



TARTU RIIKLIK ÜLIKÕOL

ABIMATERJALE KVALITATIIVSE
KEEMILISE ANALÜÜSI
PRAKTIKUMIDEKS

TARTU 1981

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

Analiitilise keemia kateeder

ABIMATERJALE KVALITATIIVSE
KEEMILISE ANALÜÜSI
PRAKTIKUMIDEKS

TARTU 1981

Kinnitatud füüsika-keemiateaduskonna
nõukogus 18. märtsil 1981.a.

Koostanud H. Kuus, Ü. Haldna

Käesoleva õppevahendi koostamise vajaduse tingis kõigepealt asjaolu, et erinevates õpikutes on kirjeldatud erinevad ja mitte alati kõige ratsionaalsemad süstemaatilise kvalitatiivse analüüsi meetodilised variandid, mis oluliselt raskendavad aine omandamist üliõpilaste poolt. Eriti lünklikud on olemasolevates õpikutes lõigud, mis käsitlevad anioonide kvalitatiivset analüüsi. Peaaegu üldse ei ole õpikutes käsitlemist leidnud ohutustehnika eeskirjad ning nõuded, mida tuleb silmas pidada reaktiivide ja nende lahuste kasutamisel.

Seetõttu on käesolev õppevahend mõeldud eelkõige keemia- ning farmaatsiaüliõpilastele määratud kvalitatiivse analüüsi õpikuid täiendada. Õppevahendis toodud süstemaatilise analüüsi skeemid ja tõestusreaktsioonide teostamise juhendid on välja valitud TRÜ analüütilise keemia kateedri paljude aastate kogemuste alusel kui kõige ratsionaalsemad.

Õppevahendi lõpus toodud küsimustik aitab üliõpilaste tähelepanu koondada nendele õppekursuse aspektidele ja lõikudele, mis kõige enam määravad praktiliste tööde sooritamise edukuse.

OHUTUSTEHNIKA NÕUDED TÖÖTAMISEL KVALITATIIVSE
ANALÜÜSI LABORATOORIUMIS

1. Kontsentreeritud hapete ja leeliste lahuseid kasutatakse tõmbekapi all, vältides nende sattumist nahale, riietele ja laboratooriumi või tõmbekapi põrandale.
2. Lahuse keetmisel katseklaasis gaasipõleti kohal tuleb arvestada keemistõugete tekkimise võimalust lahuse ülekuumenemisel. Keemistõugete tõttu võib keev lahus katseklaasist suure kiirusega välja paiskuda. Keemistõugete tekkimise ohu vähendamiseks ei tohi lahusega katseklaasi asetada otse leeki ja hoida seal paigal. Katseklaasi tuleb hoida kaldu leegi kohal ja liigutada pidevalt horisontaaltasapinnas, et toimuks lahuse võimalikult ühtlasem kuumenemine. Selleks, et lahuse keemistõuke mõjul katseklaasist väljapaiskumisel ei saaks kannatada ükski laboratooriumis viibijatest, tuleb jälgida seda, et katseklaasi ülemine ots ei oleks suunatud ühelegi inimesele.
3. Lahuste keetmisel katseklaasis põleti kohal tuleb põletuste vältimiseks katseklaasi hoida spetsiaalse klambri või kokkumurtud paberist valmistatud manseti abil.
4. Töötamisel lahustega, mis võivad sisaldada elavhõbedat, arseeni, pliid ja antimoni, tuleb meeles pidada nende elementide ühendite kõrget toksilisust ja hoolikalt hoiduda selliste lahuste sattumisest kätele, riietele ja töölauale.
5. Lahuste kokkuaurutamine viiakse läbi tõmbekapi all asbestvõrgule asetatud portselantiiglis.
6. Sademete eraldamisel tsentrifuugimise teel tuleb katseklaas tsentrifuugitava lahusega tasakaalustada teise samavõrra täidetud katseklaasiga, mis asetatakse rootori vastasküljel asuvasse pesasse. Kategooriliselt on keelatud tsentrifuugimine tasakaalustamata tsentrifuugi abil.

7. Käsitsentrifuugi kasutamisel ei tohi tsentrifuugi vänta keerutada kiiremini kui ligikaudu kaks pööret sekundis. Selle nõude mittearvestamine võib põhjustada tsentrifuugi purunemise ja laboratooriumis viibijatel vigastusi.
8. Tsentrifuugimise lõpul on keelatud tsentrifuugi rootori pidurdamine käega, kuna see võib põhjustada tsentrifuugi purunemise või sademe uuestisegunemise lahusega.
9. Lahuste küllastamiseks vesiniksulfiidiga kasutatakse tõmbekapi all asuvat Kippi aparaati. Seejuures tuleb meele pidada vesiniksulfiidi väga suurt toksilisust ja igati püüda vältida laboratooriumiõhu saastumist nimetatud gaasiga.

Lahuse küllastamiseks vesiniksulfiidiga tuleb kõigepealt ära võtta üliõpilase individuaalsesse töövahendite komplekti kuuluva tilgapipeti kummist otsik ja siis sisse lülitada tõmbekapi ventilaatori mootor. Pärast seda tuleb tilgapipeti ülemine ots ühendada Kippi aparaadist tuleva kummivooliku otsaga ja pipett viia uuritava lahusega täidetud katseklaasi põhjani. Seejärel avatakse kraan, mis asub vahetult Kippi aparaadi lähedal, ning alles pärast seda kraan, mis asub katseklaasi ülemise otsa lähedal. Viimati nimetatud kraan avatakse ettevaatlikult ainult sedavõrd, et katseklaasi põhjas olevast tilgapipeti kapillaarotsikust hakkaks väljuma peente gaasimullikeste rida. Keelatud on katseklaasi lähedal asuvat kraani avada sedavõrd, et lahus katseklaasis hakkab väljuva vesiniksulfiidi joa mõjul pulbitsema. Sellisel juhul vesiniksulfiid ei jõua lahuses neelduda ning mürgitab asjatult laboratooriumi õhku.

Töö lõpetamisel suletakse algul katseklaasi lähedal asuv kraan, siis võetakse tilgapipett vooliku otsast ära (pipett jääb katseklaasi) ning suletakse Kippi aparaadi lähedal olev kraan. Pärast seda lülitatakse välja ventilaator.

10. Kategooriliselt on keelatud tilgapipetis või katseklaasi põhjas olevate lahusejääkide eemaldamine nende väljaraputamise (-paiskamise) teel. Kaugele paiskuvad lahusepitsmed võivad sattuda kaasüliõpilaste näkku või rietele ja kutsuda esile kahjustusi ning vigastusi.
11. Happepiiskade sattumisel nahale tuleb hape väga hoolikalt pestes kohe nahalt eemaldada. Söövitustunnuste avaldumisel (punetus, kipitus) on soovitatav kahjustatud kohta tupsutada söögisooda lahusega immutatud vatitampooniga ning seejärel uuesti veega pesta.
12. Punktis nr. 11 toodu on kehtiv ka sööbeeleeliste sattumisel nahale. Seejuures tuleb aga kahjustatud kohta niisutada lahja etaanhappe lahusega.
13. Happe- või leelisepiiskade sattumisel silma tuleb silma viivitamata veega ohtralt loputada. Leelisepiiskade silma sattumisel võib seejärel silma loputada boorhappe lahusega. Kui valutunne silmas sellele vaatamata ei kao, tuleb kohe pöörduda arsti poole.

REAKTIIVIDE JA NENDE LAHUSTE KASUTAMISE EESKIRJAD KVALITATIIVSE ANALÜÜSI PRAKTIKUMIS

Usaldusväärseid analüüsitulemusi on võimalik saada ainult puhaste reaktiivilahuste kasutamisel.

Kuigi mõnede reaktiivide lahustes võivad ebasoovitavad lisandid esineda õhus leiduva süsinikdioksiidiga reageerimise ja ebapüsivate reaktiivide iseenesliku lagunemise või õhuhapniku toimel oksüdeerumise tõttu, on reaktiivide saastumise peamiseks põhjuseks nende kasutamise eeskirjade rikkumine.

Selleks, et vältida reaktiivide saastumist ja sellest tulenevaid vigu ning ajakadusid praktiliste tööde teostamisel, tuleb rangelt kinni pidada alltoodud nõuetest reak-

tiivide kasutamisel.

1. Reaktiivilahuse ampulli ei tohi välja võtta temale ettenähtud statiivipesast.
2. Reaktiivilahuse võtmiseks pigistatakse sõrmede vahel kergelt reaktiiviampulli kohal oleva tilgapipeti kummiosa. Seejärel võetakse tilgapipett ampullist välja ning, hoides seda katseklaasi kohal, tilgutatakse pipetist kummiotsiku kerge survega katseklaasi vajalik hulk reaktiivilahust.
3. Reaktiivilahuse võtmisel punktis 2 kirjeldatud viisil ei tohi tilgapipeti alumine ots puudutada katseklaasi serva, vaid peab sellest jääma mõne millimeetri võrra kõrgemale. Selle nõude mittearvestamine on reaktiivilahuste saastumise peamine põhjus.
4. Reaktiivipipeti tagasiasetamisel ampulli tuleb kontrollida, et pipett satuks kindlasti samasse ampulli kust see oli võetud.
5. Tahkeid reaktiive võetakse reaktiivipurgikese korki läbiva klaaslabidakesega, hoidudes jällegi labidakesega katseklaasi serva külge puutumast. Pärast labidakese tagasiasetamist reaktiivipurgikesse asetatakse viimane endisele kohale tagasi.
6. Kontsentreeritud hapete ning leeliste lahused asuvad tõmbekapis. Nende kasutamisel kehtivad samad nõuded, mis on kirjeldatud punktides 2 ja 3. Eriti hoolikalt tuleb vältida kontsentreeritud hapete ja leeliste lahuste tilkade sattumist rietele, kätele ja põrandale.
7. Kategooriliselt on keelatud lahusega täidetud reaktiivipipettide viimine reaktiiviampullist eemale. Reaktiivi võtmiseks peab katseklaasi, tiigli, klaasplaadikese või filterpaberi tüki, millele(-sse) reaktiivilahust võetakse, viima reaktiivilahuse lähedusse.
8. Gaasilise vesiniksulfiidi kasutamisel Kippi aparaadist tuleb rangelt jälgida reegleid, mis on toodud "Ohutustehnika nõuete" 9. punktis.

Tabel 1

Katioonide jaotamine rühmadeks süstemaatilise analüüsi vesiniksulfiidi meetodil

Rühm	Rühma ühine sadestusreaktiiv ja sadestamistingimused	Rühma kuuluvad katioonid	
I	Ühine rühmareaktiiv puudub	H^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^+ , Fr^+)	
III	$(\text{H}_4)_2\text{S}$ pH $9,0 \div 9,2$ Ammooniumpuhverlahus; soojendamine	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hf^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} (Be^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Tl^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , UO_2^{2+})	
II	2N H_2SO_4 + etanool	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pH $9,0 \div 9,2$ Ammooniumpuhverlahus; soojendamine	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (Ra^{2+})
IV	H_2S 0,3 N HCl (pH 0,5) Soojendamine	$\text{As}^{3+/5+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$, $\text{Sn}^{2+/4+}$ (Mo^{6+} , Ge^{4+} , Au^{3+})	<u>As-alarühm</u> Sulfiidid lahustuvad $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ toimel
		Cu^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} (Tl^{3+})	<u>Cu-alarühm</u> Sulfiidid ei lahustu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ toimel
V	2 N HCl Külmalt	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} (Tl^+ , W^{6+})	

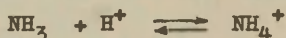
AMMOONIUMIOONIDE TÕESTAMINE GAASIKAMBRI MEETODIL

Ammooniumioonide tõestamine nimetatud meetodil on rajatud ammoniaagi kui gaasi lenduvusele ja tema aluselistele omadustele. Seejuures on aga ammoniaak tunduvalt nõrgem alus kui leelismetallide hüdreksiidid. NaOH lisamisel ammooniumisoolade vesilahusele tõrjutakse sooladest välja vaba ammoniaak:



Kuigi ammoniaak lahustub hästi vees, lendub ta vesilahusest üsna kergesti, eriti soojendamisel.

Ammooniumioonide tõestamiseks asetatakse 2 - 4 tilka uuritavat lahust tilgapipeti abil portselantiigli põhjale. Samasse lisatakse 1 - 2 tilka 6 N NaOH lahust. Seejuures tuleb jälgida, et tiiglisse viidavad lahused (eriti NaOH lahus) ei satuks tiigli ülemistele servadele. Kohe seejärel kaetakse tiigel pealt klaasplaadikesega, mille alumisele küljele on kleebitud destilleeritud veega niisutatud indikaatorpaber, mis sisaldab indikaator fenoolftaleiini. Seejuures tuleb jälgida, et indikaatorpaberi tükike ei puudutaks tiigli seinu. Nüüd asetatakse klaasplaadiga suletud tiigel 1 - 2 minutiks soojale vesivannile. Kui uuritav lahus sisaldab ammooniumioone, siis ülaltoodud võrrandi kohaselt eraldunud ammoniaak lendub ja lahustub vees, millega on niisutatud indikaatorpaber. Lahustunud ammoniaak reageerib vees esinevate vesinikioonidega võrrandi



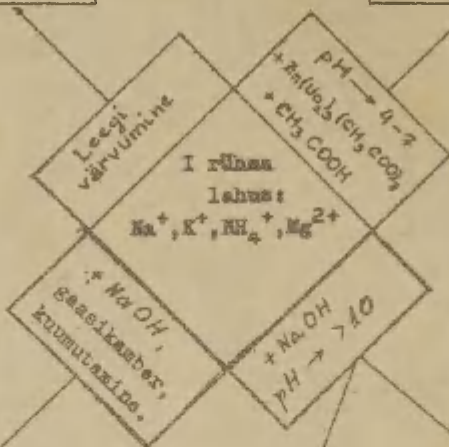
järgi. Selle tulemusena väheneb vesinikioonide kontsentratsioon vees järsult ning lahus omandab aluselise reaktsiooni. Aluselises keskkonnas läheb aga indikaator fenoolftaleiin punase värvusega anioonsesse vormi, mille tagajärjel seni valge värvusega indikaatorpaber värvub punaseks, mis tões-

tabki NH_4^+ -ioonide olemasolu.

Usaldatavate tulemuste saamiseks võib klaasplaadiga kaetud tiiglit soojendada ainult vesivannil. Asbestvõrgul põleti kohal soojendades hakkab tiigli põhjas olev leeliselise lahuse kiiresti keema ja indikaatorpaber värvub punaseks keeva leeliselise lahuse pritsmete mõjul.

Erekollane: Na^+
 Kahvatulilla: K^+

Ronekaskollased
 kristallid:
 $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{OH}_3\text{COO})_9$



NH_3 lõhn
Indikaatorpaberil
 punane värv

Lahus:
 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$
 Kolloid

Valge
 süttjas
 sade:
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Lahus:
 Na^+, K^+
 $\text{pH} \rightarrow 4-6$
 + $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

NH_4^+ -soolade
 lagundamine
 + H_2O

+Magne-
 sool

+Magne-
 sool

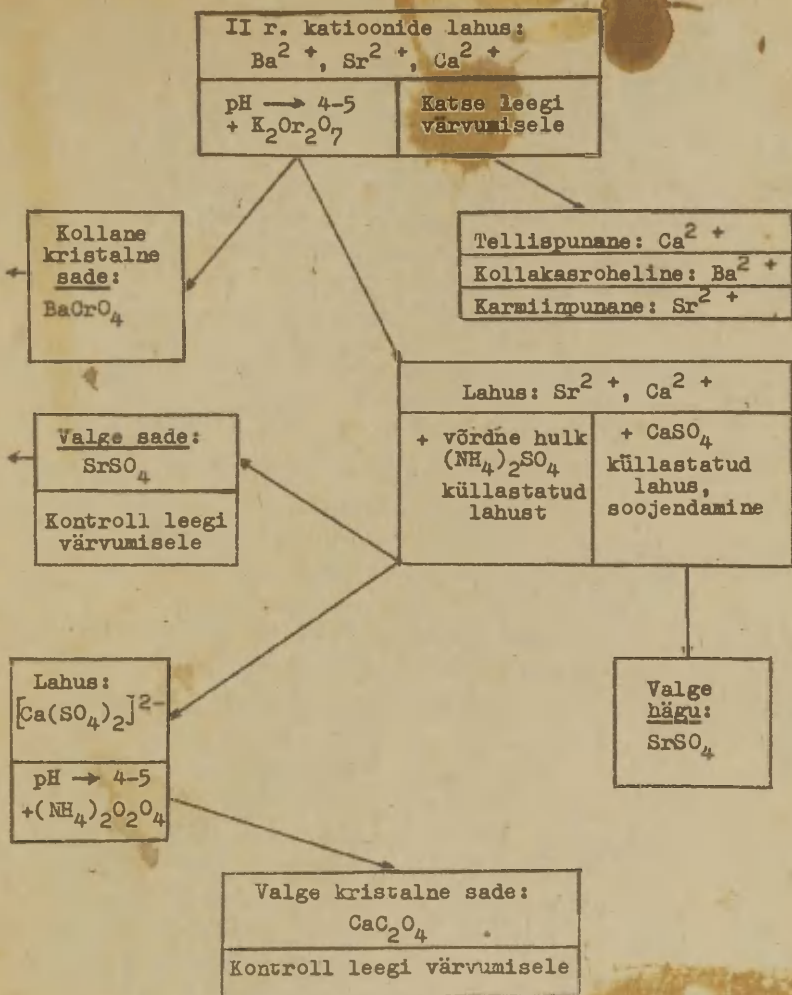
+ NH_4Cl
 ($\text{pH} \rightarrow 9,3$)
 + Na_2HPO_4

Kollane kristalne sade:
 $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

Sinine
 värvus:
 Mg^{2+}

Valge
 kristalne
 sade:
 MgNH_4PO_4

I rühma kationide segu analüüsi skeem.



II rühma katioonide segu analüüsi skeem.

REAKTSIOONID III RÜHMA KATIOONIDE SEGU OSITIALALÜÜ-
SIKS JA NENDE TEOSTAMISE TINGIMUSED

~~+ Fe²⁺~~

Fe²⁺ töestatakse heksatsüanoferraat(III)-ioonide abil happelisest lahust (1 < pH < 6):
Tumesinise sademe teke töestab Fe²⁺ olemasolu:
 $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$
Reaktsiooni võib teostada ka filterpaberil.

~~+ Fe³⁺~~
veel

Fe³⁺ töestatakse heksatsüanoferraat(II)-ioonide abil nõrgalt happelises lahuses (1 < pH < 3). Tu-
mesinise sademe teke töestab Fe³⁺ olemasolu:
 $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$

Reaktsioon on väga kõrge tundlikkusega ja juba reaktiivide lahustes leiduvad raua jälghulgad põhjustavad helesinise värvuse teket, mida aga ei saa arvestada.

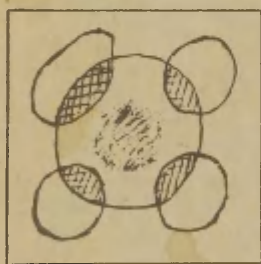
Analüüsi käigus Fe³⁺ töestatakse Al³⁺ töestamise käigus (vt. Al³⁺ töestamine).

~~Al³⁺~~

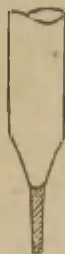
Al³⁺ töestatakse aluselises keskkonnas tekkiva alumiinium-alisariinkompleksühendi punase värvuse järgi. Reaktsioon viiakse läbi filterpaberil.

Al³⁺ töestamist segavate ionide mõju kõrvaldamiseks kantakse filterpaberile algul heksatsüanoferraat(II) lahust niipalju, et paberil tekiks umbes 0,5-0,7 cm diameetriga märg ringikujuline laik. Seejärel kantakse tilgapipeti kapillaarotsast selle märja laigu keskele natuke nõrgalthappelist (2 < pH < 4) uuritavat lahust. Uuritavat lahust lastakse tilgapipeti kapillaarotsast senikaua paberisse imbuda, kuni märja laigu diameeter suureneb umbes 1,0-1,2 cm-ni. Kui seejuures märja laigu keskpirkond värvub siniseks, siis see töestab ühtlasi ka Fe³⁺-ioonide olemasolu.

Järgnevalt kantakse tilgapipeti kapillaarot-
 sa abil märja laigu keskele natuke destilleeritud
 vett selleks, et Al^{3+} -ioone laigu keskosast laigu
 äärtele pesta. Seejuures ei tohi aga märja laigu
 välisserv ulatuda filterpaberi tüki äärteni. See-
 järel hoitakse filterpaberi tükil olevat märga
 laiku paberile kantud lahuse leelistamiseks 10-20
 sekundi vältel kontsentreeritud ammoniaagilahuse-
 ga täidetud pudeli kohal ammoniaagi aurudes. Siis
 kantakse märja laigu välisserva lähedusse filter-
 paberile tilgapipeti abil alisariinilahuse lai-
 gud selliselt, et viimased osaliselt kattuksid
 esialgse märja laigu välisservadega, ja filter-
 paberi tükki hoitakse uuesti ammoniaagi aurudes
 seni, kuni alisariinilahuse laigud värvuvad si-
 nakasvioletseks. Kui uuritav lahus sisaldab Al^{3+} -
 ioone, siis omandavad esialgse laigu ning alisa-
 riinilahuse laikude kattumispiirkonnad puhta ali-
 sariini sinakasvioletsest värvusest järsult eri-
 neva erepunase alumiinium-alisariinkompleksühendi
 värvuse, mis tõestabki Al^{3+} -ioonide olemasolu (vi-
 ratatud alad joonisel a).



a



b



c

Ülalkirjeldatud tõestusreaktsiooni ja ka teiste filterpaberil teostatavate tõestusreaktsioonide läbiviimisel on oluline, et filterpaberile kandmiseks võetaks tilgapipetti nii vähe lahust, et see täidaks ainult pipeti kapillaarosa, mis seejärel surutakse vastu paberi pinda. Samuti ei tohi tilgapipeti otsas olla rippuvat lahustilka (vt. joonis b ja c). Selle nõude mittetäitmisel satub paberile liiga palju lahust ning filterpaberi tükk märgub üleni. See aga muudab reaktsiooni teostamise võimatuks.

Cr^{3+} -ioonide tõestamiseks lisatakse katseklaasis olevale 4 - 5 tilgale uuritavale lahusele 2 - 3 tilka H_2O_2 lahust ning võrdne ruumala 6 N NaOH lahust, segatakse ja soojendatakse vesivannil 1 - 2 minuti vältel. NaOH lisamisel tekkivale saacemele ei pöörata tähelepanu. Toimub reaktsioon:

$$2 Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4NaOH \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + 8H_2O.$$

Seejärel eraldatakse sade tsentrifuugimise teel ja visatakse ära. Sademest eraldatud lahus on suuremate kroomisisalduste puhul kromaatioonidele iseloomuliku kollase värvusega. Lahus hapestatakse 6 N HNO_3 abil (kontroll indikaatorpaberiga!) ja jahutatakse külma veega. Seejärel lisatakse jahutatud lahusele 4 - 5 tilka di-etüüleetri või amüülalkoholi ning mõni tilk H_2O_2 lahust ja loksutatakse. Cr^{3+} -ioonide olemasolu korral tekivad tumesinise värvusega ebapüsivad peroksükroomhappe anioonid. Peroksükroomhappe ebapüsivuse tõttu kaob sinine värvus vesilahuses kiiresti. Orgaanilistes lahustites on need ühendid lahustuvad ning püsivad. Seetõttu värvub eetri- või amüülalkoholi kiht loksutamisel püsivamalt siniseks.

Juhul kui kroomi sisaldus uuritavas lahuses on suhteliselt suur ja oksüdeerimisel leeliseli-

ses keskkonnas jäi alles H_2O_2 tunduv ülejääk, võib sinine peroksükroomhappe värvus tekkida juba leeliselise lahuse hapestamisel HNO_3 abil. Sellisel juhul ei ole orgaanilise solvendi ja H_2O_2 edasine lisamine enam vajalik.

Zn^{2+}

Zn^{2+} -ioonide tõestamiseks viiakse katseklaasi võetud 4-5 tilga uuritava lahuse pH väärtus naatriumformiaadi või sipelgahappe abil väärtuseks 2, veel lisatakse 1 - 2 tilka formiaatpuhverlahust pH väärtusega 2 ja küllastatakse seejärel vesiniksulfiidiga. Zn^{2+} -ioonide olemasoli korral tekib valge tsinksulfiidi sade.

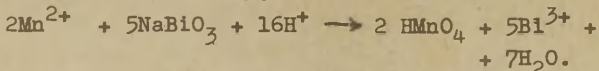
Oksüdeerijate juuresolekul võib aga vesiniksulfiidi läbijuhtimisel tekkida ka peaaegu valge elementse väävli sade. Et kindlaks teha, kas tegemist on tsinksulfiidi või väävli sademega, lisatakse lahusele pärast H_2S läbijuhtimist mõni tilk 6 N HCl lahust. Kui selle toimele sade lahustub, siis oli tegemist ZnS sademega ning Zn^{2+} -ioonide olemasolu on tõestatud.

Mn^{2+}

Mn^{2+} -ioonide tõestamiseks oksüdeeritakse Mn^{2+} -ioonid MnO_4^- -ioonideks, millistel on iseloomulik roosa või punakaslilla värvus.

Tõestusreaktsiooni läbiviimiseks valmistatakse kõigepealt oksüdeeriv segu. Selleks võetakse katseklaasi natuke tahket naatriumbismutaati $NaBiO_3$ ja lisatakse 5 - 6 tilka 2 N HNO_3 lahust ning segatakse. Nii saadud segule lisatakse 1 - 2 tilka uuritavat lahust, loksutatakse ja soojendatakse vesivannil 1 - 2 minuti vältel. Saadud lahuse roosa kuni lillakaspunane värvus tõestab Mn^{2+} -ioonide olemasolu. Sageli segavad lahuses hõljuvad $NaBiO_3$ osakesed lahuse värvuse kindlaks tegemist. Sellisel juhul tuleb lahust enne selle värvuse vaatlemist tsentrifuugida. Mn^{2+} -ioonide

oksideerumine toimub järgmise summaarse reaktsiooni võrrandi alusel:

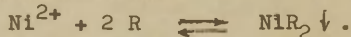


Ni^{2+}

Ni^{2+} -ioonid tõestatakse Ni^{2+} -dimetüülglüoksiimi (Tšugajevi reaktiiv) sisekompleksiühendi punase sademe tekke reaktsiooni alusel. Kuna dimetüülglüoksiim reageerib Ni^{2+} -ioonidega ainult neutraalses või nõrgalt aluselises keskkonnas ($5 < \text{pH} \leq 8$), mille puhul Fe^{3+} -ioonid sadenevad punakaspruuni hüdroksiidina, siis $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sadenemise vältimiseks on vaja Fe^{3+} -ioonid eelnevalt maskeerida fluoriidioonide abil (Fe^{3+} -ioonide juuresoleku korral): $\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}_6]^{3-}$.

Ni^{2+} -ioonide tõestamiseks võetakse 2 - 3 tilka happelist uuritavat lahust, lisatakse samasugune kogus NaF lahust ning seejärel 2 - 3 tilka dimetüülglüoksiimi lahust. Pärast seda viiakse lahuse pH väärtus 2 N ammoniaagilahuse abil väärtusele 7 - 9. Punase sademe teke tõestab Ni^{2+} -ioonide olemasolu.

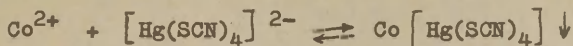
Reaktsiooni võib läbi viia ka filterpaberil. Seejuures kantakse filterpaberile algul NaF lahuse laik, selle keskele uuritav lahus ja siis dimetüülglüoksiimi lahus. Pärast seda hoitakse filterpaberi tükki leelistamiseks ammoniaagi aurudes. Punase laigu teke tõestab Ni^{2+} -ioonide olemasolu. Toimub reaktsioon:



Co^{2+}

Co^{2+} -ioonide tõestamiseks lisatakse mõnele tilgale nõrgalt happelisele uuritavale lahusele ($2 \leq \text{pH} \leq 5$) mõned tilgad ammoniumtetratodaanomercuriaadi $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ lahust ja, juhul kui lahuses on eelnevalt tõestatud Zn^{2+} -ioonide puudumine, 1 tilk Zn^{2+} lahust sademe tekke kii-

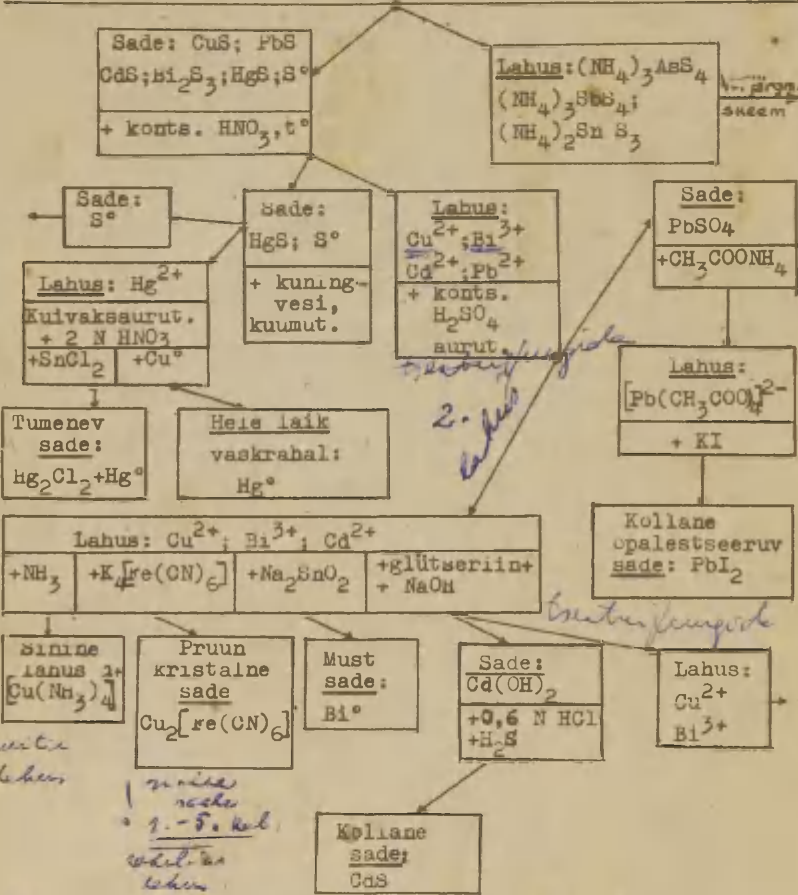
rendamiseks. Sinise sademe teke reaktsioonivõrrandi



|| järgi tõestab Co^{2+} -ioonide olemasolu. Juhul kui uuritav lahus sisaldab Fe^{3+} -ioone, siis need maskeeritakse eelnevalt NaF lahuse lisamisega. Vastasel korral võib sadeneda lillakassinine Fe^{3+} - ja Zn^{2+} -ioonide segakomplekssool tetraarodaanomerkuriaatioonidega.

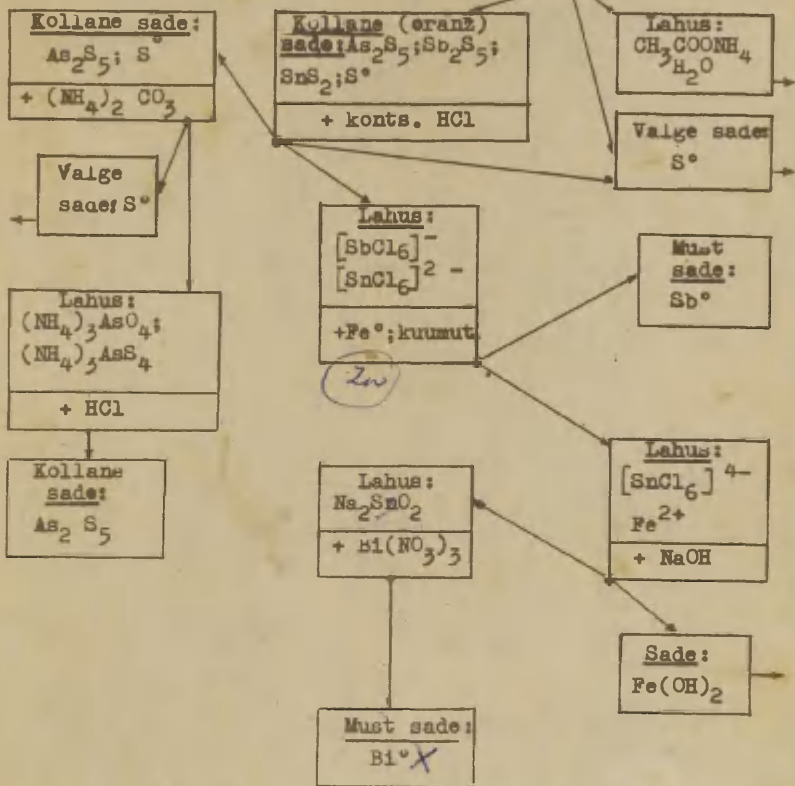
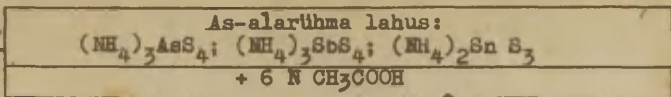
Co^{2+} -ioonide tõestamist kirjeldatud reaktsiooni abil on otstarbekas teostada mikrokristalloskoopilisel meetodil. Selleks asetatakse klaasplaadile tilk uuritavat lahust ja selle kõrvale tilk reaktiivi lahust. Lahuste tilgad ühendatakse üksteisega peene klaaskapillaari abil nii, et kõrvuti asuvate tilkade vahel tekib kitsas ühenduskanal. Läbi mikroskoobi vaadates näeme siniste nõeljate kristallikimpude tekkimist lahusetilkades.

IV r. sulfiidide sade
 As_2S_3 ; Sb_2S_3 ; SnS ; Bi_2S_3 ; PbS ; CuS ; HgS ; CdS
 + $(NH_4)_2 S_x$, soojendamise (korduvalt)



IV rühma katioonide jaotamine alarühmadeks ja Cu-ala-
 rühma analüüsi skeem.

Vt. eelm.
skeem



IV rühma katioonide As-alarühma analüüsi skeem.

V r. kloriidide sade:
 AgCl ; PbCl_2 ; Hg_2Cl_2
 (SbOCl ; BiOCl ;
 II r. sulfaadid^{*})
 + H_2O , kuumutamine.

Lahus:
 Pb^{2+}
 + KI

Kollane opalestseeruv
 sade: PbI_2

Sade: AgCl ; Hg_2Cl_2 ; PbCl_2
 (SbOCl ; BiOCl ;
 II r. sulfaadid)
 Korduv pesemine
 sooja veega

Pesuvesi:
 Pb^{2+}

Sade: AgCl ; Hg_2Cl_2
 (SbOCl ; BiOCl ;
 II r. sulfaadid)
 + NH_3

must valge
 Must või hall sade:
 $[\text{ClHgNH}_2]$; Hg°
 (SbOCl ; BiOCl ; II r. sulfaadid)
 + konts. HCl

Lahus:
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
 + HNO_3 + KI

Valge
 sade:
 AgCl

Kollane
 sade:
 AgI

Lahus: 3^-
 $[\text{SbCl}_6]^{3-}$
 $[\text{BiCl}_6]^{3-}$

Lisada
 4.-l.r.
 lahusele

Must
 sade:
 $[\text{ClHgNH}_2]$;
 Hg

Hall
 sade:
 $[\text{ClHgNH}_2]$;
 Hg ; MeSO_4

* Kui happeline alglahus on sademega.
 ** Kui sade jääb halliks või valgeks.

V rühma katioonide segu analüüsi skeem.

HÜDROKSIIDIDE VÄRVUSED JA SADENEMISE TINGIMUSED

$$([M^{n+}] = 10^{-2} M)$$

<u>Hüdroksiid</u>	<u>Värvus</u>	<u>Sademe tekke pH</u>
$Fe(OH)_3$	Punakaspruun	>2,5
$Fe(OH)_2$	Määrduanudvalge, kiiresti pruuniks värvuv	>7,5
$Al(OH)_3$	Valge	>4 < 11
$Cr(OH)_3$	Määrduanudroheline	5
$Zn(OH)_2$	Valge	>6 < 11
$Co(OH)_2$	Roosa	>8
$Ni(OH)_2$	Roheline	>8
$Mn(OH)_2$	Roosakasvalge, kiirelt pruunistuv	>9
$Mg(OH)_2$	Valge	>10,4
$Sn(OH)_4$	Valge	>0,5
$Sn(OH)_2$	Valge	>2,1 < 13,5
$Cu(OH)_2$	Sinine	>6,0

EELKATSED I - V RÜHMA KATIOONIDE SEGU ANALÜÜSIL

- 1. Ammooniumioonide tõestamine gaasikambrimeetodil.
- ? 2. Raud(II)- ja raud(III)ioonide tõestamine vastavalt
 $K_3 [Fe(CN)_6]$ või $K_4 [Fe(CN)_6]$ abil.
- Ar; 1/2*
side on 3. Leegi värvumine.
4. 2 N HCl toime: sademe puudumine tõestab Ag^+ ja Hg_2^{2+} puudumise.
- 5. 2 N H_2SO_4 toime: sademe puudumine tõestab Ba^{2+} , Sr^{2+} puudumise. { Kui 2 N H_2SO_4 -ga hapestatud lahuse seisamisel või kokkuaurutamisel ei teki nõeljaid kristalle, puudub ka Ca^{2+} . ?

6. NH_4OH kontsentreeritud lahuse ülehulga toime: sademe puudumisel on tõestatud Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Bi^{3+} , $\text{Sb}^{3+/5+}$, Pb^{2+} puudumine. Kui tekib valge sade, puudub Fe^{3+} , valge sademe pruunistumine seistes viitab Fe^{2+} ja Mn^{2+} olemasolule. Mustaks muutuv sade viitab Hg_2^{2+} olemasolule. Sademe kohal oleva lahuse sinine värvus viitab Cu^{2+} , Ni^{2+} olemasolule, roheline värvus Cr^{3+} , Cu^{2+} olemasolule.

7. Punktis 6 saadud lahuse neutraliseerimine HCl -ga kuni pH väärtuseni 6 - 7: sademe puudumine tõestab Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} puudumise.

Kui tekib valge sade, on tõestatud Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} puudumine.

sinakas + roheline sade viitab Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{3+} olemasolule.

8. Punktis 6 saadud lahuse töötlemisel Na_2HPO_4 või NaH_2PO_4 lahusega sademe mittetekkimine tõestab Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} puudumise.

9. Kui punktis 8 saadakse sade ja see lahustub hapestamisel CH_3COOH abil, on tõestatud Fe^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} puudumine.

10. Kontsentreeritud NaOH ülehulga toime: kui sadet ei teki, on tõestatud Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , $\text{Fe}^{3+/2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} puudumine.

Sademe värvus võimaldab teha samu järeldusi nagu punktis 6. Lisaks sellele viitab sademe mustjaspruun värvus Hg_2^{2+} või Ag^+ -le, oranzkollane värvus Hg^{2+} -le, seismisel pruuniks muutuv sinine värvus Cu^{2+} -le.

11. Punktis 10 saadud lahuse neutraliseerimisel HCl abil pH väärtuseni 6-7 sademe puudumine tõestab Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , $\text{Sn}^{2+/4+}$ puudumise.

12. Lahuse kuumutamine kontsentreeritud HNO_3 juuresolekul: sademe teke viitab $\text{Sn}^{2+/4+}$, $\text{Sb}^{3+/5+}$ olemasolule.

Ülalkirjeldatud eelkatsete põhjal saadavad andmed võimaldavad oluliselt lühendada järgneva katioonide süstemaatiliseks analüüsiks vajalikku aega.

**KELVAATLUSED JA -KATSED TAHKE AINE ANALÜÜSIL
NING NENDEST TEHTAVAD JÄRELDUSED**

1. Aine värvus

- a) Valge - puuduvad Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} ,
 Cu^{2+} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$,
 CrO_4^{2-} , MnO_4^- .
- b) Sinine - Cu^{2+} tõenäoline olemasolu.
- c) Roheline, rohekassinine - Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} võimalik olemasolu.
- d) Roosa - Mn^{2+} tõenäoline olemasolu.
- e) Kollakas, kollane - Fe^{3+} , Mn^{2+} , J^- , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;
kollakaspruun, oranž - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.
- f) Must, hall - $\text{Mn}^{2+/4+}$.
- g) Lilla - MnO_4^- . h) Roosakaspunane - Co^{2+}

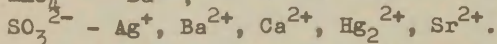
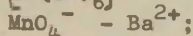
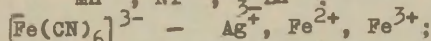
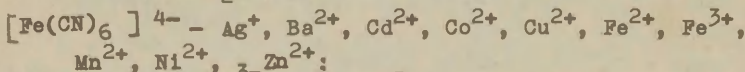
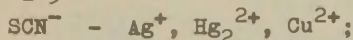
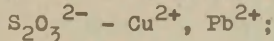
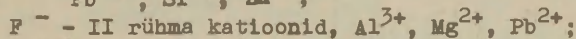
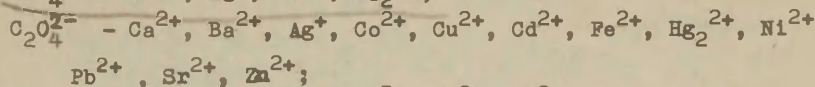
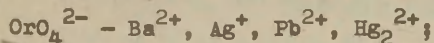
2. Leegi värvumine

- a) Ere kollane - Na^+ .
- b) Kahvatulilla - K^+ .
- c) Tellispunane - Ca^{2+} .
- d) Kollakasroheline - Ba^{2+} .
- e) Erkheline - Cu^{2+} .
- f) Karminpunane - Sr^{2+} .
- g) Erksinine - $\text{Sn}^{2+/4+}$.

3. Lahustuvus

- I. Kui uuritav aine lahustub vees, siis on otstarbekas analüüsi alustada anioonide tõestamisest. Teada olev aine anioonide koostis võimaldab teha ulatuslikke järeldusi vees lahustuva aine võimaliku katioonide koostise kohta:
- a) CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} olemasolu korral on välistatud II, III, IV ja V rühma katioonide esinemine;
- b) SO_4^{2-} olemasolu välistab II rühma katioonide esinemise, aga suurel määral ka Pb^{2+} , Ag^+ ja Hg_2^{2+} esinemise;
- c) halogeniidioonide olemasolu välistab V rühma katioonide esinemise;

d) samaaegselt ei saa vees lahustuvast uuritavas aines esineda ka:



II. Kui uuritav aine lahustub lahjendatud HCl toimel, siis on välistatud V rühma katioonide olemasolu.

III. Kui uuritav aine lahustub lahjendatud H_2SO_4 toimel, siis on välistatud II rühma katioonide, samuti Pb^{2+} ja Hg_2^{2+} olemasolu.

Tabel 2

Anioonide jagunemine rühmadeks redoksreaktsioonide alusel

Üldised omadused	Alarühm	Määramismeetod	Rühma kuuluvad anioonid
Oksüdeerijad	A	7 < pH < 9 +KI + benseen: roosa värvus benseenis	IO_4^- , ClO^- , $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $S_2O_8^{2-}$
	B	+ 2 NH ₂ SO ₄ + KI + benseen: roosa värvus benseenis	CrO_4^{2-} , NO_2^- , MnO_4^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO_3^- , NO_3^- , $(NO_3^-, ClO_4^-, S_2O_8^{2-})$, AsO_4^{3-} , MoO_4^{2-}
Redutseerijad	A	I ₂ +itärklis: sinise värvuse kadumine 6 < pH < 8	S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , CN^- , HPO_4^{2-} , $(H_2PO_4^-)$
	B	6 < pH < 8 + KMnO ₄ : roosa värvus asendub rohelise või pruuniga	I^- , SO_3^{2-} , CN^- , $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}
	C	+2 N H ₂ SO ₄ + KMnO ₄ : roosa värvuse valastumine (külmalt)	NO_2^- , Br^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, SCN^-
	D	Sama, kuid alles kuumutamisel	$C_2O_4^{2-}$, Cl^- , $HCOO^-$, $P_2O_6^{4-}$, tartraat ²⁻ , tsitraat ³⁻
Indiferentsed		Ühine reaktsioon puudub	SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, PO_3^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , WO_4^{2-} , TaO_3^- , NbO_3^- , BO_2^- (B ₄ O ₇ ²⁻)

■ Pärasat lahuse kuumutamist.
 ■■ Puhtana ei reageeri. I tekib ainult lagunemisproduktide toimeel.
 ■■■■ Ainult happelises keskkonnas.

Tabel 3

Anioonide jagunemine rühmadeks eadestueraktsioonide alusel

Rühm	Ühine sadestus-reaktiiv	Sadestumise tingimused	Rühma kuuluvad anioonid
I-a	BaCl ₂	6 N HCl (HNO ₃)	SO ₄ ²⁻
I-b	"	CH ₃ COOH keskkond (3 < pH < 5)	C ₂ O ₄ ²⁻ , F ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , P ₂ O ₇ ⁴⁻ , P ₂ O ₆ ⁴⁻ , IO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻
I-c	"	Nõrgalt ammoniakaalne keskkond (7 < pH < 9)	CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , PO ₃ ⁻ , HPO ₃ ²⁻ , AsO ₄ ³⁻ , MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , tartraat 2- (HCOO ⁻) [■]
I-d ^{██}	"	NaOH, pH ≈ 10 Külm lahus. Sade ei teki kohe	SiO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , AsO ₃ ³⁻ , tsitraat 3- BO ₂ ⁻ (B ₄ O ₇ ²⁻)
II-a ^{███}	AgHO ₂	pH 7 - 9	S ²⁻ , NO ₂ ⁻ , (HCOO ⁻ , CH ₃ COO ⁻) [■] H ₂ PO ₂ ⁻
II-b	"	HNO ₃	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , [Fe(CN) ₆] ³⁻ , CN ⁻
III	Konts. H ₂ SO ₄	Kuivaks aurutamine, kuivjäägi töötlemine veega	TaO ₃ ⁻ , NbO ₃ ⁻ , SiO ₃ ²⁻ ; WO ₄ ²⁻ (MoO ₄ ²⁻) ^{████}
IV	Puudub	-	NO ₃ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , HCOO ⁻ , ClO ⁻ , ClO ₂ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻ , BrO ₃ ⁻

■ Sade tekib ainult kontsentreeritud lahuses.

██ Rühma I-c esinemise korral sadeneb sellega koos.

███ Sadestatakse pärast rühma I-cd eraldamist. Vastasel korral sadenevad ka CO₃²⁻, SO₃²⁻, BO₂⁻, HPO₃²⁻, PO₃⁻, P₂O₇⁴⁻, IO₃⁻, P₂O₆⁴⁻, C₂O₄²⁻, S₂O₃²⁻, PO₄³⁻, AsO₄³⁻, CrO₄²⁻, AsO₃³⁻, H₂PO₂⁻, IO₄⁻, tsitraat 3-, tsitraat 2-.

████ Sadeneb ainult koos teiste samasse gruppi kuuluvate anioonidega.

EELKATSED JA -VAATLUSED ANIOONIDE ANALÜÜSIL
NING NENDEST TEHTAVAD JÄRELDUSED

1. Värvus

- a) Värvusetu: puuduvad $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, MnO_4^- ; CrO_4^{2-} , VO_3^- võivad esineda väga väikestes kontsentratsioonides.
- b) Kollane: Võimalik CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, VO_3^- esinemine. Kui lahuse loksutamisel benseeniga benseenikiht värvub roosaks, siis esineb I^- ning tõenäoselt oksüdeerijad.
- c) Roosa kuni punakaslilla: MnO_4^- esinemine.

2. Lahuse pH väärtus ja lõhn

- a) Vesiniksulfiidi lõhn: S^{2-} esinemine.
- b) pH 4, lõhn puudub: ei esine S^{2-} , NO_2^- , ClO^- .
- c) pH 4, vääveldioksiidi lõhn: esineb SO_3^{2-} või $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
- d) pH 4, terav kloori lõhna meenutav lõhn: esineb NO_2^- või ClO^- .
- e) pH 4, äädikalõhn: esineb CH_3COO^- .
- f) pH 4, teravhapu lõhn: esineb HCOO^- .

3. Lahuse hapestamine (leeliselise lahuse puhul) H_2SO_4 abil

- a) Eralduvad gaasimullid, lõhn puudub: CO_3^{2-} .
- b) Gaasimullikesi ei eraldu (eraldub), kuid on tunda iseloomulikku lõhna: järeldused vt. punkt 2.
- c) Tekib sültjas sade: SiO_3^{2-} , WO_4^{2-} , NbO_3^- , TaO_3^- .
- d) Lahus värvub kollaseks (pruuniks musta sademega). Benseeni lisamisel ja loksutamisel benseenikiht värvub roosakast kuni lillakaspunaseni: esineb I^- koos oksüdeerivate anioonidega (vt. tabel 3, oksüdeerijad B).
- e) Seismisel (soojendamisel) tekib kollakasvalge hägu, on tunda SO_2 lõhna: esineb $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

4. Sadestusrühmade esinemine (vt. tabel 2)

5. Oksüdeerijate või redutseerijate kindlaksmääramine (vt. tabel 3)

6. Proov gaaside eraldumisele

Mõni cm^3 uuritavat lahust aurutatakse portselantiiglis (asbestvõrgul portselantiiglis) kuivaks, hoidudes kuivjäägi edasisest kuumutamisest. Osa kuivjäägist viiakse tiiglist klaasplaadile ja töödeldakse ettevaatlikult 1 - 2 tilga 2 N H_2SO_4 -ga.

- a) Eraldub punakaspruun kloori lõhnaga gaas: esineb NO_2^- või I^- koos oksüdeerijatega. Viimasel juhul korratatakse katset lahuse aurustusjäädiga, mis saadakse pärast I^- eelnevat sadestamist AgNO_3 abil HNO_3 keskkonnas.
- b) Eraldub rohekaskollane kloori lõhnaga gaas: esineb ClO^- .
- c) Eraldub vääveldioksiidi lõhnaga gaas: esinevad SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
- d) Eraldub lõhnata gaas: esineb CO_3^{2-} .
- e) Ei eraldu gaasimullikesi, kuid on tunda äädika lõhna: esineb CH_3COO^- .
- f) Sama, kuid on tunda teravalt haput lõhna: esinevad HCOO^- või halogeniidioonid.

7. Söestamisproov

Uuritava lahuse kuivaks aurutamisel (punkt 6) tiigilisse jäänud kuivjäägi osa kuumutatakse põleti kohal. Kuivjäägi tumenemine viitab tsitraat-, tartraat-, oksalaat- või atsetaatioonide esinemisele. Kuivjäägi praksumine viitab ClO_4^- -ioonide esinemisele.

Märkus. Tahke aine analüüsil teostatakse eelkatsed 6 ja 9 tahke aine väikeste osadega.

ANIOONIDE SEGU KVALITATIIVNE ANALÜÜS

Anioonide segu kvalitatiivse analüüsi juurde asudes on otstarbekas praktilise töö päevikusse välja kirjutada algul kõikide võimalike anioonide valemid. Tahke aine analüüsi puhul võimaldab juba aine lahustuvus ja värvus peaaegu alati järeldada mõningate anioonide puudumist, millised siis nimekirjast maha kriipsutatakse.

Eespool kirjeldatud eelkatsete läbiviimine omakorda võimaldab maha kriipsutada tavaliselt suurema osa nimekirjas esinevatest anioonidest, samal ajal aga ka ühiselt töestada mitmete anioonide esinemise (näit. SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- , MnO_4^- jt.) uuritavas lahuses.

Pärast eelkatsete sooritamist kahtluse alla jääva suhteliselt väikese arvu anioonide töestamine on tavaliselt teostatav ositlanalüüsi meetodil, kuigi mõnede anioonide kombinatsioonide puhul võib esineda ka vajadus mitmetapiliseks süstemaatiliseks töestuskäiguks.

Allpool on toodud anioonide kõige iseloomulikumad töestusreaktsioonid, mis on kasutatavad nende töestamisel.

1. Sulfaatioon SO_4^{2-}

Uuritav lahus hapestatakse võrdse hulga kontsentreeritud HCl abil. Kui tekib sade, siis see eraldatakse. Happelisele lahusele lisatakse BaCl_2 lahust. Valge kristalline sademe teke töestab SO_4^{2-} olemasolu.

2. Oksalaatioon $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

a) Etaanhappelises lahuses ($3 < \text{pH} < 5$) moodustab CaCl_2 -ga valge kristalline sademe, mis lahustub 2 N H_2SO_4 -s. Lahus valastab KMnO_4 alles kuumutamisel.

b) Mustjaspruun $\text{MnO}(\text{OH})_2$ sade lahustub H_2SO_4 abil hapestatud lahuse lisamisel punase Mn(IV)-oksalaatkompleksiühendi tekkega. Töestamist ei sega tartraat-; tsitraatning formiaationid.

3. Fluoriidioon F^-

Kuumast etaanhappelisest lahusest ($3 < \text{pH} < 5$) sadeneb MgCl_2 toimel valge MgF_2 -na (koos metafosfaatioonide PO_3^- -ga). Sade lahustub 6 N HNO_3 toimel. Saadud lahuse tilgad valastavad lämmastikhappelise $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ punase lahuse.

4. Kromaatioonid CrO_4^{2-}

- Sadenevad etaanhappelisest lahusest ($3 < \text{pH} < 5$) kollase kristalse BaCrO_4 -na.
- Uuritava lahuse hapestamisel HNO_3 -ga ja järgneval H_2O_2 lisamisel tekib sinine peroüksükromaatioonide ebapüsiv värvus (vt. Cr^{3+} tõestamine).

5. Pürofosfaatioonid $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

Kuumas etaanhappelises lahuses ($3 < \text{pH} < 5$) sadeneb CdCl_2 toimel valge kristalse sademena (koos $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ga). Sade lahustatakse 2 N HNO_3 abil ja lahusele lisatakse $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ lahuse võrdne hulk ning kuumutatakse 4 - 5 minuti vältel. Kollase kristalse sademe teke tõestab $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ olemasolu. Lahuse sinine või roheline värvus viitab $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ olemasolule (redutseerija). Sellisel juhul kuumutatakse lahust eelnevalt KMnO_4 lahja lahusega kuni selle värvus jääb püsima.

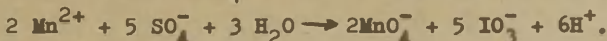
6. Difosfit(pürofosfit)ioon $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$

- Sadeneb etaanhappelisest lahusest ($3 < \text{pH} < 5$) valge kristalse $\text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_6$ -na. Sade lahustatakse 2 N HNO_3 abil, lisatakse AgNO_3 ja CH_3COONa lahust. Tekib valge sade, mis soojendamisel pruunistub.
- 1 - 2 tilgale uuritavale lahusele lisatakse sama palju 2 N H_2SO_4 lahust ja 1 tilk lahjat KMnO_4 lahust ja kuumutatakse. KMnO_4 värvuse valastumine viitab $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$ -ioonide olemasolule. Segavad $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , HCOO^- , tartraat- ja tsitraatioonid.

7. Perjodaatioon IO_4^-

- Uuritav lahust hapestatakse 2 N H_2SO_4 -ga ning lisatakse 1 tilk MnSO_4 lahust. Soojendatakse. MnO_4^- roosa

värvus tõestab IO_4^- olemasolu:



Sama reaktsiooni annavad ka persulfaatioonid $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, mis aga ei sadene Ba-soolana.

- b) Kuumale uuritavale lahusele lisatakse KMO_3 küllastatud lahust. Valge kristalse sademe teke tõestab IO_4^- olemasolu. Sama reaktsiooni annavad perkloraatioonid ja tartraatioonid.
- c) Neutraalsele või nõrgalt aluselisele lahusele ($6 < \text{pH} < 8$) lisatakse benseeni ja KI ning loksutatakse. Joodi värvus benseenikihis tõestab IO_4^- olemasolu. Sama reaktsiooni annavad ka hüpokloritioonid ClO^- ning $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ja $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.
- d) Külmale uuritavale lahusele lisatakse võrdne hulk HH_4NO_3 küllastatud lahust. Sadenevad IO_4^- , VO_3^- ja osaliselt IO_3^- . Sade eraldatakse ja kuivatatakse. Kuiva sademe raksumine tugeval hõõrumisel tõestab IO_4^- olemasolu.

8. Jodaatioon IO_3^-

- a) Uuritava lahuse pH väärtus viiakse vahemikku 4 - 5 ja lisatakse KI lahust. Joodi eraldumine tõestab IO_3^- -ioonide olemasolu. Mitmed oksüdeerivate omadustega anioonid segavad, kuid need ei kuulu BaCl_2 rühma. Ei sega IO_4^- .
- b) Lahus hapestatakse ja lisatakse mõni kristall tahket Na_2SO_3 , benseeni ning loksutatakse. Benseenikihi roosaks värvumine tõestab IO_3^- esinemise, segab IO_4^- .

× 9. Karbonaatioon CO_3^{2-}

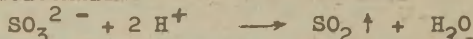
Tahke aine või uuritava lahuse kuivjäägi väikesele hulgale tilgaplaadil lisatakse 1 - 2 tilka 2 N H_2SO_4 lahust. Lõhnatu gaasi eraldumine tõestab karbonaatioonide olemasolu.

SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- - ja S^{2-} -ioonide juuresolekul töödeldakse uuritavat lahust (või tahket ainet) eelnevalt soojendades H_2O_2 lahusega või lahja KMnO_4

lahusega, kuni viimane enam ei valasta. ClO^- , halogeniid-ioonide, ClO_3^- , IO_3^- , BrO_3^- -ioonide juuresolekul töödeldakse lahust eelnevalt metalse tsingiga, viimase ülejääk eemaldatakse, lahusele (pH = 8 - 9) lisatakse BaCl_2 , sade eraldatakse, pestakse, viiakse tilgaplaadile, aurutatakse ettevaatlikult kuivaks ja kuivjäädile lisatakse 2 N H_2SO_4 .

10. Sulfitioonid SO_3^{2-}

a) 2 N H_2SO_4 lahuse lisamisel tahkele ainele (aurustusjäädile) tilgaplaadil eralduvad gaasimullikesed, millel on iseloomulik vääveldioksiidi lõhn.

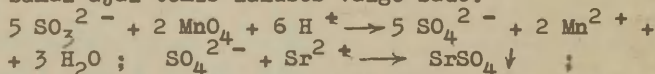


Sama reaktsioon on iseloomulik ka $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioonidele.

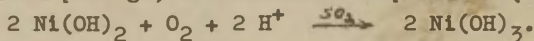
b) Tiosulfaatioonide juuresolekul lisatakse nõrgalt aluselisele uuritavale lahusele ($8 < \text{pH} < 9$) mõni tilk $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ või SrCl_2 lahust. Tekkinud sade eraldatakse ja pestakse hoolikalt. Pestud sade lahustatakse 2 N H_2SO_4 abil (lahustumatu jääk - SrSO_4 - eraldatakse). Sulfitioonide olemasolu Sr-soola abil saadud sademes võib kindlaks teha järgmiselt:

1) iseloomuliku, vääveldioksiidi lõhnaga gaasimullikesete eraldumise järgi 2 N H_2SO_4 lisamisel;

2) KMnO_4 lahja lahuse lisamisega. KMnO_4 värvus valastub, samal ajal tekib lahuses valge sade:



3) lahus, mis saadakse sademe töötlemisel 2 N H_2SO_4 -ga viiakse tiigilisse, mis kaetakse klaasplaadiga. Klaasplaadi alumisel küljel on veega kleebitud filterpaberi kild, millele on kantud natuke rohelist $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sadet. Tiigel asetatakse vesivannile. Eralduva SO_2 katalüütilisel toimel reageerib $\text{Ni}(\text{OH})_2$ õhuhapnikuga, moodustades mustpruuni $\text{Ni}(\text{OH})_3$:

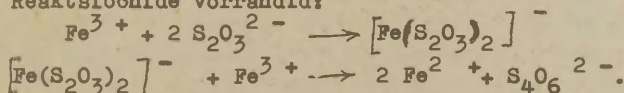


11. Tiosulfaatioonid $S_2O_3^{2-}$

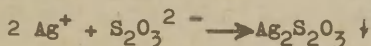
a) Uuritavale lahusele lisatakse mõni tilk 6 N H_2SO_4 tugevalt happelise reaktsioonini ja seejärel soojendatakse vesivannil. Elementse väävlil kollakasvalge hägu teke koos iseloomuliku vääveldioksiidi lõhnaga tõestab $S_2O_3^{2-}$ -ioonide olemasolu.

b) Neutraalsele või nõrgalt aluselisele lahusele lisatakse 1 tilk lahjendatud $FeCl_3$ või $Fe(NO_3)_3$ lahust. Tekib violetne Fe(III) kompleksühend tiosulfaatioonidega, mis Fe(III)ioonide ühelulga toimel oksüdeerudes aeglaselt valastub. Cu^{2+} -ioonide katalüütilisel toimel kaob lilla värvus momentaalselt.

Reaktsioonide võrrandid:



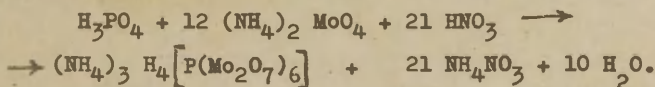
c) neutraalsele või nõrgalt aluselisele lahusele lisatakse $AgNO_3$ lahust. Kui tekib valge sade, mis seismisel muutub mustaks, tõestab see $S_2O_3^{2-}$ -ioonide olemasolu.



Reaktsiooni teostamist segavad S^{2-} -ioonid, mis tekitavad kohe Ag_2S musta sademe, ja samuti fosfitioonid HPO_3^{2-} , mis annavad algul valge sademe, mis seismisel tumeneb metallise Ag eraldumise tõttu.

12. Ortofosfaatioonid PO_4^{3-}

Uuritavale lahusele lisatakse mõni tilk 6 N HNO_3 ja lahusega võrdne kogus $(NH_4)_2 MoO_4$ lahust. Kollase kristalse sademe teke tõestab ortofosfaatioonide olemasolu:

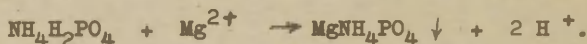


Lahuse kollane värvus, kuid sademe puudumine ei tõesta PO_4^{3-} -ioonide olemasolu, küll aga viitab BO_2^- ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) või ASO_4^{3-} olemasolule. Redutseerijate juuresolek segab. Need lagundatakse eelnevalt H_2O_2 abil (soojendades).

Suurte AsO_4^{3-} hulkade juuresolekul tuleb viimased eelnevalt eraldada sadestamisel hapestatud lahusest H_2S abil. Seejärel As_2S_3 sade eraldatakse ja lahust keedetakse HNO_3 lisamise järel H_2S eraldamiseks.

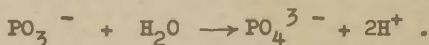
13. Metafosfaatioonid PO_3^-

- Erinevalt pürofosfaatioonidest metafosfaatioonid sadenevad $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ kujul ainult neutraalsest või nõrgalt aluselisest keskkonnast koos ortofosfaatioonidega.
- Erinevalt ortofosfaatioonidest metafosfaatioonid ei sadene ammooniumpuhversegust ($\text{pH} \approx 9$) Mg -soolana.
- Metafosfaatioonide tõestamiseks eraldatakse kõigepealt pürofosfaatioonid $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ sadestamisel etanahappelisest lahusest BaCl_2 abil. Sade eraldatakse lahusest, lahuse pH viiakse NH_4OH abil üheksani ja seejärel sadestatakse ortofosfaadid MgCl_2 lahuse abil:



(Kontroll sadestamise täielikkusele.)

Sade eraldatakse lahusest ning lahust kuumutatakse. Kuumutamisel toimub reaktsioon:

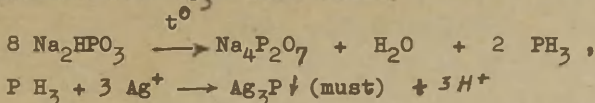


Tekkivad ortofosfaatioonid sadenevad lahuses oleva Mg^{2+} -soola toimel valge kristalse MgNH_4PO_4 -na.

14. Fosfitioonid HPO_3^{2-}

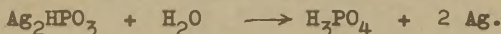
- Tahked fosfitid kuumutamisel disproportsioneeruvad, kusjuures tekivad pürofosfaatioonid ning gaasiline fosforvesinik (fosfiin), mida võib tunda iseloomuliku karbiidilõhna järgi (ettevaatust! - mürgine). Eralduv PH_3 muudab AgNO_3 lahusega niisutatud paberi

tumedaks musta Ag_3P tekke tõttu:



Gaasiline PH_3 süttib ise ja põleb rohelise leegiga. Segavad hüpofosfitioonid $H_2PO_2^-$.

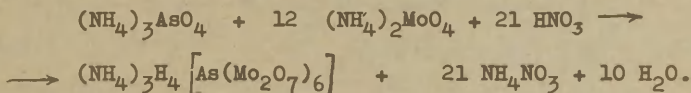
b) $AgNO_3$ moodustab neutraalses lahuses valge Ag_2HPO_3 sademe, millest kuumutamisel eraldub must metallne Ag :



Selle reaktsiooni puhul segavad määramist hüpofosfitioonid $H_2PO_2^-$, S^{2-} - ja $S_2O_3^{2-}$ -ioonid. Neid võib eelnevalt eemaldada H_2SO_4 abil hapestatud lahuste keetmisega.

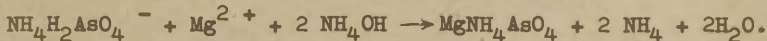
15. Arsenaatioonid AsO_4^{3-}

a) 2 N HNO_3 abil hapestatud lahusele lisatakse 2-kordne hulk $(NH_4)_2MoO_4$ lahust ja kuumutatakse vesivanil 5 - 10 minuti jooksul. Kollase kristalse sademe teke tõestab AsO_4^{3-} -ioonide olemasolu:



Erinevus, võrreldes ortofosfaatioonide puhul teostava reaktsiooniga, seisneb selles, et sademe tekkeks on vajalik suurem $(NH_4)_2MoO_4$ ülehulk ning kestev kuumutamine. Ortofosfaatioonide puhul tekib sade kohe.

b) Ammooniumpuhvri juuresolekul ($pH \approx 9$) sadeneb Mg -soola lahuse mõjul valge kristalne $MgNH_4AsO_4$:

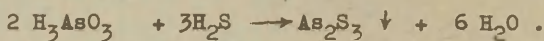


Koos AsO_4^{3-} -ioonidega sadenevad ka PO_4^{3-} -ioonid, kuid ei sadene ASO_3^{3-} -ioonid. Seda lahustatakse 2 N HCl

abil, lisatakse 1 tilk KJ lahust ja küllastatakse H_2S -ga. Kollase As_2S_3 eademe teke tõestab AsO_3^{3-} olemasolu.

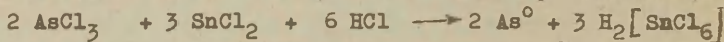
16. Arsenitioonid AsO_3^{3-}

- a) Soolhappega nõrgalt hapestatud (võrdne hulk 0,6 N HCl) lahuse küllastamisel vesiniksulfiidiga tekib kollane As_2S_3 sade:



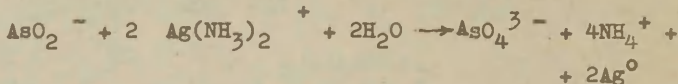
AsO_4^{3-} -ioonid eraldatakse eelnevalt eadestades p. 15 b järgi.

- b) Lahusele lisatakse võrdne hulk kontsentreeritud HCl ja seejärel värskelt valmistatud $SnCl_2$ soolhappelist lahust ning soojendatakse. Lahus tumeneb ja tekib must elementse As sade (lahustub kloor- ja broomvees).



Sama reaktsiooni annavad ka AsO_4^{3-} -ioonid.

- c) Lahusele lisatakse võrdne hulk 2 N NH_4OH ja mõni tilk $AgNO_3$ lahust ning keedetakse. Tekib must elementse Ag sade ja hõbepeegel katseklaasi seintel.



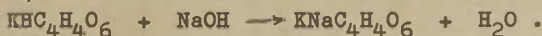
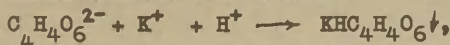
Selle reaktsiooni teostamisel ei sega AsO_4^{3-} -ioonid, kuid segavad fosfitioonid, sulfiidioonid, tiosulfaat-ioonid.

17. Tartraatioonid $C_4H_4O_6^{2-}$ $(HCOH)_2(COOH)_2$

- a) Kontsentreeritud H_2SO_4 kuumutamisel sõestab tahke viinhappe või selle soolad (segavad tsitraatioonid).

- b) Lahus hapestatakse etaanhappega (pH 3 - 4) ja lisatakse küllastatud KNO_3 lahust. Kas kohe või seisimisel tekivad valge kristalne sade tõestab tartraatioonide olemasolu. Tõestamist segavad IO_4^- - ja ClO_4^- -ioonid. Erinevalt IO_4^- ning ClO_4^- puhul tekivatest sademetest kaaliumvesiniktartraadi sade lahustub NaOH lisamisel.

Reaktsioonide võrrandid:



- a) Uuritavale lahusele lisatakse $FeSO_4$ lahust ja H_2O_2 lahust. Lahuse lilla värvus tõestab tartraat-ioonide olemasolu. Reaktsiooni mehhanismi ei ole selgitatud. Tartraatioonide tõestamist selle reaktsiooni abil ei sega tsitraatioonid.

18. Tsitraatioonid $C_6H_5O_7^{3-}$ $(CH_2COOH)_2C(OH)COOH$

Uuritav lahuse neutraliseeritakse H_2SO_4 või HNO_3 abil pH väärtuseni 5 - 7, lisatakse $KMnO_4$ lahus ja soojendatakse pruunika hägu tekkeni. Seejärel lisatakse kohe 1 - 2 tilka $(NH_4)_2C_2O_4$ lahust ja umbes 1 cm³ 2 N H_2SO_4 $MnO(OH)_2$ lahustamiseks. Nüüd lisatakse mõni tilk broomvett. Valge kristalse pentabroomatsetooni sademe teke tõestab tsitraatioonide olemasolu. Reaktsiooni mehhanism seisneb selles, et $KMnO_4$ oksüdeerib sidrunhappe atsetoondikarboonhappeks $(CH_2COOH)_2CO$, mis reageerib broomiga, moodustades vähelahustuva pentabroomatsetooni:

$$(CH_2COOH)_2C(OH)COOH + O \longrightarrow (CH_2COOH)_2CO + CO_2 + H_2O,$$
$$(CH_2COOH)_2CO + 5 Br_2 \longrightarrow CBr_2 - CO - CBr_3 + 2 CO_2 + 5 HBr.$$

Määramist ei sega tartraat- ning oksalaatioonid.

19. Meta- ja ortovanadaatioonid VO_3^- ja VO_4^{3-}

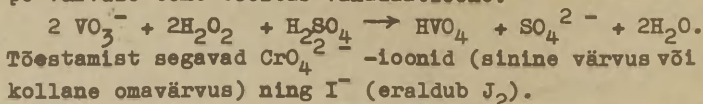
- a) Neutraalsele või nõrgalt happelisele lahusele (pH 6 - 4) lisatakse võrdne hulk küllastatud NH_4Cl lahust. Valge kristalse sademe teke, mis lahustub 2 N H_2SO_4 toimel oranžpunase värvuse tekkega, tõestab metavanadaatioonide olemasolu:



- b) Etaanhappega hapestatud lahusele (pH 3 - 4) lisatakse 8-oksükinoliini lahust etaanhappes, siis võrdne hulk isoamüülalkoholi ning loksutatakse. Lillakaspunane värvus isoamüülalkoholis tõestab vanadaatioonide olemasolu. Värvuse põhjustab si-sekompleksühendi

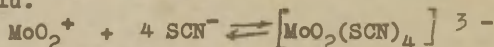
teke V(V) ning 8-oksükinoliini vahelisel reaktsioonil.

- c) Uuritavat lahust hapestatakse 2 N H_2SO_4 abil ja lisatakse H_2O_2 . Oranžpunase või kollase vanaadiumhappe värvuse teke tõestab vanadaatioone.



20. Molibdaatioonid MoO_4^{2-}

- a) Lahusele lisatakse mõni tilk 6 N HNO_3 ning üks tilk lahjendatud Na_2HPO_4 lahust. Tekkiv kollane kristalne sade tõestab MoO_4^{2-} -ioonide olemasolu. Reaktsioon toimub võrrandi järgi, mis on toodud PO_4^{3-} -ioonide tõestamise juures. Redutseerijad segavad.
- b) Lahus hapestatakse võrdse hulga 2 N HCl abil, lisatakse viinhapet (WO_4^{2-} segava mõju kõrvaldamiseks) ning $SnCl_2$ värskest valmistatud lahust MoO_4^{2-} redutseerimiseks Mo(V)-ni. Seejärel lisatakse NH_4SCN lahus. Oranžkollase värvuse teke tõestab MoO_4^{2-} olemasolu.

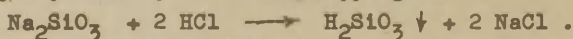


21. Volframaatioonid WO_4^{2-}

Lahus hapestatakse tiiglis kontsentreeritud H_2SO_4 abil ja aurutatakse väävelhappesuitsu ilmuniseni. Kollase polüvolframhappe sademe tekkimine tõestab WO_4^{2-} olemasolu. Sade eraldatakse, pestakse ja lahustatakse vähese 0,1 N $NaOH$ lahuse abil. Valge mittelahustuv jääk (ränihape) visatakse ära. Saadud lahusele lisatakse võrdne ruumala kontsentreeritud HCl , värskest valmistatud $SnCl_2$ lahust ja mõni tilk NH_4SCN lahust. Oranžkollase värvuse teke tõestab WO_4^{2-} olemasolu. $SnCl_2$ ülehulga mõjul tekib sinine W_2O_5 .

22. Silikaatioonid SiO_3^{2-}

- a) Lahuse hapestamisel tugeva mineraalhappega eraldub sültjas poolläbipaistev ränihappe geel:



Eralduval ränihappel on suur kalduvus moodustada kolloidlahuseid, mille tõttu ränihappe geeli sültjad käibud tekivad ainult küllalt suure SiO_3^{2-} -ioonide kontsentratsiooniga korral.

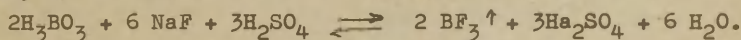
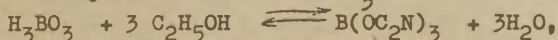
- b) Tahke ammooniumkloriidi lisamisel uuritavale lahusele ning järgneval soojendamisel eraldub samuti ränihappe geel ammooniumkloriidi hüdroolüüsil vabanevate vesinikioonide toimel. Kuna lahuses olev NH_4Cl ülejääk käitub koagulandina, on sellisel viisil võimalik avastada palju väiksemaid SiO_3^{2-} -ioonide hulki.
- o) Lahuse hapestamine kontsentreeritud H_2SO_4 abil ja järgnev aurutamine väävelhappesuitsu eraldumiseni põhjustab ränihappe osalise dehüdratatsiooni, mille tulemusena sadeneb valge $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Eraldatud ning puhtaks pestud $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sade ei lahustu NaOH lahuse toimel (erinevus volframhappe, molübdeenhappe, niobiiumhappe ning tantaalhappe sademetest).

- d) Lahusele lisatakse 2 N HNO_3 happelise reaktsioonini ja seejärel võrdne ruumala $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ lahust. Kollase värvuse teke viitab SiO_3^{2-} -ioonide esinemisele. Segavad PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , BO_2^- -ioonid.

23. Meta-, orto- ja tetraboraatioonid BO_2^- , H_2BO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$

- a) Uuritava lahuse aurutusjärgile portselantiiglis (või vähesele hulgale tahkele uuritavale ainele) lisatakse (pärast jahtumist) 3 - 5 tilka kontsentreeritud H_2SO_4 ja segatakse klaaspulgaga hõõrudes. Seejärel lisatakse üks tilk metüül- või etüülalkoholi ning hõõrutakse klaaspulgaga uuesti läbi. Seejärel tekib ortoboorhappe metüül- või etüülester. Alkoholide asemel võib lisada natuke tahket NaF või NH_4F . Viimasel juhul tekib lenduv BF_3 :



Kui vahetult pärast läbisegamist reaktsiooniseguga

koos olev klaaspulga ots viia kõrvalt gaasipõleti leeki, siis annavad boorhappe estrid või BF_3 aurud leegile ererohelise värvuse (roheline värvus leegis kaob kiiresti). Leegi roheline värvus tõestab boraatioonide olemasolu.

Tõestusreaktsiooni läbiviimisel on oluline kontsentreeritud H_2SO_4 ja alkoholi ülalnäidatud hulgaliste suhete silmaspidamine. Kontsentreeritud H_2SO_4 ülehulk on vajalik vee sidumiseks, kuna boorhappe estrid hüdrolyüsuvad veejälgede juuresolekul ja boraatioonide tõestamine ei ole siis võimalik.

- b) Neutraalsele uuritavale lahusele ($6 < \text{pH} < 8$, pH väärtuse kontroll!) lisatakse mõni tilk glütseriini neutraalset lahust (neutraalsuse kontroll!). Boraatioonid reageerivad glütseriiniga, moodustades tugeva kompleksihappe. Komplekshappe tekkimine põhjustab lahuse pH järsu languse, mille võib kindlaks määrata universaalindikaatorpaberi abil või lisades enne glütseriini lisamist lahusele 1 tilga indikaator metüülpunase lahust. Viimasel juhul näitab boraatioonide olemasolu indikaatori kollase värvuse asendumine punasega glütseriini lisamise mõjul. Segavad fluoriidioonid, mille olemasolu tuleb eelnevalt määrata. F^- -ioonide esinemise korral viiakse uuritava lahuse pH 3-5-ni, lisatakse CaCl_2 lahust ja keedetakse. Seejärel sade eraldatakse ja tõestatakse boraatioonid, nagu kirjeldatud.

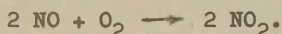
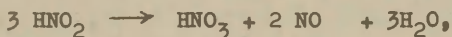
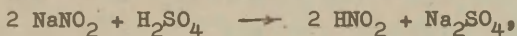
24. Sulfiidioonid S^{2-}

- a) Kuna lahustuvad sulfiidid vees tugevasti hüdrolyüsuvad H_2S tekkega, on S^{2-} -ioonide olemasolu tavaliselt uuritavates lahustes või tahketes ainetes võimalik avastada iseloomuliku mädamunalõhna järgi. Tahke aine analüüsil kasutatakse seejuures gaaside eraldumise proovi.

- b) Lahustes võib sulfidioonide olemasolu tõestada Cd-soola või AgNO_3 lahuse lisamisega. Esimesel juhul tekib erekollane CdS sade, teisel juhul must Ag_2S sade.

★ 25. Nitritioonid NO_2^- .

- a) Tõestatakse eelkatsega gaaside eraldumisele. Tahkele ainele või aurustusjäägile 2 N H_2SO_4 lisamisel eraldub punakaspruun teravalõhnaline NO_2 :



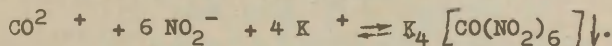
Tõestamist segavad I^- -ioonid, kui nad esinevad koos oksüdeerijatega. Siis eralduvad I_2 punakaspruunid aurud, millel on samasugune lõhn.

Sellisel juhul sadestatakse jodiidioonid eelnevalt kuumast neutraalsest lahusest AgNO_3 abil, sade eraldatakse ja lahuse aurustusjäagist tõestatakse nitritioonid.

Tõestamist segavad ka hüpokloritioonid ClO^- , mis eraldavad rohekaskollase samasuguse lõhnaga gaasilise Cl_2 . Hüpokloritioonide segavtoime kõrvaldatakse nõrgalt aluselises lahuses KI ülehulga lisamisega.

Eraldunud jood eemaldatakse kivaks aurutamisega. Aurustusjääk lahustatakse väheses vees ja eraldatakse I^- ülejääk, nagu eespool näidatud.

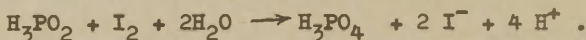
- b) Lahusele lisatakse mõni tilk $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ lahust, siis hapestatakse CH_3COOH abil pH väärtuseni 4 - 5 ja lisatakse KCl lahust. Kollase kristalse sademe teke tõestab nitritioonide olemasolu:



26. Hüpfosfitioonid H_2PO_2^-

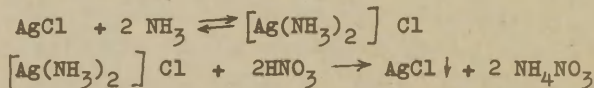
Tõestusreaktsioonid on samad nagu fosfitioonidel punktis 14, välja arvatud asjaolu, et erinevalt fosfitioonidest HPO_3^{2-} hüpfosfitioonid valastavad joodi värvuse ainult happelises lahuses.

Hüpfosfitioonide tõestamiseks fosfitioonide juuresolekul tulevad viimased eelnevalt eraldada sadestamisel BaCl_2 -ga nõrgalt aluselises lahuses. Hüpfosfitioonid jäävad seejuures lahusesse. Pärast oksüdeerimist joodilahusega saab hüpfosfitioonide olemasolu kontrollida, sadestades tekkinud fosforhappe $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ abil (vt. ortofosfaatioonide tõestamine, punkt 12):



X 27. Kloriidioonid Cl^-

Uuritavale lahusele lisatakse võrdne hulk 2 N HNO_3 ja seejärel AgNO_3 lahust. Eraldub valge AgCl sade, mis lahustub $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel, moodustades lahustuva $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$. Saadud lahuse hapestamisel HNO_3 abil eraldub uuesti valge AgCl sade.



On oluline, et enne sademe töötlemist $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahusega sade oleks HNO_3 -st puhtaks pestud. Tõestamist ei sega Br^- ja I^- -ioonid.

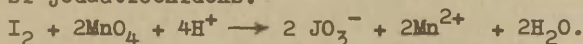
X 28. Bromiidioonid Br^-

a) AgNO_3 sadestab lämmastikhappega hapestatud lahusest kahvatukollase AgBr sademe, mis ei lahustu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahuse toimel.



Segavad jodiidioonid, mis moodustavad kollase AgI sademe, samuti $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ioonid, mis moodustavad oranži sademe.

- b) Uuritavale lahusele lisatakse võrdne hulk $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ ja KMnO_4 lahust kuni roosa värvuse püsima jäämiseni. Seejärel lisatakse benseeni ning loksutatakse. Elementsele broomile iseloomulik kollane või kollakaspruun värvusbenseenis näitab Br^- -ioonide olemasolu.
- $$10\text{Br}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$$
- Jodiidioonid määramist ei sega, kuna nendes tingimustes algul tekivad elementne jood oksüdeerub edasi jodaatioonideks:



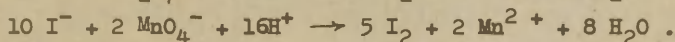
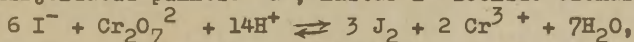
29. Jodiidioonid I^-

- a) Etanahappega nõrgalt hapestatud lahusele ($4 < \text{pH} < 5$) lisatakse benseeni ning NaNO_2 või KNO_2 ning loksutatakse. Eralduv vaba jood värvib benseeni roosast kuni lillakaspunaseni.



Tõestamist ei sega bromiid- ning kloriidioonid.

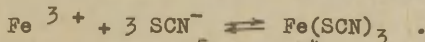
- b) Etanahappega hapestatud lahusele ($4 < \text{pH} < 5$) lisatakse benseeni ja $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lahust või lahjat KMnO_4 lahust ning loksutatakse. Benseeni värvumine, nagu kirjeldatud punktis "a", näitab I^- -ioonide olemasolu:



Näidatud keskkonnatingimustes bromiid- ja kloriidioonid ei sega.

30. Tiotsüanaatioonid (rodaniidioonid) SCN^-

- a) Lahus hapestatakse HNO_3 abil ning lisatakse FeCl_3 või $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ lahus. Oranži kuni veripunase $\text{Fe}(\text{III})$ tiotsüanaadi värvuse teke tõestab tiotsüanaatioonide olemasolu:



Tõestamist segavad $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ioonid (sinine sade). Sellisel juhul lisatakse lahusele amüülalkoholi ning loksutatakse. Punane värvus amüülalkoholis tõestab SCN^- -ioonid. Segavad ka MoO_4^{2-} -ioonid, WO_4^{2-} -ioonid

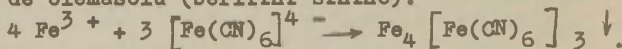
ning redutseerijad. MoO_4^{2-} - ja WO_4^{2-} - segav toime kõrvaldatakse nende sadestamisel BaCl_2 abil.

Redutseerijate juuresolekul kasutatakse tõestusreaktsiooni "b".

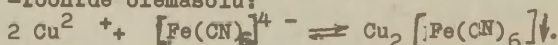
- b) Lahus hapestatakse 2 N HCl abil ja lisatakse $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ lahust ning värskelt valmistatud SnCl_2 soolhappelist lahust. Kollane kuni oranž Mo(V) tiotsüanaatkompleksiiooni värvus tõestab SCN^- olemasolu.

31. Heksatsüaanoferraat(II)ioonid $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

- a) Lahus hapestatakse 2 N HCl abil ning lisatakse FeCl_3 lahust. Sinise sademe teke tõestab $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ioonide olemasolu (berliini sinine):

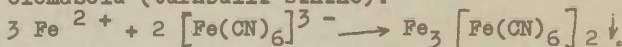


- b) Lahus hapestatakse etaanhappe abil ja lisatakse CuCO_3 lahust. Pruuni kristalse sademe teke tõestab $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ioonide olemasolu:



32. Heksatsüaanoferraat(III)ioonid $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

- a) Lahus hapestatakse etaanhappega ja lisatakse FeSO_4 lahust. Tumehallide sademe teke tõestab $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ olemasolu (turnbulli sinine):

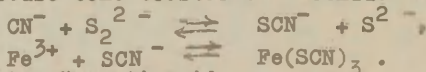


- b) AgNO_3 lahuse lisamisel tekib oranžpruun $\text{Ag}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sade.

33. Tsüaniidioonid CN^-

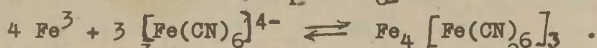
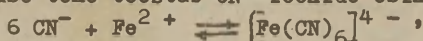
- a) Lahuste hapestamisel on tunda iseloomulikku HCN mandlilõhne. (Ettevaatust: kõik tsüaniidid ja tsüaanvesinikhape on erakordselt toksilised!)

- b) Tilgplaadile võetakse 1 tilk uuritavat lahust ning lisatakse 1 - 2 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ lahust ja soojeandatakse ettevaatlikult kuivaks aurumiseni. Seejärel lisatakse üks tilk 2 N HCl ja seejärel FeCl_3 lahust. Punase värvuse teke tõestab CN^- -ioonide esinemise:

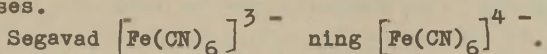


Segavad -tiotsüanaatioonid.

- c) Nõrgalt aluselisele lahusele lisatakse ülehulgas FeSO_4 lahust, soojendatakse ning siis hapestatakse. Sinise värvuse teke tõestab CN^- -ioonide esinemise:



Vajalikud Fe^{3+} -ioonid esinevad alati $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ -soolade lahuses.



34. Metatantalatioonid TaO_3^-

- a) Uuritava lahuse hapestamisel tugeva mineraalhappega sadeneb valge amorfne metatantalhape või selle polümeerne vorm (koos niobiumhappe, ränihappe, volframhappe ja osaliselt ka molübdeenhappega). Erinevalt ränihapest, volframhapest ja molübdeenhapest aga tantaalhape lahustub kontsentreeritud H_2SO_4 toimel kuumutamisel (koos niobiumhappega).

Uuritavale lahusele lisatakse kontsentreeritud H_2SO_4 ja aurutatakse tiiglis väävelhappesuitsu eraldumise alguseni. H_2SO_4 lahus eraldatakse sademest kuumana, jahutatakse ja lahjendatakse ettevaatlikult tilkhaaval veega. Eralduv valge amorfne sade tõestab tantalaatioonide olemasolu. Niobiumhappe seejuures ei sadene.

- b) Punktis "a" saadud sade eraldatakse ning lahustatakse 6 N H_2SO_4 lahuses, millele on lisatud oblikhapet. Seejärel lisatakse mõni tilk pürogallooli lahust. Oranž-kollase tantaal-pürogalloolkompleksühendi värvuse teke tõestab tantalaatioonide olemasolu.

35. Metaniobaatioonid NbO_3^-

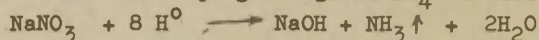
- a) Lahus hapestatakse kontsentreeritud väävelhappega ja aurutatakse tiiglis kokku väävelhappesuitsu eraldumise alguseni. Seejärel eraldatakse lahus, mis sisaldab niobiumit ning tantaali, sademest, jahutatakse ning lisatakse lahusele 1 - 2 tilka H_2O_2 lahust. Oranž-kollase peroksüniobiumhappe värvuse teke näitab

niobaatioonide esinemist. Tantalaaatioonid ei sega määramist.

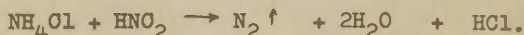
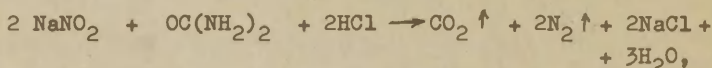
- b) Punktis "a" sademest eraldatud lahust lahjendatakse viinhappe lahusega ning lisatakse natuke tahket NH_4SCN või KSCN ning loksutatakse. Oranžkollase niobium-tiotsüanaatkompleksühendi värvuse teke tõestab niobaatioonide olemasolu. Määramist ei sega tantalaaat-, volframaat- ning molübdaaatioonid.

X 36: Nitraatioonid NO_3^-

- a) Uuritavale lahusele lisatakse 6 N NaOH tugevalt aluselise reaktsioonini ning seejärel metalset tsinki või alumiiniumit. Tekkiv atomaarne vesinik redutseerib nitraatioonid ammoniaagini, mis tuntakse ära iseloomuliku lõhna järgi. Segavad NH_4^+ -ioonid.



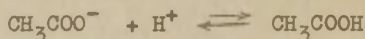
Nitritioonid redutseeruvad samuti atomaarse vesiniku tolmel ammoniaagiks. Seepärast on vaja enne nitraatioonide tõestamisele asumist kindlaks teha nitritioonide olemasolu ja nende esinemise korral need eemaldada. Nitritioonide eemaldamiseks võib kasutada nitritioonide reaktsiooni karbamiidiga või ammoniumkloriidiga happelises keskkonnas:



Reaktsioonid toimuvad kvantitatiivselt ainult lahuse 3 - 5 - minutilise keetmise puhul.

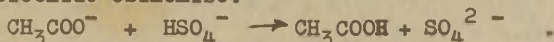
X 37. Atsetaat- (etanaat-) ioonid CH_3COO^-

- a) Atsetaatioonide olemasolu tõestab iseloomuliku äädikahõhnatekkimine tahke aine või kuiva aurustusjäägi töötlemisel 2 N H_2SO_4 lahusega.



Määramist segavad SO_3^{2-} -, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -, NO_3^{2-} -, ClO^- -ioonid ja suured halogeniidioonide hulgad.

- b) Tahkele ainele või kuivale aurutusjäägle lisatakse tahket KHSO_4 või NaHSO_4 ning hõõrutakse klaaspulga abil ained segi. Iseloomulik äädikalõhn tõestab atsetaatioonide esinemise:



Segavad nitrit- ning hüpokloritioonid (NO_2^- ja ClO^-). Esimesed eraldatakse eelnevalt nii, nagu näidatud punktis 36. Hüpokloritioonid redutseeritakse eelnevalt leeliselises keskkonnas MnSO_4 lahuse abil kuumutades. Tekkiv $\text{MnO}(\text{OH})_2$ sade eraldatakse ja siis tõestatakse CH_3COO^- -ioonid.

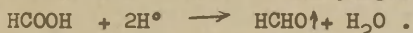
38. Formiaat-(metanaat-) ioonid HCOO^-

- a) Tahkele ainele või kuivale aurutusjäägle 2 N H_2SO_4 lisamisel või selle seghõõrumisel KHSO_4 või NaHSO_4 -ga tekib sipelghape, mida võib ära tunda iseloomuliku teravalt hapu lõhna järgi:



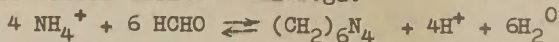
Segavad atsetaatioonid, nitritioonid, halogeniidide suured hulgad (2 N H_2SO_4 kasutamisel) ja ClO^- -ioonid.

- b) Uuritav lahus hapestatakse soolhappega ja lisatakse tsingitükikesi ning lastakse mõni aeg külmalt reageerida. Tekkiv atomaarne vesinik redutseerib formiaatioonid metanaaliks (formaldehüüdiks), mida võib ära tunda iseloomuliku lõhna järgi:



Formaldehüüdi tekkimise võib kindlaks teha veel järgmise katse abil. Lahus, mis saadakse pärast tsingitükikeste reageerimist hapestatud uuritavas lahuses, eraldatakse tsingitükikidelt, lisatakse 1 tilk metüleempunase lahust ning neutraliseeritakse NaOH abil kuni punase värvuse tekkeni (vältida NaOH ülehulka). Teise katseklaasi võetakse NH_4Cl lahust, lisatakse samuti 1 tilk metüülpunast ja neutraliseeritakse 2 N NH_4OH abil punase värvuse tekkeni (vältides NH_4OH ülehulka). Seejärel kallatakse mõlemad lahused kokku. Ammooniumioonide reaktsioonil metanaaliga tekib uro-

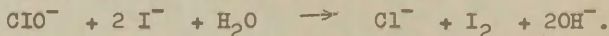
tropiin (heksametüleentetraamiin) ja vabanevad vesinikioonid. Viimased põhjustavad lahuse pH languse ja punane värvus asendub kollasega.



Määramise tundlikkus sõltub lahuste neutraliseerimisest täpsusest.

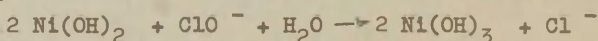
39. Hüpokloritioonid ClO^-

- a) Erakordselt tugeva oksüdeeriva toime tõttu oksüdeerivad hüpokloritioonid jodiidione vaba joodini juuba nõrgalt aluselistes lahustes:



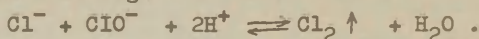
Samades tingimustes eraldavad joodi jodiidioonidest ka IO_4^- -ioonid ja $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ioonid, milliseid saab eelnevalt eraldada sadestades BaCl_2 ja AgNO_3 abil.

- b) Nõrgalt aluselisele uuritavale lahusele lisatakse rohelist $\text{Ni}(\text{OH})_2$ suspensiooni. Hüpokloritioonide toimel tekib mustjaspruun $\text{Ni}(\text{OH})_3$. Sade värvub tumedaks.



Sademest eraldatud lahusest saab tõestada Cl^- olemasolu. Segavad perjodaatioonid IO_4^- , mis eelnevalt tuleb eraldada sadestamisel BaCl_2 abil.

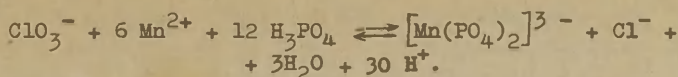
- c) Tahkele ainele või kuivale aurutusjärgile kontsentreeritud HCl tilgutamisel eraldub rohekaskollane iseloomuliku lõhnaga elementne kloor:



Segavad nitritioonid, kloraatioonid ning jodiidioonid koos selliste oksüdeerijatega, mis happelises keskkonnas oksüdeerivad jodiidione.

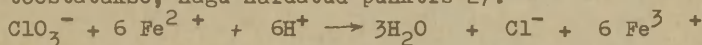
40. Kloraatioonid ClO_3^-

- a) Lahus hapestatakse 6 N H_2SO_4 abil, lisatakse mõni tilk H_3PO_4 kontsentreeritud lahust (või tahket NaH_2PO_4) ja 1 tilk MnSO_4 lahust. Soojustamisel tekib punakas-lilla $\text{Mn}(\text{III})$ -fosfaatkompleksühendi värvus:



Segavad IO_3^- , IO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ning NO_2^- -ioonid. Esi-
mesed kaks eraldatakse sadestamisel BaCl_2 abil, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
aga nõrgalt aluselise lahuse keetmisega.

- b) Lahus hapestatakse 2 N HNO_3 abil, lisatakse FeSO_4 la-
hust ning keedetakse. Kloraatioonid redutseeruvad
 Fe(II) -ioonide toimel kloriidioonideni, mis seejärel
tõestatakse, nagu näidatud punktis 27.



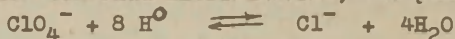
Ei sega perkloraatioonid ClO_4^- , segavad hüpoklorit-
ioonid ClO^- , mis eelnevalt oksüdeeritakse aluselises
keskkonnas Fe(II) -ioonidega. Seejärel eraldatakse
 Fe(OH)_3 sade, siis sadestatakse välja neutraalses
keskkonnas tekkinud kloriidioonid hõbekloriidina. Pär-
rast AgCl sademe eraldamist hapestatakse lahus 2 N
 HNO_3 abil ja lisatakse uuesti FeSO_4 lahust. Tek-
kiv valge sade tõestab ClO_3^- -ioonide esinemise.

- c) Tahkete kloraatide kuumutamisel on kuulda iseloomu-
likku praksumist, eriti orgaaniliste lisandite juu-
resolekul. Samuti käituvad ka perjodaadid.

41. Perkoraatioonid ClO_4^-

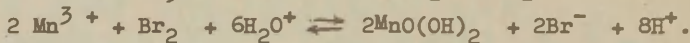
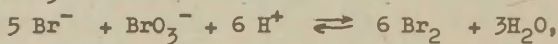
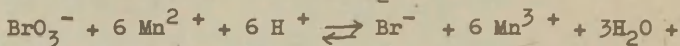
- a) KNO_3 küllastatud lahuse lisamisel külmale uuritava-
le lahusele tekib valge vähelahustuv kristalne KClO_4
sade. Sadenevad ka perjodaatioonid IO_4^- , mis eelne-
valt eraldatakse sadestamisel BaCl_2 abil. Segavad ka
persulfaatioonid, mis lagundatakse eelnevalt lahuse
keetmisega.
- b) Lahus hapestatakse 2 N H_2SO_4 abil, lisatakse metalset
tsinki ning soojendatakse. Teatud aja möödudes eral-
datakse läbireageerimata tsink ja tõestatakse redut-
seerimisel tekkinud kloriidioonid, nagu kirjeldatud
punktis 27.

Tõestamist segavad kloriidioonid (eraldatakse eelnevalt AgNO_3 abil), hüpokloritioonid (reduitseeritakse eelnevalt Fe(II) abil koos tekkinud kloriidioonide eraldamisega, vt. punkt 39) ja kloraatioonid (reduitseeritakse eelnevalt FeSO_4 abil ja eraldatakse tekkinud kloriidioonid, vt. punkt 40).



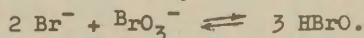
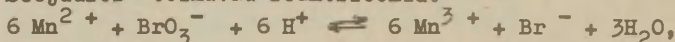
42. Bromaatioonid BrO_3^-

- a) Uuritav lahus hapestatakse 2 N H_2SO_4 abil, lisatakse võrdne hulk MnSO_4 lahust ja keedetakse. Algul tekib punase värvusega $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ lahus, millest seejärel sadeneb mustjaspruun MnO(OH)_2 :

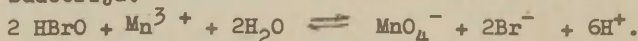


Määramist ei sega ClO_3^- - ja IO_3^- -ioonid. Segavad IO_3^- - ning IO_4^- -ioonid, mis eraldatakse eelnevalt $\text{B(NO}_3)_2$ abil sadestades.

- b) Kahele mahuosale uuritavale lahusele lisatakse 1 mahuosa kontsentreeritud H_2SO_4 ja 1 tilk lahjendatud MnSO_4 lahust ning kuumutatakse. Permanganaatioonide roosa värvuse teke tõestab bromaatioonide esinemise. Seejuures toimuvad reaktsioonid:



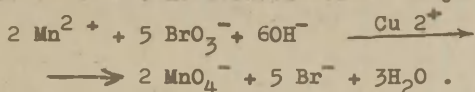
Tekkiv hüprobroomishape on erakordselt tugev oksüdeerija:



Reaktsiooni kulgemiseks MnO_4^- tekkeni peab lahuses olema bromaatioonide ülehulk. Vastasel korral jääb reaktsioon seisma $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ või MnBr_4 tekke staadiumis. Seetõttu on oluline, et hapestatud uuritavale lahusele lisatakse väga vähe MnSO_4 (s.t. MnSO_4 lahus peab olema lahjendatud).

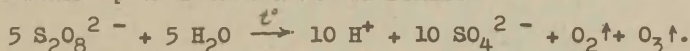
Tõestamist segavad IO_4^- -ioonid (eraldatakse $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ abil sadestades) ning $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ioonid (lagundatakse leeliselise lahuse keetmisel).

- c) Ka aluselise keskkonnas oksüdeerivad BrO_3^- -ioonid Cu^{2+} -ioonide katalüütilisel toimel Mn^{2+} -permanganaatioonideks. Reaktsioon toimub soojendamisel:

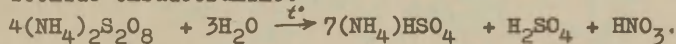


43. Persulfaatioonid $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

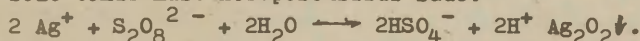
- a) Neutraalse või nõrgalt aluselise vesilahuse keetmisel persulfaatioonid lagunevad, kusjuures tekib hapnik ja osoon. Kuuma lahuse iseloomulik osoonilõhn näitab persulfaatioonide esinemist:



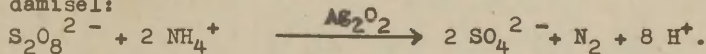
Neutraalne lahus muutub seejuures happeliseks. Lahusest võib pärast seda tõestada sulfaatioonide esinemist (vt. punkt 1). Ammooniumioonide juuresolekul hapnik ja osoon ei eraldu, kuna toimub ammooniumioonide oksüdeerumine:



- b) AgNO_3 lisamisel persulfaatioone sisaldavale lahusele tekib must hõbeperoksiidi sade:



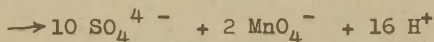
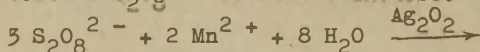
- c) Kui uuritavale lahusele lisada 1 tilk lahjendatud AgNO_3 lahust ja seejärel NH_4NO_3 (kui uuritav lahus ei sisalda NH_4^+ -ioone), siis tekkinud Ag_2O_2 katalüütilisel toimel toimub ammooniumioonide oksüdeerimine ülehulgas olevate persulfaatioonide toimel lämmastikuks ja veeks. Reaktsioon kiireneb soojendamisel:



Persulfaatioonide kõrge kontsentratsiooni puhul lahus kuumeneb reaktsioonil vabaneva soojust arvel ise

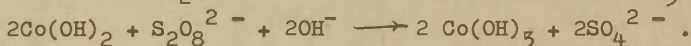
ja mõnikord kuni keemiseni (ettevaatust !).

- b) Uuritavale lahusele lisatakse 1 tilk lahjendatud MnSO_4 lahust, 1 tilk lahjendatud AgNO_3 lahust ja siis mõni tilk 6 N H_2SO_4 lahust ning soojendatakse. Tekkivate MnO_4^- -ioonide iseloomulik roosa värvus tõestab $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioonide esinemise.



Segavad IO_4^- -ioonid, mis sadestatakse eelnevalt $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ abil.

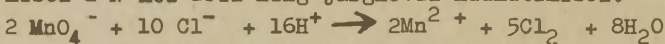
- e) Nõrgalt aluselises keskkonnas oksüdeerivad persulfaatioonid $\text{Co}(\text{OH})_2$ suspensiooni mustjaspruuniks $\text{Co}(\text{OH})_3$ -ks:



Segavad NH_4^+ -ioonid ja hüpokloritioonid ClO^- . Eri-
nevalt hüpokloritioonidest ei oksüdeeri persulfaatioonid nõrgalt aluselises keskkonnas $\text{Ni}(\text{OH})_2$ suspensiooni.

44. Permanganaatioonid MnO_4^-

Permanganaatioonid MnO_4^- tuntakse lahuses ära nende iseloomuliku värvuse järgi, mis kaob lahuse hapestamisel 2 N HCl abil ning järgneval kuumutamisel.



Permanganaatioonide värvuse (lahjades lahustes roosa, kontsentreeritumates lillakaspunane) suur intensiivsus võimaldab määrata väga väikesi MnO_4^- -ioonide sisaldusi.

MÕNINGAID MÄRKUSI ANIOONIDE SEGU ANALÜÜSI KOHTA

Asudes analüüsima anioonide segu, tuleb arvestada, et paljud anioonid oma keemiliste omaduste tõttu välistavad rea teiste anioonide samaaegse esinemise võimaluse. Nii näiteks ei saa esineda samaaegselt tugevad oksüdeerijad ning redutseerijad, nagu S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2PO_2^- , HPO_3^{2-} ühelt poolt ning MnO_4^- , BrO_3^- , IO_4^- , ClO^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

teiselt poolt. Neutraalsetes või nõrgalt aluselistes lahustes ei saa esineda koos ka jediidioonid ning IO_4^- , ClO^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ning $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Happelistes lahustes on välistatud I^- ning IO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , ClO^- ; Br^- ning BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- , ClO^- , ClO_3^- samaaegne esinemine, samuti ka Cl^- ning ClO^- esinemine.

KÜSIMUSED KVALITATIIVSE ANALÜÜSI PRAKTIKUMIDE ETTEVALMISTAMISEKS

1.-3. õppenädal

Praktikumide teema: I-II rühma katioonide segu analüüs. Lahuse ioonse jõu ja ioonide aktiivsuse arvutamine. Tugevate hapete ja aluste vesilahuste pH arvutamine.

- A. 1. Esimese ja teise rühma katioonide keemilised omadused. Mille poolest erinevad esimese rühma katioonid teise rühma katioonidest?
2. I-II rühma katioonide tõestamiseks kasutatavad reaktsioonid ja nende teostamise tingimused.
3. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ kui rühmareaktiivi omadused. Kirjutada selle aine vesilahustes toimuvate reaktsioonide võrrandid.
4. Teise rühma katioonide sadestamise tingimused ja nende põhjendamine.
5. Miks $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ei sadene koos teise rühma katioonide karbonaatidega?
6. Miks II rühma katioonide karbonaatide lahustamiseks ei kasutata H_2SO_4 või HCl lahust etaanhappe asemel?
7. Kuidas eraldatakse Ba^{2+} -ioonid Sr^{2+} - ja Ca^{2+} -ioonidest? Kirjutada reaktsiooni võrrand.
8. Miks peab Ba^{2+} sadestamisel $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ga kasutama atsetaatpuhverlahust? Kirjutada reaktsiooni võrrand.

9. Millel põhineb Ca^{2+} -ioonide eraldamine Sr^{2+} -ioonidest? Kirjutada reaktsiooni võrrand.
 10. Kuidas saab tõestada Sr^{2+} -ioone Ca^{2+} -ioonide juuresolekul? Põhjendada ja kirjutada reaktsiooni võrrand.
 11. Miks on võimalik tõestada Ca^{2+} -ioone $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ioonide abil ka $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ -ioone sisaldavas lahuses?
 12. Millel põhineb II rühma katioonide sulfaatide üleviimine karbonaatideks kontsentreeritud Na_2CO_3 lahusega keetmisel?
 13. I ja II rühma katioone sisaldav lahus ei sisalda sadet ja omab indikaatorpaberi järgi pH 10. Katse NH_4^+ -ioonide tõestamiseks andis negatiivse tulemuse. Millist katiooni lahuses ei leidu? Miks?
 14. 8 tilgale lahusele, kus võib leiduda I ja II rühma katioone, lisati 2 tilka 2 N H_2SO_4 lahust. Sadet ei tekkinud. Milliseid katioone lahus ei sisalda?
- B.
1. Keemiline tasakaal ja tasakaalukonstandi mõisted.
 2. Võimalused keemilise tasakaalu nihutamiseks soovitatavas suunas.
 3. Iooni aktiivsuse mõiste. Lahuse ioonse jõu ja iooni aktiivsuskoeffitsiendi arvutamine.
 4. Vee kui lahusti omadused.
 5. Vee autoprotolüüs jaioonkorrutis.
 6. Happete ja aluste mõisted ning nendevahelise toime mehhanism.
 7. Vesinikiooni olek lahuses.
 8. Vesilahuse pH mõiste.
 9. Vesilahuse pH arvutamine, kui
 - a) lahuses on ainult tugev hape,
 - b) lahuses on ainult tugev alus,
 - c) lahus saadakse kahe reaktiivi lahuste kokkuvalamise teel, kusjuures sel teel saadud lahusesse jääb kas tugeva happe või tugeva aluse liig.

10. Lahuste kontsentratsioonide väljendusviisid ja seosed nende vahel.

4.-5. õppepäeval

Praktikumide teema: I-III rühma kationide segu analüüs. Nõrkade hapete ja aluste vesilahuste pH arvutamine.

- A. 1. III rühma kationide keemilised omadused.
2. Kirjeldada järgmiste ainete ülehulga toimet III rühma kationidele vesilahustes: NaOH, NH_4OH , NaOH + H_2O_2 .
Millised III rühma katioonid sadenevad ja millised jäävad lahusesse? Miks? Kirjutada toimivate reaktsioonide võrrandid.
3. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ kui rühmareaktiivi omadused ja selle aine käitumine vesilahustes. Kirjutada toimivate reaktsioonide võrrandid.
4. Miks ei või kasutada kaua õhuga kokkupuutes olnud $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ lahust? Milliseid vigu analüüsis võib see põhjustada?
5. III rühma kationide sadestamise tingimused $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ abil. Nende tingimuste põhjendamine.
6. Miks mõned III rühma katioonid sadenevad $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toimel hüdroksiididena? Millised?
7. III rühma kationide tõestamine ositi nende segust. Kirjutada vastavate reaktsioonide võrrandid.
8. III rühma kationide vesilahuste, hüdroksiidide ja sulfiidide värvused.
9. III rühma kationide hüdroksiidide sadenemise algusele vastavad ligikaudsed pH väärtused.
10. Analüüsitav lahus lõhnab NH_3 järele ega sisalda sadet. Milliseid I.-3. rühma katioone tuleks sellest lahusest otsida, milliseid aga mitte. Miks?
11. Analüüsitav värvitu ja selge lahus omab pH 9,8. Milliseid I-III rühma katioone ta võib sisaldada?
12. Analüüsitava III rühma leelistamisel NaOH abil tekkis beežikasvalge amorfne sade, mis mõneajalisel seisimisel muutus pruunikasmustaks. Millise looni olemasolule see viitab?

13. Rühmareaktiivi lahuse toimet saadud III rühma katioonide sade oli valge värvusega. Milliseid III rühma katioone ei ole mõtet pärast sademe lahustamist tõestama hakata? Milliste ioonide tõenäolisele esinemisele viitab sademe värvus?
- B.
1. Amfoteersus ja selle kasutamine keemilises analüüsis.
 2. Kompleksühendi ja kompleksühendi püsivuskonstandi mõisted.
 3. Kompleksühendite ehituse iseärasused.
 4. Sisekompleksühendite mõiste ja ehitus.
 5. Kompleksühendite kasutamine III rühma katioonide analüüsil.
 6. Nõrkade hapete ja nõrkade aluste vesilahuste pH arvutamine. Lahuse pH muutumine nende lahuste lahjendamisel.

6.-7. õppenädal

Praktikumide teema: I-V rühma katioonide segu analüüs. Puhverlahuste koostise ja nende pH arvutamine. Ioonide hüdrolüüsil baseeruvad pH arvutused. S^{2-} -ioonide kontsentratsiooni arvutamine hapete vesilahustes.

- A.
1. IV ja V rühma katioonide keemilised omadused.
 2. Kirjeldada järgmiste ainete ülehulga toimet IV ja V rühma katioonidele vesilahuses: NaOH, NH_4OH , Na_2HPO_4 , HCl. Kirjutada toimuvate reaktsioonide võrrandid.
 3. Rühmareaktiivid IV ja V rühma katioonide sadestamiseks. Sadestamise tingimused. Millised ained sadestuvad rühmareaktiivide toimet? Mis värvi nad on?
 4. Kirjeldada järgmiste ainete ülehulga toimet IV rühma katioonide sulfiididele: $(NH_4)_2S_x$, $(NH_4)_2S$, Na_2S . Millised sulfiidid lahustuvad nende toimet?
 5. Milliseid aineid nimetatakse tiosooladeks. Kirjuta reaktsioonivõrrand reaktsioonile Sb_2S_3 ja Na_2S vahel.
 6. Millised on erinevused $(NH_4)_2S_x$ ja Na_2S toimes IV rühma katioonide sulfiididele? Kirjutada reaktsioonivõrrandid As_2S_3 reaktsioonile $(NH_4)_2S_2^-$ ja NaS-ga.

7. Miks on arseeni sulfiidide sadestamiseks tarvis tugevalt happelist keskkonda? Kirjutada reaktsioonide võrrandid.
 8. IV ja V rühma katioonide tõestusreaktsioonid ja nende teostamise tingimused.
 9. Võimalusi Cd eraldamiseks Cu-st ja Bi-st. Tsüaniid-, kloriid- ja glütseraatmeetodid. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.
 10. Kirjeldada HCl ülehulga toimet V rühma katioonide kloriididele. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.
 11. Kirjeldada NH_4OH ülehulga toimet V rühma katioonide kloriididele. Kirjutada reaktsioonide võrrandid.
 12. Arseeni eraldamise võimalused Sb-st ja Sn-st.
 13. Analüüsitav värvitu V rühma katioonide lahus ei sisalda sadet ja lõhnab NH_3 järele. Milliseid katioone ta ei sisalda?
 14. Analüüsitav värvitu IV ja V rühma katioonide lahus ei sisalda sadet. Ta pH = 1 ega anna sadet H_2SO_4 ja HCl lisamisel. Milliseid katioone see lahus ei sisalda?
 15. IV rühma katioonide sulfiidide sade on oranžikollase värvusega. Millised IV rühma katioonid aegus puuduvad?
 16. IV ja V rühma katioonide segu lahus on tugevalt happeline. 0,2 N HCl lisamisel tekib valge opalestseeruv sade, kuid järgnev analüüs näitab, et V rühma katioonid puuduvad. Milliste IV rühma katioonide olemasolule viitab sademe teke 0,2 N HCl toimel? Kuidas seda nähtust selgitada?
3. 1. Milliste ainete lahuseid nimetatakse puhverlahusteks?
 2. Puhverlahuse puhverdusmahtuvuse mõiste.
 3. Kuidas arvutatakse ette antud koostisega puhverlahuse pH väärtus?
 4. Puhverlahuste koostisosade kontsentratsioonide arvutamine etteantud pH väärtuse ja puhverdusvõime alusel.
 5. Mida nimetatakse iooni hüdrolüüsiks?
 6. Lahuse pH arvutamine, kui hüdrolüüsib:
 - a) nõrgast hapest ja tugevast alusest moodustunud sool,

- b) tugevast happest ja nõrgast alusest moodustunud sool,
 c) nõrgast happest ja nõrgast alusest moodustunud sool.
7. H_2S kui nõrga kahealuselise happe dissotsioonil tekkivate ioonide kontsentratsioonide arvutamine lahuses, mis sisaldab tugevat hapet.

8.-10. õppenädal

Praktikumide teema: anioonide segu analüüs. Puhtas vees ja elektrolüütide lahustes vähelahustuvate ainete lahustuvuse arvutamine.

- A. 1. Anioonide klassifitseerimine:
- sadestusreaktsioonide,
 - redoksreaktsioonide,
 - lagunemisreaktsioonide järgi.
- Lahuse ettevalmistamine anioonide analüüsiks.
 - Belkatsed anioonide analüüsil ja neist tehtavad järeldused.
 - Karbonaat-, sulfit-, tiosulfaatioonide segu analüüsi kõik.
 - Halogeniidioonide (Cl^- , Br^- ja I^-) segu analüüsi kõik.
 - Fosfaat-, arseenat- ja arsenitioonide segu analüüsi kõik.
 - Nitraat-, nitrit- ja atsetaatioonide segu analüüsi kõik.
 - Anioonide tõestusreaktsioonid ja nende teostamise tingimused.
 - Anioonide tõestamiseks ettevalmistatud lõhnatu selge lahuse $pH = 1$, lahuse ei valasta $KMnO_4$ ega anna sadet $AgNO_3$ lahuse lisamisel. Milliseid anioone see lahus ei sisalda?
 - Anioonide tõestamiseks ettevalmistatud lõhnata selge lahuse $pH = 9$, happelises keskkonnas ta valastab $KMnO_4$ lahuse ja ei anna sadet $BaCl_2$ lahuse lisamisel. Milliseid anioone lahus ei sisalda? Millistest anioonidest vähemalt üks peab selles lahuses esinema?

11. Anioonide tõestamiseks ettevalmistatud lahus ei sisalda oksüdeerijaid ega redutseerijaid. BaCl_2 lisamisel moodustub sade alles $\text{pH} \approx 10$ puhul. Gaaside eraldamise proov on negatiivne, ei ole tunda ka lõhna. Milliseid anioone uuritav lahus võib sisaldada?
 12. Anioonide tõestamiseks ettevalmistatud lahus moodustab BaCl_2 -ga sademe pH väärtusel 3 - 5, kuid 6 N HCl toimel sade lahustub. AgNO_3 toimel moodustub valge sade HNO_3 juuresolekul. Oksüdeerijad puuduvad. KMnO_4 valastub H_2SO_4 juuresolekul ainult soojendamisel. Millised ioonid võivad esineda kirjeldatud lahuses?
- B.1. Lahustuvuskorrutise (LP) mõiste.
2. Soola lahustuvuse väljendamise ühikud ja seosed nende vahel.
 3. Soola lahustuvuse arvutamine lähtudes LP väärtusest:
 - a) puhtas vees,
 - b) elektrolüüdi lahuses, mis sisaldab teada oleva hulga samanimelist iooni (s.o. sama iooni, mis tekib vähe- lahustuva aine lahustumisel),
 - c) elektrolüüdi lahuses, mis sisaldab teada oleva hulga erinimelisi ioone, millistest ükski ei teki vaadel- dava vähelahustuva aine lahustumisel.
 4. Soola lahustuvuskorrutise arvutamine lähtudes tema la- hustuvusest (g/dm^3).

11. Öppenädalast semestri lõpuni

Praktikumide teema: tahke aine analüüs. Vähelahustuva aine- te lahustuvusega seotud arvutused mõnedel keerulisematel juh- tudel.

- A. 1. Korrata kogu materjal, mida on semestri vältel õpitud.
2. Elukatsed ning -vaatlused mitmesuguste objektide ana- lüüsil ja nendest tehtavad järeldused.
3. Uuritava proovi lahustamise meetodid ja nendekasutamine.
4. Analüüsitav tahke aine on valge, lahustub lahjendatud HCl toimel külmalt, kusjuures eraldub värvitu ja lõhna-

tu gaas. Rühmareaktiividest tekitavad sademe ainult $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (valge), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ja H_2SO_4 (alles mõneajalise seismise järel). Anioonidest puudusid oksüdeerijad ning AgNO_3 -rühm. Milliste ainete seguga oli tegemist?

5. Analüüsitav tahke aine on valge pulber, vees ei lahustu, kuid muudab pealekallatud vee leeliseliseks. Lahustub lahjendatud HCl toimel külmalt. Ükski rühmareaktiiv sadet ei tekita. Ühtki aniooni ei suudetud avastada. Millise ainega oli tegemist?
 6. Analüüsitav tahke aine koosnes pruunikaspunastest kristallidest, lahustus osaliselt lahjendatud HCl toimel (kollane lahus), täielikult lahjendatud HNO_3 toimel (kollane lahus). Rühmareaktiividest tekitas sademe ainult HCl . Anioonide analüüsil selgitati oksüdeerijate ning AgNO_3 rühma esinemine (punane sade). Millise ühendiga oli tegemist?
 7. Analüüsitav tahke aine koosnes valgetest kristallidest. Lahustus vees. Anioonidest esinesid redutseerijad (KMnO_4 valastus alles kuumutamisel) ja BaCl_2 -rühm (sade pH 3-4 juures). Ühtki katiooni ei avastatud. Millise ainega oli tegemist?
- B. 1. Korrata kõigi semestri vältel käsitletud ülesannete lahenduskäike.
2. Metallide hüdroksiidide sadenemise algusele ja lõpule vastava pH väärtuse arvutamine lähtudes metalliooni kontsentratsioonist ja vastava hüdroksiidi LP väärtusest.
 3. Metallide sulfiidide, fosfaatide ja karbonaatide sadestumise algusele ja lõpule vastava pH väärtuse arvutamine lähtudes vastava soola LP väärtusest, nõrga happe ja metalliooni kontsentratsioonist ning nõrga happe dissotsiatsioonikonstantide väärtusest.
 4. Redokspotentsiaalide arvutused Nernsti võrrandi alusel. Lahuse happesuse ning redoksreaktsioonidega kaasnevate sadestusreaktsioonide mõju redokssüsteemide omadustele ja redoksreaktsioonide suunale.

S i s u k o r d

Ohutustehnika nõuded töötamisel kvalitatiivse analüüsi laboratooriumis	3
Reaktiivide ja nende lahuste kasutamise eeskirjad kvalitatiivse analüüsi praktikumis	5
Katioonide jaotamine rühmadeks süstemaatilise analüüsi vesiniksulfiidi meetodil	7
Ammooniumioonide tõestamine gaasikambri meetodil.	8
I rühma katioonide segu analüüsi skeem	10
II rühma katioonide segu analüüsi skeem	11
Reaktsioonid III rühma katioonide segu ositiana- lüüsiks ja nende teostamise tingimused	12
IV rühma katioonide jaotamine alarühmadeks ja Cu-alarühma analüüsi skeem	18
IV rühma katioonide As-alarühma analüüsi skeem....	19
V rühma katioonide segu analüüsi skeem	20
Hüdroksiidide värvused ja sadenemise tingimused..	21
Eelkatsed I-V rühma katioonide segu analüüsil.....	21
Eelvaatlused ja -katsed tahke aine analüüsil ning nendest tehtavad järeldused	23
Anioonide jagunemine rühmadeks redoksreaktsioonide alusel	25
Anioonide jagunemine rühmadeks sadestusreaktsiooni- de alusel	26
Eelkatsed ja -vaatlused anioonide analüüsil ning nendest tehtavad järeldused	27
Anioonide segu kvalitatiivne analüüs	29
Mõningaid märkusi anioonide segu analüüsi kohta...	52
Küsimused kvalitatiivse analüüsi praktikumide ette- valmistamiseks	53

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПРАКТИКУМОВ
ПО КАЧЕСТВЕННОМУ ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ.
Издание второе.
Составители Хэни К у у с и Кло Х ал д н а.
На эстонском языке.
Тартуский государственный университет.
ЭССР, г.Тарту, ул.Кликооли, 18.
Vastutav toimetaja H. Kokk.
Korrektor J. Leenekask.
Paljundamisele antud 19.03.1981.
Formaat 30x42/4.
Rotaatoripaber.
Mäeinakiri. Rotaprint.
Tingtrükipoognaid 3,72.
Arvestuspoognaid 3,01. Trükipoognaid 4,0.
Trükiarv 500.
Tell. nr. 348.
Hind 10 kop.
TRÜ trükikoda, ENSV, 202400 Tartu, Pälsoni t. 14.

10 коп.