sama djelovanjem kapilarnih sila, a filtracija teče zbog djelovanja teglice. Daljnje podatke o filtraciji vidi ^{20, 24, 29, 37, 38}).

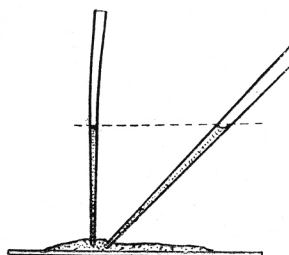
Dokaz razvijenih plinova

Mnoge tvari — u prvom redu kiseline — možemo dokazati tako, da ih najprije pretvorimo u plinovito stanje pomoću nekog reagensa, a onda razvijeni plin apsorbiramo u drugom reagensu. Za provedbu takovih reakcija potrebne su nam posebne sprave. Poznato je nekoliko tipova tih aparata^{41a, 49}). Za baratanje potrebno je nešto vježbe. Na sl. br. 42 prikazan je aparat napravljen iz male epruvete tako, da joj iz dna izvučemo kapilarni nastavak, koji onda zakrenemo prema gore. Gornji dio sličan je malom lijevku te ga pravimo iz komada tanke staklene cijevi. Na dno posudice za razvijanje metnemo zrnce tvari, koju želimo ispitati, prekrijemo je s lijevčićem, u koji smo metnuli kap reagensa za apsorpciju (na pr. $\text{Ca}(\text{OH})_2$) ne preveliku da ne otpadne. Sada uronimo donji dio aparata u reagens za razvijanje (n. pr. HCl). Reagens uđe u unutrašnjost i razvija plin (na pr. CO_2), koji će reagirati sa reagensom u lijevčiću. Sličan aparat prikazan je na sl. br. 43. Na početku pokusa uronimo gornji nastavak u kap reagensa. Time uđe dovoljna količina u nastavak. Dalje se dokaz izvodi na isti način kao u aparatu na sl. br. 42.

Aparat na sl. br. 44. sastoji iz dva dijela ubrušena jedan u drugi. Posudica za razvijanje imade volumen od 1 ml. Na čepu se s donje strane nalazi mala krugljica na kojoj visi kap reagensa $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, a u dno posudice mećemo uzorak i kiselinu. Odmah iza toga sastavimo oba dijela. Stvaranje se taloga u kapi na čepu dobro vidi. Na sl. br. 45. prikazan je sličan aparat samo sa gumenim čepom. Tu se može krugljica s reagensom više ili manje približiti samoj otopini. Krugljicu, na kojoj visi reagens, možemo napraviti iz šupljeg stakla, pa onda ispuniti s nekom crnom ili bijelom prašinom (na pr. MgO ili Carbo animalis). Time se poboljšava vidljivost stvorenih taloga. U tom aparatu možemo krugljicu zamijeniti sa malom kukom. Reagens visi čvršće, a reakciju možemo promatrati u prolaznoj svjetlosti.



a

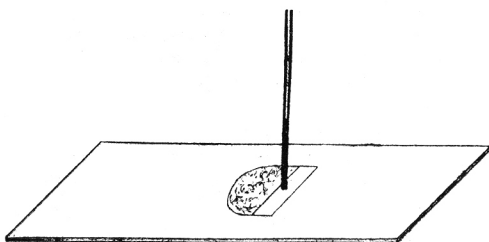


b

Sl. 40



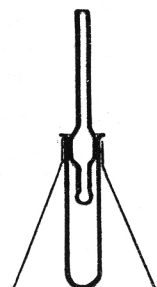
Sl. 42.



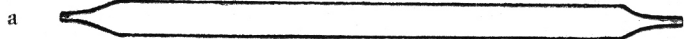
Sl. 41.



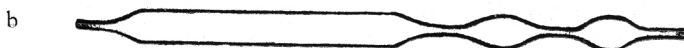
Sl. 43.



Sl. 44.



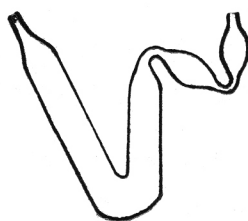
a



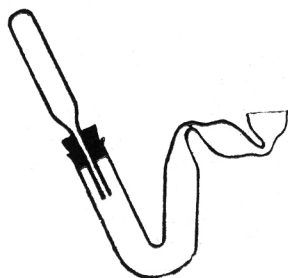
b



Sl. 45.



c



d

Sl. 46.

Sl. 40. Filtracija s kapilarnom kapaljkom i s kapilarom — Sl. 41. Filtracija u mikro-tehnici s cijevi i filtarpapirom — Sl. 42.—46. Aparati za dokazivanje razvijenih plinova.

Zgodniji se za upotrebu pokazao u našem laboratoriju aparat na sl. br. 46. (Vidi Arhiv za kemiju 20, 128 (1948), koji si možemo napraviti sami iz staklene cijevi tankih stijena, unutarnjeg promjera oko 7 mm. Najprije izvučemo cijev prema sl. br. 46a i b, onda je savinemo i odrežemo na potrebnom mjestu. U široko koljeno dolazi uzorak, a u prošireni svršetak reagens za apsorpciju. Na uzorak u koljenu dodamo reagens za razvijanje, pa zatim začepimo prstom ili čepom. Razvijeni plin prolazi kroz reagens, te se tamo apsorbira odnosno reagira s njime.

Često možemo plin identificirati i s papirom, impregniranim s nekim reagensom. Tu služi aparat na sl. br. 47, 48, a i onaj na sl. br. 46, ako mu svršetak nešto jače proširimo. Kod aparata sl. 47. možemo ukloniti plinove, koji smetaju dokazu pomoću vate natopljene nekim reagensom.

Želimo li spriječiti svaki gubitak plina, onda možemo raditi u aparatu (sl. br. 46) s prikazanim nastavkom. Taj nastavak radi po istom principu, kao boca za reagente na sl. br. 4, 5. Nastavak napunimo reagensom za razvijanje, u koljeno stavimo uzorak, začepimo nastavkom i u svršetak metnemo kap reagensa za apsorpciju. Grijanjem nastavka nad plamenom istisnemo potrebnu količinu reagensa u posudu za razvijanje.

Razvijamo li plin samim grijanjem uzorka, onda se možemo poslužiti aparatom na sl. br. 49, koji se pokazao u našem laboratoriju zgodnim. U cijev zataljenu na jednom kraju, metnemo uzorak, onda ju izvučemo na potrebnim mjestima, savijemo prema slici i odrežemo na određenom mjestu.

Kada želimo prenijeti reagens s apsorbiranim plinom na drugo mjesto, onda to činimo kod aparata sl. br. 44. i 45 tako, da isperemo reagens sa jednom ili dvije kapi destilirane vode, a iz aparata br. 42, 43 i 46 ga vadimo pomoću kapilare odnosno pomoću kapalice s kapilarnim svršetkom.

Na papir apsorbiramo grijanjem razvijeni plin prema sl. br. 50. Cijevčica za žarenje učvršćena je u azbestnu ploču, a na njoj je papir s reagensom. Drži ga stakleni poklopac u obliku polukugle.

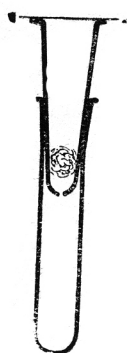
Pokaže li se potreba da se provede destilacija, onda se služimo aparatom sl. br. 51. Donji dio služi kao tikvica za destiliranje, a gornji ubrušeni nastavak služi kao hladilo. Kao predloška upotrebljava se ili porcelanski lončić ili mala epruveta. Za destilaciju služimo se i aparatom na sl. br. 52. Za vrijeme destilacije držimo aparat palcem i srednjim prstom, a kažiprstom zatvaramo široki otvor. Epruvetu, koja služi kao predloška, možemo i hladiti.

Na objektnom staklu možemo izvesti te reakcije u mikro-mjerilu prema sl. br. 53g. Na donje staklo dolazi uzorak s reagensom, a na gornje kap reagensa za apsorpciju. I tu treba paziti, da kap za apsorpciju ne dolazi u doticaj sa stijenka cilindra. Možemo i donje staklo zagrijavati. Cilindar neka bude promjera 2, a visine 1 cm. Gornje objektno staklo može se zamijeniti i papirom natopljenim s nekim reagensom (vidi još ²², ²⁵).

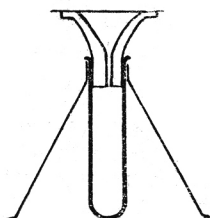
Ugodniji za rad je aparat na sl. br. 53f, koji radi slično onome na sl. br. 42, ili 43.

Fluorescentna analiza

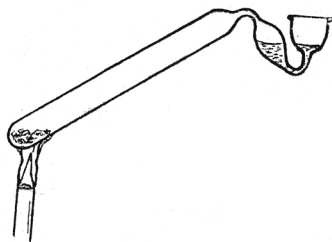
U novije vrijeme se sve više širi ispitivanje reakcija u fluorescentnom svijetlu. Za tu svrhu služe posebni aparati, u kojima možemo promatrati reakcijske smjese u svijetlu neonskih tinjalica,



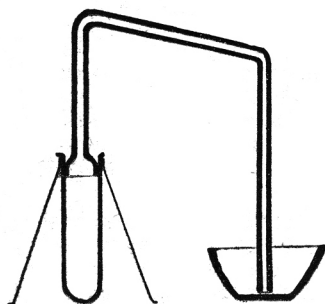
Sl. 47.



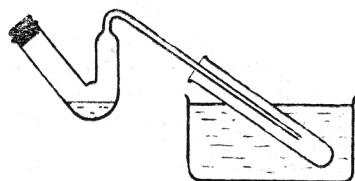
Sl. 48.



Sl. 49.



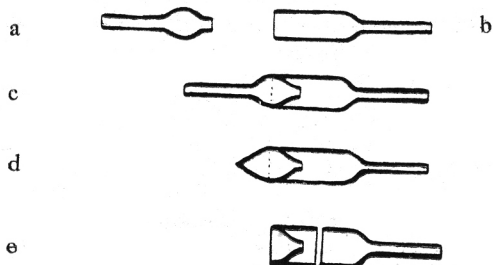
Sl. 51.



Sl. 52.



Sl. 50.



f

Sl. 53.

g

Sl. 47.—50. Aparati za dokazivanje razvijenih plinova — Sl. 51.—52. Destilacija
Sl. 53. Dokaz razvijenih plinova u mikro-tehnici

Bojadisanje plamena

Dokaz pojedinih elemenata pomoću bojadisanja plamena može poslužiti i ovdje. U plamen unašamo uzorak pomoću platinske igle, a osjetljivost dokaza možemo povećati upotrebom ručnog spektroskopa.

4. Radno mjesto^{19, 31, 45, 48)}

Aparati i potreban inventar u glavnom su opisani kod pojedinih operacija. Brzina rada, točnost i solidnost mogu se samim načinom i rasporedom tih aparata uvelike povećati. Prije početka samoga rada treba pripremiti sve potrebne reagense i naprave. Analitičar će tokom rada naći onaj raspored, koji mu najbolje odgovara. Svakom predmetu treba odrediti njegovo mjesto, i time izbjeći nepotrebno traženje. Sam raspored potrebnih predmeta i redoslijed kemikalija bit će sigurno različit kod raznih analitičara. Uglavnom će se svatko pridržavati rasporeda prikazanog na sl. br. 1: na desnoj strani držimo one predmete, koje uzimamo u desnu ruku. Veća posuda, koja služi kao izljev, destilirana voda za pranje; kapaljka štapići i epruvete; posuda s vodom, u koju odlažemo onečišćene štapiće i kapaljke nakon upotrebe. Na sredini stola stoji polica s bocama za reagencije, stalak za epruvete, ploča s jažicama, čista podloga iz stakla ili porcelana, na koju postavljamo i odlažemo predmete za vrijeme rada. U prvom redu dakle oni predmeti s kojima stalno radimo. Nešto podalje naokolo prema nahođenju pojedinca smještene su boce s otopinama pojedinih elemenata za pravljenje reakcija za uspoređivanje, aparat za H_2S , vodena kupelj, zračna kupelj i centrifuga.

Kod samog ćemo se rada točno pridržavati nekih propisa. Time se izbjegava mogućnost zabuna, koje nastaju upotrebom nečistih epruveta, kapaljka ili reagensa zamjenom čistih i nečistih kapaljka ili štapića odnosno onečišćenjem kapaljka iz boca za reagense kod doticanja rubova epruveta i nečistih podloga.

Najvažnija pravila, kojih ćemo se pridržavati da izbjegnemo svako onečišćenje i zamjenu reagensa, ili bilo koju zabunu, do koje može doći, uslijed takovih propusta, bila bi sljedeća:

1) Reagense vadimo iz boca s kapaljkama tako, da nikako ne taknemo svršetkom kapaljke posudu, u koju unosimo reagens. Kap reagensa neka padne iz neposredne blizine ruba posude izravno u tekućinu u posudi. U slučaju, da postoji najmanja sumnja, da smo kapaljku onečistili, moramo ju odmah isprati, i to prije samog vraćanja u bocu. Postoji li sumnja na čistoću reagensa u boci, onda ga moramo zamijeniti sa svježim. Kapaljke od reagensa nikada ne odlažemo na drugo mjesto, nego uvijek vraćamo u bocu.

2) Nikada ne vjerujemo u čistoću aparata i posuda, s kojima radimo, u koliko se tiče reagensa. Kapaljku, s kojom radimo, nikada ne uронimo u sam reagens. Reagens, koji smo već jednom ulili u našu posudu, nikada ne vraćamo u bocu za spremanje. Bolje je uništiti malo materijala, nego stvoriti mogućnost onečišćenja ostale količine reagensa u boci.

3) Neke tekućine (misli se u glavnom na koncentrirane kiseline ili lužine) ne možemo spremati u boce s kapaljkama, ukoliko te kapaljke nisu ubrnušene i snabdjevene sa staklenim balonima (sl. br. 5). U tom slučaju moramo te reagense držati u bocama s ubrnušenim čepom. Reagens moramo najprije uliti u epruvetu, a vadimo ga iz epruvete pomoću kapaljke. Ostatak iz epruvete nikada ne vraćamo u bocu.

4) Krute reagense vadimo tako, da malo tog reagensa isipamo na satno stakalce i odanle uzimamo pomoću spatule ili male žličice. Zastatak na stakalcu bacamo, a nikada ne vraćamo u bocu. Pokušajmo procijeniti potrebu i izvadimo iz boce toliko tog reagensa, koliko mislimo, da će nam trebati!

Kao pravilo neka vrijedi i to, da nikada ne stavljamo reagense na papir. U većini slučajeva možemo to učiniti bez ikakvih posljedica, ali neki reagensi nagrizzaju papir, te se time mogu pokvariti i onečistiti.

5) Sve aparate i alat treba na početku rada oprati i ponovno na svršetku. Peremo najprije pod vodovodom uz pomoć četkice, a zatim destiliranom vodom. Taloge, koji se ne daju odstraniti mehanički, moramo otopiti u odgovarajućim reagensima. Nakon pranja u običnoj vodi, ispiremo destiliranom vodom i vraćamo na određeno mjesto. Najsigurnije pranje obavljamo običnom vodom i četkicom. Isprane predmete osušimo i stavljamo u smjesu kromsumporne kiseline (10g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ili 2g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ smrvi se i pomiješa u tationici s 250 ml H_2SO_4 konc.) Iza toga isperemo običnom i destiliranom vodom.

Nekoliko savjeta za sam rad

1) Kod samog rada moramo se pridržavati propisa, koje daju analitičke sheme, a same propise moramo shvaćati u glavnom kao sugestije. Ako propis traži, da moramo na pr. neki talog otopiti u 10 kapi nekog reagensa, to ne smijemo shvatiti oštro. Količinu reagensa odmjeriti ćemo uvijek što manju, ali ipak dovoljnu, da se postigne svrha. Ako vidimo, da se talog otopio već u 5 kapi reagensa, onda nećemo dodati još ostalih 5 kapi, kako to traži propis. Vidimo li, da je 10 kapi premalo, onda ćemo dodati još daljne količine reagensa.

Količine pojedinih sastojina u analiziranim uzorcima mogu varirati u širokim granicama. Može biti slučaj, da ćemo imati u jednoj analitičkoj skupini veliku količinu taloga, dok će druga izčežavati. Jasno je, da ćemo u tom slučaju trebati za taloženje i obradu skupine, koje imade više, više reagensa no što traži propis, a za skupinu s malo taloga, malo reagensa. Tu se treba zapravo pridržavati samo pravila, da je potrebno razumijevanje uloge svakog reagensa. Razumijevanjem te uloge i svrhe, moramo varirati propise svrsishodno za svaki pojedini slučaj.

2) Kod rada treba da se uvjerimo, da smo upotrebili dovoljnu količinu reagensa. Otapamo li neki talog u 10 kapi nekog reagensa, i ne zapažamo dužim djelovanjem na tom talogu nikakovu promjenu više, onda moramo upotrebiti svježih 5 kapi. Ako se i sada na talogu nije ništa više mijenjalo, onda možemo zaključiti, da smo upotrebili dovoljnu količinu reagensa te postigli traženi cilj. Ako se talog u svježem otapalu otapao, onda moramo s tom istom količinom otapala djelovati na talog tako dugo, da ponovno ne zapažamo nikakove promjene. Sada pokušamo sa novim reagensom kao i prije i ako je potrebno, opetujemo otapanje sa svježim reagensom.

Kod taloženja pridržavat ćemo se sličnog pravila. Sva taloženja, koja služe za odjeljivanje moraju biti potpuna; to znači, da treba paziti, da bude dodano dovoljno reagensa, potrebnog, da se istalože svi joni, koji se tim reagensom moraju istaložiti. Nepotpuno taloženje jedne skupine povlači obično za sobom pogreške i poteškoće u analizi svih skupina, koje slijede. Analitičke sheme kasnijih skupina vrijede samo onda, ako su odsutni elementi predidućih skupina.

S druge strane moramo isto tako izbjegavati preveliki suvišak reagensa. U mnogim slučajevima suvišni nepotrebni reagens otapa jednom nastali talog ili ga peptizira.

Dovoljnu ali ne suvišnu količinu reagensa dodat ćemo, ako se pridržavamo slijedećeg postupka:

Najprije dodamo 1—2 kapi reagensa i miješamo. Nakon toga centrifugiramo (pričekamo da talog sedimentira i filtriramo). Bistrotj tekućini dodamo novu kap reagensa. Ako tekućina ostane bistra, te ne nastaje više talog, znači, da smo dodali dovoljno reagensa. Ako je talog nastao, što se vidi po nastalom zamućenju, promiješamo i opetujemo centrifugiranje. Kad nakon toga kap ne prouzrokuje više stvaranje taloga, sigurni smo, da je dodana količina reagensa dovoljna, a da nije bila suviše velika.

Kada se dodatkom prvih kapi reagensa ne stvori odmah talog, onda taremo stijenke posude sa štapićem kroz jednu minutu i ostavimo otopinu stajati nekoliko minuta. Ako i nakon toga ne nastane talog, možemo shvatiti da elemenata, koji se moraju s tim reagensom taložiti u analiziranom uzorku nema.

3) Bezuvjetno treba obavljati sve operacije tako, da se spriječi svako onečišćenje otopina s kojima radimo. Metalnim kliještima, pincetama ili drugim ne smijemo hvatati posude s unutarnje strane. Štapići, kapaljke i drugo ne odlažu se nikada izravno na stol. Za to nam služi ili posebni stalak ili posebna staklena (porcelanska) podloga.

4) Izvedbu i rezultat svake reakcije i svake operacije treba odmah nakon provedbe zapisati. Papir leži uvijek na stolu analitičara. Nezapisani nalazi zaboravljaju se, a i pogreške možemo studijem bilježaka u mnogim slučajevima pronaći. Oblik i način zapisivanja zavisi o pojedincu i ne može se dati jedna općenita forma. Dnevnik neka sadrži sve važne podatke o načinu izvedbe i o toku svih operacija, bez obzira na rezultat.

Dokazane elemente dobro je zapisivati uvijek na istom mjestu dnevnika, tako da ih lako kod konačnog sastavljanja izvještaja pronađemo.

5. Nekoliko primjera za uvježbanje rada u mikro- i semimikro tehnici

Ovdje prikazujem nekoliko primjera, koji neka posluže kao uvod za uvježbanje semimikro- i mikro-tehnike svakome, koji se tom tehnikom želi služiti. Izvođenjem tih primjera usvojiti će svatko osnove za taj rad i time steći mogućnost bržeg i boljeg postizavanja rezultata, nego je to moguće u makro-mjerilu. Dužim radom stiče se veća praksa, kojom analitičar postizava najveću brzinu i najveću sigurnost, koja se u kvalitativnoj analizi mokrim putem uopće postići može.

Semimikro-tehnika

Taloženje i filtracija. Razrijedi se 5 kapi otopine olova (10 mg jona u 1 ml) s 25 kapi vode u epruveti ili cijevi za centrifugiranje, doda kap razrijeđene sumporne kiseline, dobro promiješa i centrifugira. Bistra se tekućina iznad taloga odstrani kapaljkom. Kod toga se treba čuvati, da se neopreznim puštanjem i tiskanjem loptice ne zamuti tekućina. Svršetak kapaljke neka ostaje stalno nešto ispod površine tekućine. (Sl. br. 22).

Odjeljivanje taloga od filtrata neka se pokuša izvesti i bez centrifuge, kod čega neka se upotrebi jedna od opisanih aparatura. Poteškoće kod rada bez centrifuge ispoljuju se naročito kod nekih taloga. Fini

talozi (BaSO_4) prolaze kroz filter, pa zato teško dobijemo bistar filtrat, a talozi kao mnogi sulfidi i hidroksidi začepljuju pore filter-papira, pa zbog toga teče filtracija vrlo sporo. Kada trebamo bistar filtrat, onda moramo filtrirati tako dugo, dok talog sam ne začepi pore filtra, pa više ne prolazi kroz papir. U svakom slučaju filtracija postaje dugotrajna.

Ispiranje taloga. Tokom analize dobiveni talozi nečisti su. Na njima zaostaje uvijek nešto matičnog luga, iz kojeg su dobiveni, a u njemu se nalaze i sve tvari, koje su bile u otopini ili koje su nastale reakcijom. Zato je potrebno taloge ispirati vodom, kojoj je obično dodat po koji elektrolit, da se spriječi peptizacija taloga ili da se smanji njegova topivost.

Kod rada s centrifugom ispiramo tako, da centrifugiranom talogu bez centrifugata dodamo nekoliko kapi vode odnosno tekućine za pranje, promiješamo štapićem ili kapaljkom i ponovo centrifugiramo.

Na lijevcima ispiramo, kao da filtriramo. Pazimo samo, da tekućina za pranje dolazi u doticaj sa svakim mjestom u lijevku i sa svakim dijelom filter-papira. Prati moramo dva do tri puta s po nekoliko kapi svježje tekućine za pranje.

Ostale operacije, kao uvođenje H_2S , ispiranje i slično, mogu se uvijek izvesti tokom samih analiza po uputama, koje daju obično sami propisi ili po kombinaciji uputa, koje su date kod opisivanja glavnih operacija i uputa za makro-tehniku. Operacije odjeljivanja, taloženja i ekstrakcije po tablicama, obavljamo s otopinama, koje sadrže oko 1 mg pojedinog elementa otopljenog na početku analize u 1 mililitru.

Mikro-tehnika

Kao dobar primjer za nekoliko operacija neka posluži analiza smjese elemenata Hg, Pb, Cu, Cd, Bi, koji sačinjavaju podskupinu elemenata unutar druge skupine sulfida. Ako ne raspolazemo točnim propisom za semimikro-tehniku, onda možemo primijeniti makro-propis, a ml makro-propisa ćemo zamijeniti sa okruglo 1 kapi potrebnog reagensa.

1. **Taloženje i ispiranje taloga** ako filtrat nije potreban i dokaz srebra. U do 2 kapi otopine srebrnog nitrata kapne se na jedan kraj objektnog stakalca i uz nju kap koncentrirane solne kiseline i promiješa staklenim štapićem. Tekućina se odstrani i ispere talog na način prikazan na strani 213. Sakupljeni se talog osuši iznad plamena u udaljenosti od nekoliko cm. Pri tom treba grijati što veću plohu stakalca, da ono ne pukne. Kad se talog osuši, približi se stakalce plamenu toliko, da se talog rastali, a zatim ohladi stakalce na azbestnoj podlozi. Na rastaljeni talog kapne se kap octene kiseline i takne talog uglom magnezijeve vrpce. Kad je redukcija završena, ispliva pahuljica metalnog srebra na vrh kapi. Odstrani se magnezij i tekućina pomoću kapilarne niti. Sisanje je suvišno. Više će tekućine ući u kapilaru, ako je više nagnemo. Taj talog ne može ući u tanki otvor kapilare. Srebro ispere se dva puta vodom, a voda odstrani filter-papirom. Srebro se osuši nad plamenom. Otopi u maloj kapi koncentrirane dušične kiseline, ispari do suha i pazi, da se srebrni nitrat ne pregrije. Suhi se talog otopi u što manje 2 n dušične kiseline i pomiješa sa što manje otopine kalijeva kromata. Ispada crveno smeđi talog.

2. **Ispiranje taloga**, kada je filtrat potreban. Pripremi se talog srebrnog klorida kao prije. Filtrira se uz pomoć kapilare i izduva tekućina na drugo objektno stakalce. Talogu se doda kap vode, ostavi jednu minutu i ponovno pusti da tekućina uđe u kapilaru. Ta se tekućina doda prvoj kapi na drugom stakalcu. To bi bio filtrat za daljnje

ispitivanje. Sa samim se talogom kuša na drugi način dokazati srebro. Talog se osuši, otopi u kapi otopine kalijeve cijanida i sa kapilarom prenese u jažicu bijele ploče. Doda se kap para-dimetilamino-benzil-rodanin reagensa i kap 2 n dušične kiseline. Otopina se obojadiše ljubičasto.

3. Rastavljanje skupine srebra na objektnom stakalcu. Princip: Istaloženi se kloridi dobro isperu, da dušična kiselina ne bi oksidirala jednovalentnu živu u dvovalentnu. Grijanjem osušenog taloga predestilira se živin klorid na drugo stakalce. Olovo se otopi u vrućoj razrijeđenoj solnoj kiselini, dok srebrni klorid zaostaje na stakalcu.

Postupak: Jedna do dvije kapi otopine s otopljenim srebrom, olovom i jednovalentnom živom metne se na kraj užeg objektnog stakalca i do njih kap koncentrovane solne kiseline i pomiješa sa staklenim štapićem. Tekućina sa filterom odijeli se, a talog ispere kao kod prve vježbe. Talog se sakupi pomoću filter-papira na što manjoj plohi.

Odjeljivanje jednovalentne žive. Talog se oprezno grije nad mikro-plamenom (udaljenost 2 cm). Nakon svakih nekoliko sekunda kuša se, da li je talog suh i to na slijedeći način: talogu se približi hladno objektno staklo. Talog je suh, kad se više na hladnom staklu ne stvara kondenzat. Kad je talog suh, približi se uže staklo plamenu na udaljenost od $\frac{1}{2}$ cm, a drugo drži sasvim blizu iznad taloga. Postupak je laglji, ako se između stakla metne kapilara. Čim nastaju bijele pare, prekine se sa grijanjem. Pričeka se časak i opetuje grijanje, dok se sa donjeg stakla ne ukloni sva živa. Dokaz žive: bijeli sublimat po crni u kapi koncentriranog amonijaka. Promatra se na bijeloj podlozi.

Odjeljivanje olova. Zaostatku klorida doda se kap 2n solne kiseline i zagrije 3 cm iznad mikroplamena. Čim se pojave mjehurići, makne se s plamena i brzo odstrani tekućina s kapilarom. Kap otopine premjesti se na drugo stakalce i ispari do suha. Na isto se mjesto doda još kap ekstrakta, dok se nije ispario čitav filtrat.

Dokaz olova. Isparni se ostatak otopi u maloj kapi vode, zagrije da se ubrza otapanje i doda mali kristalić kalijeva jodida. Promiješa se zatim staklenim štapićem. Nastaje žuti talog olovnog jodida. Razlog negativnom ispadu reakcije može biti u previsokoj temperaturi grijanja kod istjerivanja žive. Taljenjem srebrnog klorida uklopi se olovni klorid u srebrni i ne može se otopiti.

Dokaz srebra. Zaostali talog ispere se 2n solnom kiselinom i vodom. U pojedinim slučajevima može biti potrebno dodati prvu vodu za pranje u otopinu za dokaz olova. Srebro se dokazuje po jednoj od već opisanih metoda.

4. Rad sa cijevi za centrifugiranje. Doda se 2—3 kapi otopine sa smjesom kationa u cijev za centrifugiranje i taloži s 1—2 kapi koncentrovane solne kiseline i centrifugira. Promiješa se i ponovno centrifugira, dok se talog oštro ne odijeli od filtrata. O potpunosti taloženja možemo se uvjeriti s novom kapi solne kiseline. Filtrat se odstrani s kapilarom (sl. br. 23.). Vršak kapilare ostaje uvijek 1 mm ispod površine tekućine. Kod analitičkog rada prenese se tekućina u drugu cijev i spremi za daljna ispitivanja. U toj se vježbi zabacuje filtrat.

Na talog se doda veća kap 2n solne kiseline, promiješa dobro štapićem i centrifugira. Centrifugat se odstrani pomoću kapaljke s gumicom.

Odjeljivanje olova. Doda se malo vode, zagrije do vrenja, centrifugira i odstrani tekućina uz pomoć kapaljke izvučene u kapilaru (sl. br. 10.b). Tekućinu se metne na čisto stakalce, otpari do suha na što manjoj plohi, otopi u solnoj kiselini i dokazuje olovo s kalijevim jodidom.

Odjeljivanje srebra. Talog u cijevi za centrifugiranje ispere se vodom, centrifugira i odstrani tekućina. Talogu doda se kap ili dvije koncentriranog amonijaka, dobro promiješa i centrifugira. Tekućinu se prenese na objektno stakalce, a srebro dokazuje na jedan od označenih načina. Živa zaostaje kao crn talog u cijevi za centrifugiranje.

5. Taloženje sa sumporovodikom. Doda se 2–3 kapi otopine olova i bakra u cijev za centrifugiranje, zakiseli sa solnom kiselinom tako, da otopina bude 2n. To se može postići tako, da se doda oko 1/5 volumena koncentrovane solne kiseline. Na pr. na 5 kapi otopine, 1 kap solne kiseline. Tanka se kapilara spoji sa H_2S -razvijачem i cijev uroni sa željeznim sulfidom u kiselinu (Sl. br. 18). Kad se počne razvijati plin, kapilara se uroni u tekućinu. Prije razvijanja plina ne smije se kapilara uroniti zato, jer bi u kapilari stvoreni talog mogao začepiti prolaz plinu. Kapilara neka bude na svršetku tako uska, da prolazi kroz nju fina struja sitnih mjehurića ne prejaka, da ne bi izbacila tekućinu iz cjevčice. Nakon 2–3 minute centrifugira se i poslije toga ponovno uvodi plin. Ako se još stvara talog, uvodi se plin neko vrijeme i centrifugira. To se opetuje, dok taloženje nije potpuno.

Talog sulfida se često hvata stijenki posude ili pliva na površini tekućine. Treba pokušati skinuti ga sa štapićem ili se doda kap etilnog alkohola, na protivnoj strani cjevčice. Uslijed promjene napetosti površine, talog će potonuti i centrifugiranjem pasti na dno.

Centrifugat odstrani se kapilarom ili kapaljkom. Izbor zavisi o volumenu. U toku analize služi ta otopina za ispitivanja na daljnje skupine. Talog se dva puta ispere s malo vode, kojoj se doda nešto NH_4NO_3 . Ostatak se kuha sa 8n HNO_3 , dok se talog ne otopi. Tekućinu se premjesti u žličicu (sl. 9.f), doda kap koncentrirane sumporne kiseline i ispari, dok se ne počne dimiti sumporna kiselina, nakon čega se ohladi i doda kap vode. Tekućina se upotrebli za dokaz bakra. Talog u žličici ispere se dva puta vodom i otopi u toplom amonijevom acetatu, premjesti na objektno stakalce i dokaže olovo s kalijevim jodidom.

6. Dokazivanje razvijenih plinova. Dokaz amonijaka. Metne se kap otopine amonijeve soli u žličicu i doda kap 6n lužine. Pokrije se objektnim stakalcem, na kojemu se s donje strane nalazi sitna kap Nesslerovog reagensa tako, da se ta kap nalazi iznad sredine žličice. Stvara se žuto-smeđi talog. Ista se reakcija može izvesti i na objektnom stakalcu mjesto sa žličinom, a isto se tako može upotrebiti i jedan od aparata prikazanih na sl. br. 42, 43, 44, 45, 46 ili dva satna stakalca (Vidi str. 127). Gornje nosi s donje konkavne strane kap otopine za dokazivanje, dok se na donjem nalazi reakciona smjesa.

Dokaz karbonata. U dno aparata (žličice, satna stakalca) metne se zrnice karbonata, a u vršak zatvarača kap otopine, koja se dobije miješanjem jednog ml 0,1 n Na_2CO_3 , 2 ml 0,5%-nog fenoltaleina i 10 ml vode. Na dno se metnu 2 kapi razrijeđene sumporne kiseline i odmah začepi čepom. Crvena će boja nestati. Mjesto otopine fenoltaleina može se upotrebiti i reakcija sa baritnom vodom.

Dokaz bromida. Zrnice bromida, zrnice $K_2Cr_2O_7$ i kap koncentrovane H_2SO_4 metnu se na dno aparata (sl. br. 47, 48), pokrije osušenim komadom filter papira, koji je bio natopljen otopinom fluoresceina i sastavi aparat. Posudicu se oprezno zagrijeva. Papir pocrveni od stvorenog tetrabromfluoresceina.

Dokaz klorida. U aparat za destilaciju (sl. br. 51, 52) doda se malo K_2CrO_4 , kap ili dvije koncentrovane sumporne kiseline i zrnice kalijeve klorida. Svršetak kapilare uroni se u kap 2n natrijeve lužine. Oprezno

se grije, dok ne predestilira kromil-klorid u lužinu, gdje se stvara natrijev kromat, koji se dokazuje s kapi difenil karbazida ili $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Zrnce klorida grije se u aparatu (sl. br. 44, 46) s koncentrovanom dušičnom kiselinom. Na gumbu poklopca nalazi se otopina srebrnog nitrata, koja se zamuti od stvorenog srebrnog klorida.

U svim se tim vježbama mogu aparati zamijeniti i drugima, koji služe u istu svrhu, a opisani su u predidućem poglavlju.

LITERATURA

- 1) P. Arthur, O. M. Smith, Semimicro Qualitative Analysis. New York 1942.
- 2) R. Belcher, C. L. Wilson, Qualitative Inorganic Microanalysis. New York 1946.
- 3) A. A. Benedetti-Pichler, H. Lieb, Mikrochemische Analyse u. J. D'Ans, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Ergänzungswerk zur VIII. Auflage. Berlin 1939. str. 268.
- 4) W. Biltz, Ausführung Qualitativer Analysen. Leipzig 1939.
- 5) R. Delaby, J. A. Gautier, Analyse qualitative minerale à l'aide des stilli-reactions. Paris 1940.
- 6) Диверси, Химия в школе. Москва 1944.
- 7) F. Emich, Microchemisches Praktikum. München 1924.
- 8) C. J. Engelder, Fundamentals of Semi-micro Qualitative Analysis. London 1947.
- 9) F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Auflage. Leipzig 1939.
- 10) Дж. Флэгг, В. Р. Лайн, Л. М. Алексеева, А. С. Бамдас, Н. А. Суворовской, Полумикрометод качественного анализа. Москва 1947.
- 11) H. Ginsberg, Leichtmetallanalyse. Berlin 1945.
- 12) М. А. Иванцова, В. В. Левченко, Лабораторные работы по химии в школе. Москва 1944.
- 13) E. V. Kelsey, H. G. Dietrich, Fundamentals of Semimicro Qualitative Analysis. New York 1940.
- 14) Behrens-Mley, Mikrochemische Analyse. Leipzig 1915.
- 15) И. М. Коренман, Микрористаллоскопия. Москва 1947.
- 16) A. Low, A. I. Weinig, V. P. Schoder, Technical Methods of Ore Analysis for Chemists and Colleges. 3. edition. New York 1945.
- 17) Тreadwell-Голл, Качественный анализ. Москва 1947.
- 18) T. V. Arden, F. H. Burstall, G. R. Davies, J. A. Lewis, R. P. Linstead, Nature, **162**, 691 (1948).
- 19) P. A. Arthur, I. A. Burrows, O. M. Smith, E. L. Adams, J. Chem. Educ., **18**, 385 (1941).
- 20) H. H. Barber, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 58 (1940).
- 21) M. D. Barnes, J. Chem. Educ., **22**, 322 (1945).
- 22) R. Belcher, Metallurgia, **35**, 310 (1947), cit. po Chem. Abs., **41**, 4681 (1947).
- 23) A. A. Benedetti-Pichler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 226 (1940).
- 24) E. R. Caley, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **2**, 77 (1930).
- 25) N. D. Cheronis, P. G. Arvan, Trans. Illinois State Acad. Sci., **35**, 90 (1942); cit. po Chem. Abs., **37**, 2231 (1943).
- 26) N. W. D. Cheronis et al. I—VII. J. Chem. Educ. **20**, 431, 488, 611 (1943). **21**, 602 (1944), **22**, 85, 107 (1945).
- 27) R. D. Cool, J. Chem. Educ., **17**, 283 (1940).
- 28) J. Cornog, Proc. Iowa Acad. Sci., **53**, 203 (1946); cit. po Chem. Abs., **42**, 4406 (1948).
- 29) J. Cornog, F. O. Krause, J. Chem. Educ., **19**, 217 (1942).
- 30) J. L. Dalton, J. Chem. Educ., **17**, 182 (1940).
- 31) E. F. Degering, J. Chem. Educ., **16**, 276 (1939).
- 32) G. J. Engelder, W. Schiller, J. Chem. Educ., **9**, 1636 (1932).
- 33) S. Gaddis, J. Chem. Educ., **20**, 101 (1943).
- 34) S. Gaddis, J. Chem. Educ., **20**, 28 (1943).
- 35) F. H. Heath, J. Chem. Educ., **25**, 73 (1948).
- 36) P. P. Hopf, J. Chem. Soc., **1946**, 785.
- 37) F. Hudswell, Metallurgia, **35**, 50 (1946); cit. po Chem. Abs., **41**, 889 (1947).
- 38) H. Jurany, Michochemie, **27**, 185 (1939); cit. po Chem. Abs., **34**, 1 (1940).
- 39) Mc. Graw-Hill Book Catalogue 1947.
- 40) Е. И. Никитина, Заводская лаборатория. **13**, 923 (1947).
- 41) L. Palasciano, Z. anorg. Chem., **111**, 263 (1937).
- 42) L. W. Picket, J. Chem. Educ., **20**, 102 (1943).
- 43) Н. С. Полудков, М. Д. Никанова, Журнал аналитической химии, **2**, 238 (1947).
- 44) R. D. Reed, W. P. Cortelyou, Q. Calandra, J. Chem. Educ., **23**, 357 (1946).

- 44a) J. G. Reynolds, *Metallurgia* **37**, 160 (1948) cit. po Chem. Abs. **42**, 2470 (1948).
 44b) C. L. Rulfs, *Anal. Chem.*, **19**, 1046 (1947).
 45) W. J. Schiller, S. M. Laurence, *J. Chem. Educ.*, **18**, 543 (1941).
 46) G. Schwarz, *Ind. Eng. Chem.*, **12**, 369 (1940).
 47) G. Skalos, *Mikrochemie*, **32**, 233 (1944); cit. po Chem. Abs., **41**, 4399 (1947).
 48) G. W. Smith, *J. Chem. Educ.*, **15**, 324 (1938).
 49) J. T. Stock, M. A. Fill, *Chem. Abs.* **40**, 3025, 4261, 4917, 5961 (1946); **41**, 889, 1893, 2281, 6441 (1947); **42**, 8110 (1948); **43**, 445, 1613, 4053 (1949)).
 50) W. L. Wasley, *J. Chem. Educ.*, **23**, 357 (1946).
 51) K. L. Waters, *J. Chem. Educ.*, **21**, 493 (1944).
 52) P. W. West, L. Smith, *J. Chem. Educ.*, **17**, 139 (1940).
 53) V. E. Wood, H. R. Walker, *J. Chem. Educ.*, **18**, 427 (1941).

KOLORIMETRIJSKA ANALIZA SILIKATA

Stanko Miholić

U pogonskim laboratorijima tvornica, te kod istražnih radova, često se postavlja zadatak, da se izvrši kompletna analiza silikata u što kraćem vremenu, ali ipak sa dovoljnom točnošću. Dok klasične metode kvantitativne analize silikata potpuno odgovaraju drugome zahtjevu, zahtjevu točnosti, one su dugotrajne i iziskuju relativno veliku zalihu platinskog suda. U pogledu točnosti analiza i vremena potrebnog za njihovo izvršenje postavljene su na osnovu praktičnog iskustva izvjesne norme. W. F. Hillebrand¹⁾ u pogledu vremena potrebnog za izvršenje jedne analize silikata veli: »Moguće je, da brz radnik sa dugim iskustvom tako rasporedi posao u radnom danu od sedam sati, da uz obilje platinskog suda i upotrebu vodenih i zračnih kupelji i preko noći svrši svakog trećeg dana po jednu analizu silikata, kod koje je određeno osamnaest do dvadeset sastojaka« (H. S. Washington²⁾) u pogledu granica pogreške daje slijedeće podatke: $\text{SiO}_2 \pm 0,35$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \pm 0,10$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \pm 0,03$, FeO , MgO , CaO i $\text{Na}_2\text{O} \pm 0,3$, $\text{K}_2\text{O} \pm 0,02$, H_2O , TiO_2 , P_2O_5 i $\text{MnO} \pm 0,01\%$, računajući na količinu određene tvari, što znači da apsolutna vrijednost dozvoljene pogreške kod SiO_2 i drugih sastojina, čija količina premašuje 30%, ne smije da prelazi $\pm 0,10 - 0,15\%$, kod Al_2O_3 i drugih, čija se količina kreće između $10 - 30\% \pm 0,05 - 0,10\%$, a kod sastojaka u količini od $1 - 10\% 0,03 - 0,05\%$. U pogledu pak vremena potrebnog za analizu kaže: »Analiza, koja obuhvaća određivanje od osamnaest ili dvadeset sastojaka može se dovršiti u pet dana, radeći svaki dan po sedam ili osam sati bez prestanka. Jednostavna analiza, u kojoj valja odrediti samo dvanaest sastojaka, može se svršiti za četiri dana« (A. W. Groves³⁾) postavlja slijedeće granice pogreške u postotcima samoga uzorka: $\text{SiO}_2 \pm 0,20$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \pm 0,10$, Fe_2O_3 , MgO , $\text{Na}_2\text{O} \pm 0,03$, FeO , CaO , K_2O , $\text{H}_2\text{O} \pm 0,02$, TiO_2 , P_2O_5 , $\text{MnO} \pm 0,01$. U Engleskoj kraj kraćeg radnog vremena (6—6½ sati) traje jedna analiza silikata osam dana. E. Dittler⁴⁾ za granicu pogreške veli, da se ona kreće od $\pm 0,1\%$ (za SiO_2) i $\pm 0,05\%$ (za alkalija). U pogledu pak trajanja kompletne analize silikata kaže: »Pomnijivo izvedena analiza kamenja ne može da se svrši prije četrnaest dana. Ona može da se svrši prije tog roka samo tako, ako dvojica iskusnih i vještih analitičara rade zajedno, a rad im je usklađen i međusobno se popunjuje. Pod tim je prilikama moguće svršiti potpunu analizu za osam dana,

¹⁾ W. F. Hillebrand, *The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks*. (Bull. U. S. Geol. Survey 700). Washington 1919., str. 32.

²⁾ H. S. Washington, *The Chemical Analysis of Rocks*. 4th ed. New York 1930., str. 130 i 141.

³⁾ A. W. Groves, *Silicate Analysis*. London 1937., str. 163..

⁴⁾ Prof. Dr. E. Dittler, *Gesteinsanalytisches Praktikum*. Berlin und Leipzig 1933., str. 2 i 89.