



Analüütilise
KEEMIA
programm,
maht.
analüüs
ja kontroll-
ülesanded

Tallinn
1966

TALLINNA POLÜTEHNILINE INSTITUUT

Anorgaanilise keemia kateeder

A N A L Ü Ü T I L I S E K E E M I A

programm, metoodilised juhendid, mahtanalüüs
ja ülesanded keemilise tehnoloogia erialade
kaugüliõpilastele

Koostanud H. Vilbok ja R. Ott

Tallinn
1966

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Кафедра неорганической химии

Программа и методические указания по аналитической химии; объемный анализ и задачи для заочников химико-технологических специальностей

Сост. Х. Вильбок и Р. Отт

Käesolevas väljaandes toodud programm on tõlge
VNFSV Kõrgema ja Kesk-erihariduse Ministeeriumi poolt
1959. a. väljaantud programmist

Tõlkija H. Arro

Täienduste ja parandustega
kordustrükk

2



S A A T E K S

Keemia ja keemiatööstuse arendamisele pööratakse Nõukogu-de Liidus lähematel aastatel erilist tähelepanu. Rahvamajanduse arendamise seitseaastaku plaani kohaselt tuleb keemiatööstuse kogumaht aastail 1959 - 1965 tõsta kolmekordseks, seejuures plastmasside ja sünteetiliste vaikude tootmine seitsmekordseks ja sünteetiliste kiudude tootmine 12 - 13-kordseks. Kahekümne aasta jooksul tuleb keemiatööstuse kogumaht tõsta 17-kordseks.

Keemiatööstuse tormilise arenguga seoses kasvab kontrollanalüüsi tähtsus keemiatööstustes nii tooraine, valmistoodangu kui ka tootmisprotsessi igas staadiumis.

Analüütilise keemia kursus koosneb loengutest, laboratoorsetest ja kodustest töödest, kusjuures laboratoorsed tööd on kesksel kohal. Et sihikindlalt ja küllalt väikese ajakuluga teha ettenähtud laboratoorseid töid, peavad üliõpilased juba laboratooriumis tööle asudes tundma analüütilise keemia teoreetilisi aluseid. Eriti kehtib see kaugõppe üliõpilaste kohta, kellel laboratoorseteks töödeks ettenähtud aeg on napp. Käesolevas väljaandes on peale programmi ja kontrollülesannete toodud analüütilise keemia osa "Mahtanalüüs". Selles käsitletakse mahtanalüüsis kasutatavate meetodite teoreetilisi aluseid ja põhiliselt neid määramisi, mida üliõpilastel tuleb teha laboratoorsetel töödel analüütilise keemia kursuses. Mahtanalüüsi teoreetilised alused on paljudel juhtudel ka teiste analüüsi harude teoreetilisteks alusteks, mistõttu peetigi eelkõige vajalikuks välja anda see osa analüütilise keemia kursusest. Loodame, et käesolev väljaanne tõhustab keemik-tehnoloogide ettevalmistust TPI-s ja seda eriti kaugõppe üliõpilaste osas.

Analüütilise keemia kursuse omandamiseks on vajalik:

- 1) läbi töötada õpikud vastavalt programmile,
- 2) teha programmikohased laboratoorsed tööd,
- 3) lahendada kontrollülesanded.

Kaugõppeteaduskonna üliõpilastel tuleb analüütilises keemias teha kolm kontrolltööd - teisel, kolmandal ja neljandal kursusel, igal kursusel üks. Kolmanda kursuse kontrolltööde ülesanded on toodud käesoleva väljaande lõpus ja igal üliõpilasel tuleb lahendada 20 ülesannet.

Üliõpilased, kelle õppemärkmiku number lõpeb arvuga null, lahendavad ülesanded, mille numbrid lõpevad nulliga (10, 20, 30, 40 jne. kuni 200), üliõpilased, kelle õppemärkmiku number lõpeb arvuga üks, lahendavad ühega lõppevad ülesanded (1, 11, 21, 31 jne. kuni 191) jne. Ülesanded lahendatagu tavalisesse vihikusse, kuhu tuleb kirjutada ka ülesande tekst. Arvutused teha arvutuslükati või logaritmide tabeli abil keemikutele kohase mool-vaal arvutusena. Teiste lahenduskäikude kasutamisel saadetakse töö retsensendi-õppejõu poolt uuesti lahendamiseks tagasi.

ANALÜÜTILISE KEEMIA PROGRAMM KÕRGEMATE ÕPPEASUTUSTE
KEEMILISE TEHNOLOOGIA ERIALADELE

Sissejuhatus
=====

Analüüs ja sünteis. Analüütilise keemia aine. Analüütilise keemia tähtsus mitmesuguste loodusteaduste ja rahvamajandus-

alade arengus. Lühike ülevaade analüütilise keemia ajaloost seoses tootmise arenguga. Kaasaegne analüütiline keemia. Selle ala tähtsamad edusammud ja probleemid. Analüütilisele keemiale tootmise poolt esitatud nõudmised. Keemiline analüüs. Kvalitatiivne ja kvantitatiivne analüüs. Tehnoloogiliste protsesside ja produktsiooni kvaliteedi kontroll. Riiklikud standardid ja analüüsi meetodid (GOST-id).

Analüütilise keemia teoreetilised põhialused

1. D. I. Mendelejevi elementide perioodiline süsteem ja selle tähtsus analüütilises keemias

Elementide omadus moodustada lahuses mitmesuguseid ioonide tüüpe olenevalt keskkonnast. Ioonreaktsioonide samasus ja erinevus seoses elementide asetusega perioodilises süsteemis. D. I. Mendelejevi perioodilisuse seadus kui alus elementide analüütiliste omaduste uurimisel ja uute analüütiliste reaktsioonide otsimisel.

2. Järeldused massitoimeseadusest

a) Dünaamilise tasakaalu olukord vesilahustes

Analüütiliste reaktsioonide suund. Dünaamilise tasakaalu olukord nõrkade elektrolüütide vesilahustes. Dissotsiatsiooniastme olenevus kontsentratsioonist nõrkade elektrolüütide lahustes.

Ioonsete tasakaalude nihke tingimused. Massitoimeseaduse rakendatavuse piirid. Tugevate elektrolüütide teooria alused. Tugevate elektrolüütide olukord vesilahustes. Aktiivsus, aktiivsuse koefitsient, lahuse ioontugevus. Vee ioonkorruptis. Vesinik-eksponent. Puhverlahused, nende koostis ja toime mehhanism. Puhverlahuste rakendamine keemilises analüüsis. Lahjendatud hapest, aluste ja puhversegude pH arvutamine.

b) Dünaamilise tasakaalu olukord tahke faasi ja lahuse vahel.

Sadestamine kui põhilisi keemilise analüüsi meetodeid. Sadestamise teooria. Dünaamilise tasakaalu olukord süsteemis; sade-

küllastatud lahus. Lahustuvuskorrutis. Lahustuvuskorrutise arvutamine raskesti lahustuva sademe lahustuvuse järgi ning elektrolüütide lahustuvuse arvutamine lahustuvuskorrutise põhjal. Lahustuvuskorrutise kasutamine keemilise analüüsi praktises. Samanimeliste ionide ja võõrelektrolüütide toime lahustuvusele. Soolaeft.

d) Moodustuvate sademete omadused sõltuvalt nende ehitusest.

Sademe kuju tähtsus. Sademete lahustuvus sõltuvalt nende struktuurist ja osakeste suurusest. Mitmesuguste tegurite mõju sademete struktuurile. Sademete ehitus. Sademete saastumise põhjusi. Sademete adsorptsioonilised omadused. Kaasasadestamise kasutamise näiteid analüüsis ja abinõusid selle vastu võitlemiseks.

3. Hüdrolüüsi ja amfoteersete omaduste osa keemilises analüüsis

Hüdrolüüsi teoreetilisi aluseid. Hüdrolüüsi aste ja selle arvutamine. Hüdrolüüsi mõjutavad tegurid. Hüdrolüüsi vähendamine ja tugevdamine. Hüdrolüüsi konstant. Astmeline hüdrolüüs. Paljualuseliste hapete ja aluste soolade hüdrolüüs. Hüdrolüüsireaktsioonide ja amfoteersete ühendite omaduste kasutamine üksikute ionide määramiseks ja eraldamiseks.

4. Kolloidlahused keemilises analüüsis

Aine kolloidoleku mõiste. Näiteid kolloidlahuste tekkimise kohta analüüsi protsessis. Kolloidsüsteemide tekkimist soodustavaid ja tõkestavaid tegureid. Näiteid kolloidsuse tekkimise kasutamise kohta keemilises analüüsis; esinevad raskused ja abinõud nende vastu võitlemiseks.

5. Kompleksühendid keemilises analüüsis

Keemilises analüüsis tähtsust omavate kompleksühendite karakteristika. Kompleksühendite teoreetilised alused. Dünaamiliste tasakaalude olukord kompleksühendite lahustes. Kompleksühendite ebapüsivuse konstant. Kompleksühendite astmeline dissotsiatsioon. Kompleksühendite kasutamine ionide maskee-

rimiseks, sademete lahustamiseks, süsteemi redokspotentsiaali muutmiseks.

Sisekompleksühendite tähtsus analüütilises keemias. L. A. Tsugaevi reaktsioon - nikli määramine dimetüülglükosiimiga.

Kompleksoonid. Lihtsamate kompleksoonide koostis ja molekulide ehitus. Kompleksoonide kasutamine keemilises analüüsis.

6. Orgaanilised reaktiivid analüüsis

Orgaanilised ühendid anorgaanilises analüüsis. Orgaaniliste reaktiivide teoreetilised alused. Orgaaniliste reaktiivide omapära - tundlikkus ja selektiivsus. Orgaaniliste ühendite kasutamine ioonide avastamiseks ja maskeerimiseks.

7. Oksüdeerimis-redutseerimisreaktsioonide teoreetilised alused

Analüütilises keemias rakendatavad oksüdeerijad ja redutseerijad. Oksüdeerimis-redutseerimisreaktsioonide tasakaalukonstant. Oksüdeerimis-redutseerimisreaktsioonide suunamine. Reageerivate ainete kontsentratsioon, vesinikioonide kontsentratsioon, kompleksühendite moodustumise ja teiste tegurite mõju oksüdeerimis-redutseerimisprotsesside suunale.

I. Kvalitatiivse analüüsi alused

1. Mitmesuguste ainete kvalitatiivse analüüsi põhiprintsiibid

Makrokomponentide ja mikrokomponentide (lisandite) määramine. Üksikaine ja ainete segu analüüs. Üksikute elementide avastamine. Analüüs märjal ja kuival viisil. Keemilised, füüsikalised-keemilised ja füüsikalised analüüsimeetodid. Makro-, poolmikro-, mikro- ja ultramikromeetodid. Tilkanalüüs. Mikro-kristalloskoopiline meetod. Tahkefaasilised reaktsioonid (hõõrumismeetod). Pürokeemiline analüüs. Spektraalanalüüs. Luminestsents- (fluorestsents-, analüüs. Kromatograafiline analüüsimeetod. Märgitud aatomite meetod.

2. Kvalitatiivsete reaktsioonide karakteristika ja nende teostamise tingimusi

Üldised ja spetsiaalsed analüütilised reaktsioonid. Reaktsioonide spetsiifilisus ja tundlikkus. Reaktsioonide tundlikkuse tõstmise viisid. Kvalitatiivsete reaktsioonide teostamise tingimused: ioonide kontsentratsioon, pH, temperatuur.

3. Kvalitatiivses analüüsis kasutatavad reaktiivid ja nõud

Reaktiividele esitatavad nõuded (nende klassifikatsioon). Nende kontsentratsioonid. Reaktiivide kasutamise tehnika. Puhastamise meetodid. GOST-id. Kvalitatiivseks analüüsiks kasutatavad töövahendid. Ohutustehnika.

4. Elementide analüütiline klassifikatsioon

Katioonide ja anioonide jaotamine analüütilisteks rühmadeks. Süstemaatiline analüüs ja analüüsi eri meetodid.

5. Mitmesuguste ainete analüüs

Homogeense ja heterogeense aine analüüs. Aine keskmise koostise määramine. Aine ratsionaalse koostise komponentide määramine (faasiline analüüs). Eelvaatlused ja katsetamised, ettevalmistus analüüsiks. Aine lagundamine analüüsiks: lahustamine, loistmine, lahustajad, loistjad, nende mitmesugused tüübid. Loistmise kemism ja tehnika. Mõningate anioonide (arsenaadid, fosfaadid, boraadid ja fluoriidid) mõju katioonide analüüsi käigule. Nende kõrvaldamise meetodid. Analüüsi tulemuste tõlgendamine. Koostisosade hulkade hindamine analüüsitava aines.

Kvalitatiivse analüüsi laboratoorsed tööd

Katioonide klassifikatsiooni alused

1. Rühmareaktiiv ja kasutamistingimused. Üksikute ioonide karaktersead omadused. Mitmesugused analüüsi variandid üksiku rühma katioonide segu ja kõikide rühmade ioonide segu puhul.

2. I analüütiline rühm: naatriumi, kaaliumi, ammooniumi, magneesiumi (liitiumi) katioonid.

3. II analüütiline rühm: kaltsiumi, strontsiumi, baariumi katioonid. I ja II analüütilise rühma katioonide (soolade) analüüs.

I ülesanne. Kahe või kolme soola segu katioonide analüüs I-st ja II-st analüütilisest rühmast.

4. III analüütiline rühm: raua, alumiiniumi, kroomi, tsingi, mangaani, nikli, koobaldi (berülliumi, titaani, uraani) katioonid.

II ülesanne. Viie-kuue soola segu katioonide analüüs I-st, II-st, III-st analüütilisest rühmast.

5. IV analüütiline rühm: hõbeda, elavhõbeda, plii, vismuti, vase ja kaadmiumi katioonid.

6. V analüütiline rühm: arseeni, antimoni, tina katioonid.

III ülesanne. Viie-kuue ühendi segu analüüs IV - V analüütilise rühma katioonidest.

IV ülesanne. Viie-kuue ühendi segu analüüs I - V analüütilise rühma katioonidest.

Anioonide klassifikatsiooni alused

Lämmastik-, sool-, broomvesinik-, joodvesinik-, fluorvesinik-, fosfor-, väävel-, arseen-, arseenis-, räni-, väävli-, tioväävel-, süsi-, väävelvesinik-, lämmastikus-, vanaadium-, molübdeen- ja volframhappe anioonid.

V ja VI ülesanne. 4 - 5 aniooni sisaldava soolasegu analüüs.

VII, VIII, IX ja X ülesanne. Mitmesuguste soolade, sulamite, mineraalide, rübude, maakide, silikaatide, mineraalvärvide, tuha jt. analüüs.

XI. Arvestusülesanne.

II. Kvantitatiivne keemiline analüüs

Kvantitatiivne analüüs ja selle ülesanded. Kvantitatiivse analüüsi osa ja tähtsus tööstuses ning uurimistöös. Kaasaegse kvantitatiivse analüüsi olukord.

Kvantitatiivsete määramiste meetodid: kaal-, maht-, gaasi- ning füüsikalis-keemilised ja füüsikalised analüüsi meetodid, nende lühike karakteristika ja võrdlev hinnang. Makro- ja mikrokomponentide määramine. Üldine keemiline ja faasiline analüüs. Kvantitatiivse analüüsi laboratoorium kui täpsete mõõtmiste laboratoorium. Mõõtmiste vead. Absoluutsed ja suhtelised vead. Süstemaatilised ja juhuslikud vead. Süstemaatiliste vigade kõrvaldamise meetodid. Üksikute mõõtmiste vigade mõju lõppresultaadile. Mõõtmisresultaatide matemaatiline töötlemine. Mõisted analüüsi täpsusest ja reprodutseeritavusest. Analüüsi resultaatide arvutamine.

Kaalanalüüs

Kaalanalüüsi olemus. Sadestamis- ja kaalumiskuju ning neile esitatavad nõudmised. Otsesed ja kaudsed kaalulised määramised. Näiteid nendele.

Sademetekkimine ja nende omadusi

Sadestamise mehhanism. Sademete tüübid. Sadestustingimuste mõju sademe osakeste suurusele ja kujule. Suhtelise üleküllastuse suuruse mõju sademe struktuurile. Sademe osakeste suuruse mõju lahustuvusele; osakeste struktuuri ja mõõtmete muutumine seismisel ("vananemine").

Kaasasadestumine; tegurid, mis tingivad kaasasadestumise (oklusioon, adsorptsioon, isomorfism). Võimalikult puhaste sademete saamise viise. Sademete ümbersadestamine ja pesemine; pesemisvedelike koostise mõju. Vahetusadsorptsioon ja näiteid selle rakendamise kohta analüüsis. Kaasasadestumise kasutamine analüüsis; kollektorid ehk "kandjad". Sadestaja valik; sademe optimaalsed omadused; anorgaanilised ja orgaanilised sadestajad. Kvantitatiivse sadestamise tingimused seoses sademete teatud lahustuvusega; sademete lahustumisest tingitud kadude arvutamine sadestamisel ja pesemisel.

Töötehnika ja arvutamine kaalanalüüsis

Kaalutise suuruse arvutamise põhiprintsiibid. Sadestaja hulga arvutamine. Kvantitatiivse sadestamise tehnika.

Filtrimine; filtri valik. Filtertiiqlid. Pesemine ja selle tehnika. Sademete kuivatamine, põletamine ja kuumutamine. Nende operatsioonide tehnika.

Kaalanalüüsi resultaate arvutamine, analüütilised faktorid ja nende tähtsus. Peamised vigade allikad ja kaaluliste määramiste täpsusaste.

Mahtanalüüs

A. Sissejuhatus

Mahtanalüüsi üldised printsiibid. Mahtanalüüsis kasutatakse reaktsioonidele esitatavad nõuded. Mahtanalüüsi meetodite klassifikatsioon. Ekvivalendid ja grammekvivalendid, nende arvutamine. Ekvivalendi olenevus reaktsioonist.

Analüüsi tehnika. Mõõtmised mahtanalüüsis. Tiitritud lahused ja nende valmistamise viisid. Lahuste kontsentratsioonide väljendamine viisid (normaalsus, molaarsus, tiiter, tiiter määratava aine peale ehk empiiriline tiiter, paranduskoefitsient ehk -faktor). Standardised tiitritud lahused; põhiained (lähteained), "fiksanaalid". Mahulise määramise viise: otsene, asendus, jäägi järgi.

Tiitrimise tehnika. Ekvivalentsuspunktide määramine. Indikaatorid ("sisemised" ja "välimised").

Arvutamised. Eelnevad arvutamised ja resultaate arvutamine.

B. Sadestamis- ja kompleksmeetodid

Sadestamismeetodite karakteristik.

Argentomeetria, meetodi olemus ja tiitrimiskõverad. Ekvivalentsuspunkti kindlaksmääramise meetodid (ilma indikaatorita, kromaat- või adsorptsioonindikaatoriga).

Tiotsüanaatometria, meetodi olemus, põhiained ja töölahuste võrdlev püsivus.

Merkurimeetria. Merkurimeetria indikaatorid. Elavhõbenitraadi lahuse valmistamine, põhiained. Elavhõbenitraadi lahuse säilivus. Halogeenide merkurimeetriline määramine.

Merkuromeetria.

Kompleksomeetria. Meetodi printsiip. Tsüaniidide tiitrimine. Kompleksoonid. Kompleksonomeetrilise tiitrimise olemus. Tähtsamad kompleksonomeetrilised indikaatorid (metallindikaatorid). Vee kareduse määramine.

D. Neutraliseerimismeetod

Meetodi olemus. Tiitrimiskõverad, nende arvutamine. Tiitrimiskõveraid mõjutavad tegurid. Tiitrimiskõverate praktiline tähtsus. Tugevate ja nõrkade hapete ning aluste tiitrimine.

Neutraliseerimisindikaatorid. Nende üldine keemiline karakteristika, ioon-kromofoorne indikaatorite teooria. Pöördealad. Seos indikaatori dissotsiatsioonikonstandi ja pöördeala vahel. Indikaatorid (metüüloranž ja fenoolftaleiin), nende pöördealad. Segatud indikaatorid. Universaalindikaatorid. Fluorestsentsindikaatorid. Indikaatorite valik. Ekvivalentsuspunkt ja tiitrimise lõpp-punkt. Tiitrimise vead, nende arvutamine. Vesinikioonide kontsentratsioonide määramine indikaatorite abil.

Paljualuseliste hapete tiitrimine; tiitrimiskõverad. Hapude soolade lahuste pH. Nõrkade hapete ja aluste soolade tiitrimine.

Hapete ja aluste tiitritud lahuste valmistamine; tiitri kindlaksmääramiseks kasutatavad põhiained. Neutraliseerimismeetodi kasutamise näiteid (hapete ja aluste, karbonaatide, vesinikkarbonaatide ja vee kareduse määramised, ammoniaagi määramine ammoniumsoolades, lämmastiku määramine orgaanilistes ainetes, soolade kontsentratsiooni määramine pärast kationeerimist).

E. Oksüdeerimis-redutseerimismeetodid

Üldised printsiibid. Oksüdeerimise-redutseerimise tasakaalukonstandi arvutamine. Oksüdeerimise-redutseerimise tiitrimiskõverad. Oksüdeerimise-redutseerimise indikaatorid (difenüülamiin, fenüülantranüülhape jt.), nende rakendamise teooria. Elementide määramine nende eelneva oksüdeerimisega või redutseerimisega. Redukti ja vedelamalgamade kasutami-

ne. Oksüdeerimis-redutseerimisalased seotud reaktsioonid.

Permanganomeetria. Permanganaadi oksüdeeriv toime happelistes ja leelistes keskkondades.

Kaaliumpermanganaadi tiitritud lahuse valmistamine. Põhiained permanganaadi tiitri kindlaksmääramiseks. Kaaliumpermanganaadi lahuste säilivus ja alalhoiutingimused.

Permanganomeetrilise meetodi kasutamine. Kloriidioonide manuluse mõju permanganaadiga tiitrimisel; raua määramine soolhappelises keskkonnas. Kaitsesegu toime.

Permanganomeetrilise meetodi peamised vigade allikad.

Dikromatomeetria. Meetodi olemus ja rakendamise näiteid. Eelised ja puudused permanganomeetriaga võrreldes.

Bromatomeetria. Meetodi olemus. Indikaatorid (metüülpunaane, metüüloranž). Näiteid bromatomeetria kasutamise kohta (Sb^{3+} määramine; fenoolide, Al^{3+} , Mg^{2+} ja teisi määramisi o-oksükinoliini abil).

Jodomeetria. Jodomeetriliste määramiste olemus, ekvivalentsuspunkti määramine. Joodi ja tiosulfaadi tiitritud lahuste valmistamine ja säilitamine. Keskkonna pH mõju jodomeetrilisele määramisele. Ekvivalentsuspunkti kindlaksmääramise viisid. Oksüdeerijate, redutseerijate ja hapete jodomeetrilise määramise näiteid. Vigade allikad.

Arusaamad tserimeetriast, vanadomeetriast, titanomeetriast ja nende praktilisest rakendamisest.

Kvantitatiivne analüüs

N ä i d i s ü l e s a n d e d

Jrk. nr.	Ülesanded	Määramise meetodid
1	2	3
1.	Sulfaadi või baariumi määramine	Kaaluline määramine
2.	Raua määramine	Hüdroksiidi sadestamine
3.	Alumiiniumi määramine	Ortooksükinolinaadina määramine
4.	Dolomiidi või happes lahustuva silikaadi analüüs	Kaaluline määramine (või kompleksomeetriliselt kahe indikaatori järgi)

1	2	3
	MnO ₄ ⁻ määramine (tiitri määramine oksalaadiga)	Permanganomeetria
	MnO ₂ määramine	- " -
	Fe ³⁺ määramine eelneva redutseerimisega reduktooris	- " -
5.	Tiosulfaadi tiitri määramine. Vase määramine	Jodomeetria
6.	Kaaliumbromaaadi tiitri määramine Fenoolide määramine	Bromatomeetria - " -
7.	Höbenitraadi tiitri määramine Halogeenide määramine	Argentomeetria - " -
8.	Happe ja aluse tiitri määramine Karbonaadi, H ₃ PO ₄ või NH ₃ määramine ammooniumi soolades	Kesendustiitrimine - " -
9.	a) Vee kareduse või b) Zn ²⁺ ja Cu ²⁺ või d) Zn ²⁺ ja Ni ²⁺ määramine	Kompleksomeetria - " - - " -
10.	Sulami, räbu või loodusliku mineraali analüüs	Kompleksomeetria või teised meetodid
11.	Aine analüüs, mis sisaldab 2-3 komponenti (arvestustöö)	Mitmesugused meetodid

Füüsikalis-keemilised ja füüsikalised analüüsimeetodid

Füüsikalis-keemiliste analüüsimeetodite iseärasused ja eelised: kõrge tundlikkus, selektiivsus, resultaate tööparasus. Füüsikalis-keemiliste analüüsimeetodite tähtsus toodangu kontrollimisel (kiirus, pidev kontrollimise võimalikkus ja selle automatiseeritavus). Füüsikalis-keemiliste analüüsimeetodite arenguvõimalusi. Nende meetodite üldine ülevaade ja klassifikatsioon (elektromeetrilised, optilised, radiomeetrilised, sorptsioonid jt.).

1. Elektromeetrilised analüüsimeetodid

a) Potentsiomeetria. Potentsiomeetrilise analüüsi alused. Potentsiomeetriline tiitrimine neutraliseerimise, sadestamise,

kompleksimoodustamise, oksüdeerimise-redutseerimise meetoditel. Potentsiomeetriline tiitrimine veevabas keskkonnas. Automaatne tiitrimine ja tootmise kontroll.

b) Polarograafia. Polarograafia alused. Fooni tähtsus polarograafiliste määramiste korral. Kõrvalainete mõju polarograafilise analüüsi resultaatile. Mitmesuguste oksüdeerijate ja redutseerijate polarograafiline määramine. Orgaaniliste ainete polarograafia.

d) Amperomeetria. Meetodi olemus. Kasutamisalad. Amperomeetrilise tiitrimise tüüpilised juhud veekeskkonnas. Kõverate karakteristikad ja ekvivalentsuspunkti leidmine nende järgi. Amperomeetrilise tiitrimise kasutamine anorgaaniliste ja orgaaniliste ainete analüüsis. Tiitrimine veevabas keskkonnas.

e) Elektrokaalanalüüs. Meetodi olemus. Elektrokaalanalüüsi meetodid. Elektrokaalanalüüs välimise vooluallikaga. Sise-elektrolüüsi meetod; meetodi mitmesugused variandid.

g) Teised elektromeetrilised meetodid (lühidalt). Konduktomeetriline tiitrimine. Kõrgsagedustiitrimine. Kulonomeetriline analüüs. Nende meetodite tähtsamad kasutamisalad.

2. Optilised analüüsimeetodid

Spektraalanalüüsi absorptsioonimeetodid. Absorptsioon-spektraalanalüüsi meetodid monokromaatilises kiirguses. Ühe või mitme komponendi kvantitatiivne määramine uuritavates proovides. Spektrofotomeetriline analüüs nähtavas, infrapunases ja ultraviolet-spektri osas. Absorptsioonanalüüsi meetodid mitteranges monokromaatilises kiirguses, fotomeetriline (kolorimeetriline), visuaalne ja fotoelektriline analüüs.

3. Teised optilised meetodid

Fluorestsentsanalüüs, selle olemus.

Fototurbidimeetria, selle olemus.

Kombineeritud hajumise meetod. Röntgenoskoopiline analüüs.

Optilised meetodid ekvivalentsuspunkti kindlaksmääramiseks

mahtanalüüsis: a) Fotoelektriline tiitrimine värviliste indikaatoritega. Tiitrimiskõvera kuju. Ekvivalentsuspunkti leidmine.

b) Fototurbomeetriline tiitrimine. Mitmesugused tiitrimise juhud: kuni hägu tekkimiseni, kuni hägu kadumiseni, hägumise maksimumi järgi. Nende meetodite teoreetilised alused ja analüüsivigade allikad.

d) Fluorestsentsitiitrimine. Fluorestsentsindikaatorite kasutamine neutralisatsiooni, sadestamise, oksüdeerimise-redutseerimise reaktsioonides.

4. Emissioonspektroskoopia

Kvalitatiivse ja kvantitatiivse emissioonspektraalanalüüsi alused. Visuaalse, fotograafilise ja fotoelektrilise emissioonanalüüsi meetodid. Leekfotomeetria. Meetodi lühike karakteristika. Leelis- ja leelismuldmetallide määramine.

5. Sorptsioonsed meetodid

Kromatograafia. Mitmesugused kromatograafilise analüüsi meetodid: molekulaarne,ioonvahetus-, sette-, jaotuskromatograafia. Gaasilise ja termogaasilise kromatograafia iseärasusi.

6. Radiomeetrilised analüüsimeetodid

Radiomeetriliste analüüsimeetodite alused. β - ja α - kiirguse intensiivsuse mõõtmise meetodid ja aparatuur. Ohutustehnika radioaktiivsete ainetega töötamisel. Isotoopse lahjenduse analüüsimeetod. Radiomeetriline tiitrimine. Elementide kvantitatiivne määramine ~~kana~~ ~~püsivate~~ isotoopide kasutamise abil. Aktivatsioonanalüüs.

Soovitatavad praktilised tööd füüsikalises-keemiliste analüüsimeetodite alal

Analüüsimeetodid	Soovitatavad ülesanded (valiku järgi)
1	2

I. Elektromeetrilised meetodid

1. Potentsiomeetria 1. Punver- ja tehniliste lahuste (roisk-

vee, elektrolüütvannide, mineraalvee)
pH määramine

2. Kesendustitrimine

3. a) Oksüdeerimis-redutseerimismeetodid:
raua ja mangaani määramine

b) Jodiid- ja kloriidioonide määramine
segus

2. Polarograafia

1. Kvalitatiivne vase, kaadmiumi ja tsin-
gi avastamine sulamis

2. Lisandite meetod - kaadmiumi määramine

3. Kalibreerimiskõverate meetod - sama

4. Krooni määramine terastes

5. Hõbeda määramine tahkel elektroodil

6. Aldehüüdide, ketoonide määramine

7. Heksakloortsükloheksaani γ -isomeeri
määramine

II. Optilised mee-
todid

1. Spektrofotomeet- a) Co^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , NO_3^- , NO_2^- jt.
ria soolade kvantitatiivne määramine

b) Binaarsete segude analüüs

Näited:

nikli ja koobalti, kromaaži ja permanga-
naadi, nitriti ja nitraadi soolade segu

2. Fotoelektriline a) Värvilise aine kontsentratsiooni mää-
kolorimeetria ramine lahuses (vastavalt erialale)

b) Kolorimeetiline määramine pärast eel-
nevat kontsentreerimist ekstraheerimi-
sega, sadestamisega kollektori abil
jne.

3. Spektroskoopia 1. Poolkvantitatiivne analüüs stiloskoo-
bil, stilomeetril

Näited:

tsingi ja vase määramine valgevases,
mangaani määramine terastes

2. Kvantitatiivne analüüs spektrograafi
abil. Näide - räni määramine terastes
kolme etalooni meetodil

4. Leekfotomeetria Liitiumi, naatriumi jt. määramine

III. Radiomeetrili-
sed meetodid

1. Radiomeetrilise tiitrimise meetod

Näited:

a) Mg^{2+} määramine soolades P^{32} abil

b) Sulfaatiooni määramine BaCl_2 lahusega,
mis sisaldab ThX

2. Isotoopse lahjendamise meetod

Näited:

- a) Strontsiumisisalduse määramine lahuses
- b) Kaaliumkloriidi määramine segus naatriumkloriidiga

IV. Kromatograafia

1. Ioonvahetuskromatograafia

Näited:

- a) Alumiiniumi ja tsingi eraldamine kationiidiga CBC ja nende kvantitatiivne määramine
- b) Alumiiniumi ja raua eraldamine viimase määramisega
- d) $(\text{TiO})^{2+}$ ja VO_3^- eraldamine komplekside kujul vesinikülihapendiga ja nende kolorimeetriline määramine
- e) Ammoniaagi ja metüülamiinide eraldamine tärglisse kolonnil

2. Paberchromatograafia

Näited:

- a) Nikli ja vase mikrohulkade määramine
- b) Aminoahapete eraldamine
- a) Aniliini määramine veevabas äädikhappes perkloorhappega tiitrides
- b) NaOH ja naatriumatsetaadi määramine tiitrimisega glükooli keskkonnas
- d) Nõrkade ja väga nõrkade hapete segu määramine kvaternäärsete ammooniumalustega metüülisobutüülketooni keskkonnas

Tiitrimine veevabades keskkondades

Ekvivalentsuspunkti mõningad indikatsioonimeetodid mahtanalüüsis

a) Konduktomeetriline meetod

Hapete tiitrimine leelisega

Sulfaatide tiitrimine Ba^{2+} -ga

b) Fototurbidimeetriline meetod

Molübdaatide tiitrimine Pb^{2+} -ga

d) Luminestsentsmeetod

Näited:

- a) Neutraliseerimismeetodil tiitrimine luminestsentsindikaatorite juuresolekul
- b) Fluoriidide ja silikofluoriidide tiitrimine alumiiniumsulfaadiga moriini juuresolekul

Märkus: Vastavalt kõrgema õppeasutuse profiilile eriteadlaste ettevalmistamisel ja õppetöö tingimustele soovitatakse analüütilise keemia kateedril valida toodud nimekirjast 8 - 10 tööd (näiteks üks töö igalt alalt).

K I R J A N D U S

KVALITATIIVNE ANALÜÜS

Õpikud

1. В.Н.Алексеев. Курс качественного химического полумикроанализа, Госхимиздат, 1958.
2. В.Н.Алексеев, Качественный анализ, Госхимиздат, 1958.
3. В.И.Петрашень, Качественный химический анализ, Госхимиздат, 1948.
4. А.П. Крешков, Основы аналитической химии, том I, Госхимиздат, 1961.

Täiendav kirjandus

1. Н.И.Блок, Качественный химический анализ, Госхимиздат, 1952.
2. И.П.Алимарин, В.Н.Архангельская, Качественный полумикрохимический анализ, Госхимиздат, 1952.
3. Н.А.Тананаев, Капельный метод, Госхимиздат, 1954.
4. Н.П.Комарь, Основы качественного анализа, Изд. Харьковского университета, 1955.
5. A. Paris, Keemilise analüüsi praktikum I, RK "Teaduslik Kirjandus", 1945.
6. H. Arro, R. Ott, H. Vilbok, Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi praktikumi juhend, TPI rotaprint, 1965.

KVANTITATIIVNE ANALÜÜS

Õpikud

1. Е.В.Алексеевский, Р.К.Гольц, А.П.Мусакин, Количественный анализ, Госхимиздат, 1953.

2. А.П.Крешков, Основы аналитической химии, том 2, Госхимиздат, 1961.

Täiendav kirjandus

1. И.М.Кольтгоф, В.А.Стенгер, Объемный анализ, том I, Теоретическая часть, 1950; том 2, Практическая часть, 1952, Госхимиздат.
2. И.М.Кольтгоф, Р.Бельцер, В.А.Стенгер, А.Ж.Матсуяма, Объемный анализ, том 3, Госхимиздат, 1961.
3. А.К.Бабко, И.В.Пятницкий, Количественный анализ, Госхимиздат, 1956.
4. А.П.Мусакин, А.И.Храпковский, С.П.Шайкинд, С.М.Эфрос, Задачник по количественному анализу, Госхимиздат, 1953.
5. А.А.Ярославцев, Сборник задач по аналитической химии, 1959.
6. Комплексометрия, сборник переводов, Научно-техническое изд. хим. литературы, 1958.
7. И.М.Кольтгоф и Е.Б.Сендаль, Количественный анализ, Госхимиздат, 1948.

FÜÜSIKALIS-KEEMILISED ANALÜÜSIMEETODID

Opikud

1. М.С.Ляликов, Физико-химические методы анализа, Metallurgиздат, 1951.
2. А.К.Бабко, А.И.Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, М. - Л., 1951.
3. С.Л.Мандельштам, Введение в спектральный анализ, Гостехиздат, М.- Л., 1946.
4. Абсорбционная спектроскопия, перевод с английского, ИЛ, 1953.
5. А.П.Крешков, Практическое руководство по кислотно-основному титрованию в неводных средах, МХТИ, 1958.

Täiendav kirjandus

1. Миллер, Полярография,
2. I. H. Harley, E. W. Wiberley, Instrumental analysis, New York - London, 1954.
3. Г.В.Юнг. Инструментальные методы химического анализа, ГХИ, 1960.

4. P. Delahay, Instrumental analysis, New York, 1957.
5. В.И.Спицын и др., Методы работы с применением радиоактивных индикаторов, изд. АН СССР, 1955.
6. Р. Блок, Р.Лестранж, Т.Цвейг, Хроматография на бумаге, ИЛ, 1954
7. Шанти, Р.Палит, Мерх Натх Дас, Г.Р.Сомаяджулу, Неводное титрование, Госхимиздат, 1958. Перевод с английского под редакцией А.П.Крешкова.

Käsiraamatud

1. Анализ минерального сырья под ред. Ю.Н.Книповича и Ю.В.Морачевского, Госхимиздат, 1956.
2. А.М.Дымов, Технический анализ руд и металлов, Металлургия, 1944.
3. С.Ю.Файнберг, Анализ руд и цветных металлов, Металлургия, 1958.
4. В.Ф.Гиллербрандт, Г.Э.Лендель, Г.А.Брайт, Д.И.Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, 1957.
5. Реактивы неорганические. Сборник стандартов, Стандартгиз. 1949.
6. Справочник химика, том I, 2, 3, Госхимиздат, 1951.
7. Краткий справочник химика, Госхимиздат.
8. Dr. W. Fresenius und I. Jander, Handbuch der analytischen Chemie.

Perioodiline kirjandus

1. Журнал аналитической химии.
2. Заводская лаборатория.
3. Реферативный журнал "Химия".
4. Chemical Abstracts.
5. Chemisches Zentralblatt.
6. Analyst.
7. Analytical Chemistry.
8. Analytical Abstracts.

MAHTANALÜÜS

Sissejuhatus

Mahtanalüüsiks nimetatakse kvantitatiivse keemilise analüüsi eriharu, mis kasutab ainete määramiseks tuntud kontsentratsiooniga reaktiivlahuseid. Lisades kindlale mahule analüüsitava aine lahusele kuni reaktsiooni lõpuni reaktiivlahust, arvutatakse reaktsioonist osavõtnud aine hulk analüüsitavas lahuses reaktiivlahuse mahu ja kontsentratsiooni kaudu. Määramiseks kasutatavat reaktiivlahust nimetatakse mõõtelahuseks (ka töölahuseks) ja määramist ennast tiitrimiseks. Reaktsiooni lõpp analüüsitava aine lahuse ja töölahuse vahel määratakse kindlaks indikaatorite abil.

Mahtanalüüsis kasutatavad reaktsioonid peavad vastama teatud nõuetele:

- 1) kulgema vajaliku kiirusega,
- 2) toimuma kindlas reageerivate ainete vahekorras ja praktiliselt ainult ühes suunas,
- 3) omama teravalt fikseeritavat reaktsiooni lõppu.

Kuna mahtanalüütilised meetodid võimaldavad analüüsida kiiresti ja küllaldase täpsusega, siis on mahtanalüüs omandanud väga suure tähtsuse aladel, kus tuleb teha suurel arvul seeriamääramisi, nagu tehnoloogiliste protsesside kontrollimisel tööstustes, reaktsioonide käigu uurimisel teaduslikes töodes jne.

Mahtanalüüsis kasutatavaid meetodeid liigitatakse reaktsioonide iseloomu järgi kolme suurde rühma:

- 1) neutraliseerimis- (kesendus-) meetodid,
- 2) sadestus- ja kompleksmeetodid,
- 3) hapendus- ja taandusmeetodid.

Mõõteriistad ja nende käsitlemine

Mahtanalüüsis tarvitatakse lahuste mõõtmiseks mõõtekolbe,

bürette ja pipette. Laboratooriumides kasutatavad mõõteriistad on tavaliselt tehaste masstoodang, mistõttu ei saa usaldada tehaste poolt mõõteriista peale märgitud mahte. On tavaks, et analüütik kasutab ainult tema enda poolt kontrollitud - kalibritud mõõteriistu. Seismisel, aga ka pikemaajalisel tarvitamisel kattuvad mõõteriistad õhukese rasvakihiga. Rasvakihiga kattunud büreti või pipeti seinad ei märgu vedelikust, mistõttu kasutamisel voolab nendest välja rohkem vedelikku kui puhastest mõõteriistadest, mille seinad märguvad. Kui mõõteriistast lahuse väljalaskmisel järelvalguv lahusekelme tõmbub tilkadena seinale, on mõõteriist tarvitamiskõlbmatu ja seda tuleb puhastada. Puhastamiseks kasutatakse:

a) kaaliumdikromaadi lahust kontsentreeritud väävelhappes (~ 10 g $K_2Cr_2O_7$ poole liitri konts. H_2SO_4 peale);

b) kaaliumpermanganaadi leelisest lahust (20 g $KMnO_4$ + 20 g tehnilist NaOH-d poole liitri vee kohta).

Mõõtekolbide ja bürettide puhastamiseks valatakse neisse veidi puhastuslahust, kallutatakse mõõteriista nii, et puhastuslahus puutuks kokku kogu mõõteriista sisepinnaga, ja lastakse veidi seista. Kui seismisel puhastuslahus tõmbub tilkadena mõõteriista seintele, kallutatakse ja pööratakse riista seni, kuni seismisel puhastuslahuse kelme enam tilkadena kokku ei tõmbu. Puhastuslahus valatakse selle säilitamiseks ettenähtud nõusse tagasi. Pipeti puhastamisel pistetakse pipeti ots puhastuslahusesse ja imetakse sellesse veidi puhastuslahust. Pipett suletakse parema käe esimese sõrmega ja pipeti kallutamise ning pööramisega kaetakse tema sisepind puhastuslahuse kelmega. Pipetti pööratakse ja kallutatakse seni, kuni puhastuslahuse kelme ühtlaselt katab pipeti sisepinna, ja ülejäänud puhastuslahus lastakse tagavararõusse tagasi. Umbes 20 - 30 min. seismise järel loputatakse pipetti destilleeritud veega (mitte kraaniveega, sest viimane sisaldab pumpe läbimise tõttu õli). Leelise kaaliumpermanganaadi lahuse kasutamisel destilleeritud veega loputamise järel käsitletakse kontsentreeritud soolhappega, et lahustada orgaaniliste ainete hapendumisel seintele tekkinud mangaandioksiidi. Lõpuks pestakse destilleeritud veega. Pipettide puhastamisel ja pesemisel lahuse (pesuvee) väljalaskmisel jääb pipeti alumisse

otsa veidi (2 - 3 tilka) lahust. Seda ei tohi ühelgi juhul kõrvaldada pipetist hingeõhu läbipuhumisega, sest siis kattub pipett mõnekordse läbipuhumise järel uuesti rasvakelmega.

Kontrolliks, kas puhastamine on olnud täielik, valatakse bürett või imetakse pipett vett täis ja lastakse tühjaks. Kui järelvalguv veekelme tõmbub tilkadena seintele, tuleb puhastamist korrata. Kui aga tilku ei teki, on mõõteriist kasutatav

Kaliibrimine

Mõõteriistade ruumala määramisel on aluseks nn. tõeline liiter, s.o. ruumala, mis on ühel kilogrammil veel, kaalutuna õhuvabas ruumis suurima tiheduse ($+4^{\circ}\text{C}$) puhul. Et aga klaasi soojuspaisumise tõttu klaasõhu ruumala temperatuuri muutumisel muutub, saab mõõteriistal ainult mingil kindlal temperatuuril olla kindel ruumala. Selleks temperatuuriks on kokkuleppeliselt valitud 20°C .

Allpool on esitatud tabel, mis näitab grammides, kui palju ühest kilogrammist vähem tuleb kaaluda vett üheliitrisse kolbi temperatuuril $t^{\circ}\text{C}$, et selle kolvi ruumala 20°C juures oleks täpselt üks liiter. (Teistel mõõteriistadel vastav osa või kordne sellest).

Tabel mõõteriistade kaliibrimiseks

$t^{\circ}\text{C}$	g	$t^{\circ}\text{C}$	g	$t^{\circ}\text{C}$	g
9	1,563	16	2,200	23	3,407
10	1,614	17	2,341	24	3,618
11	1,685	18	2,492	25	3,839
12	1,766	19	2,653	26	4,070
13	1,857	20	2,824	27	4,311
14	1,958	21	3,005	28	4,562
15	2,069	22	3,196	29	4,828

Mõõtekolvi kaliibrimisel kuiv ja puhas kolb kaalutakse tavaliselt apteegikaaludel (100 ml väiksemad kolvid - analüütilistel kaaludel).

Mõõteriistu ei tohi kuivatada soojendamisega termostaatides, samuti ei tohi mõõteriistu kokkupuutesse riia kuumade

lahustega, sest klaas soojenemisel paisub ega võta jahtumisel oma endist ruumala kuigi kiiresti tagasi. Mõõtekolbide kuivatamiseks loputatakse veega pestud kolbi esmalt alkoholiga, siis eetriga ja imetakse kolvist õhku läbi. Bürette ja pipette ei ole vaja kuivatada, kui töötatakse vesilahustega.

Kolb täidetakse samas ruumis seisnud destilleeritud vee-ga (kolvi ja vee temperatuur peavad olema võrdsed) tehases kolvi kaelale tehtud märgini, kolvi kaelale jäänud veetilgad kuivatatakse filterpaberiga ja seejärel kaalutakse uuesti. Vee kaalu, temperatuuri ja antud tabeli abil leitakse kolvi maht. Näiteks 250 ml mahuga mõõtekolvi kaliibrimisel 18°-se veega, peab kolvis oleva vee kaal võrduma:

$$250 - \frac{2,492}{4} = 249,377 \text{ g}$$

Kui kaliibrimisel oli vee kaal näiteks 249,01 g, siis kolvi maht on

$$\frac{250 \cdot 249,01}{249,377} = 249,6 \text{ ml}$$

ja selle mahuga tuleb arvestada kolvi kasutamisel. Paremini on teha kolvi kaelale uus märk, millele vastaks maht 250 ml. Selleks kaalutakse 250 ml mahule vastav vee kaal (18°C juures 249,377 g) mõõtekolbi, kleebitakse sirge servaga paber ümber kolvi kaela nii, et paberi serv jääb vee nivoo alumise kumerusega ühele tasapinnale, ja kaetakse paberi äär ning selle lähedusest kolvi kael õhukese parafiinikelmega. Hoides noatera vastu paberi serva ja pöörates kolbi, lõigatakse parafiinikelmesse ringjoon. Ringjoonele pannakse tilk kanget fluorvesinikhapet, mis söövitab paari minuti jooksul püsiva märgi kolvi kaelale.

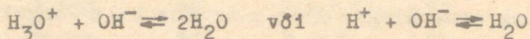
Büreti kaliibrimisel täidetakse see veega ja lastakse tavalise tiitrimise kiirusega 0 - 5 ml, 0 - 10 ml, 0 - 15 ml jne. vett välja kuiva kaalutud ja kaanega suletavasse kaaluklaasi ning kaalutakse. Täpsemate tööde tarvis kaalutakse iga ml tagant. Vee temperatuuri ja vee kaalu kaudu arvutatakse büreti vastava vahemiku maht. Kaliibrimise andmetel joonestatakse graafik, mida kasutatakse büretist väljalastud ja büreti skaalalt loetud lahuste mahtude ümberarvutamiseks. Sellest järeldub, et igit tiitrimist tuleb alustada null-

punktist. Kui kasutatakse kaliibrimata büretti, siis võib tiitrimist alustada ükskõik millisest seisust.

Pipeti kaliibrimisel imetakse sellesse destilleeritud vett veidi üle tehase poolt tehtud märgi, suletakse pipett esimese sõrmega ja lastakse sõrme kergelt edasi tagasi nihutades vee nivoo pipetis märgini langeda. (Loetakse vee nivoo alumist kumerat pinda.) Siis suletakse pipett tugevamini sõrmega, kuivatatakse puhta rätiga väljast pipeti alumine ots ja lastakse vesi kuiva kaalutud ja kaanega suletavas kaaluklaasi. Väljalaskmisel hoitakse pipetti otse püsti, väljalaske avast vastu kaaluklaasi seina (milleks kallutatakse kaaluklaasi), ja lastakse vett vabalt välja voolata. Niipea kui vaba jook on lõppenud, võetakse pipett ära, suletakse kaaluklaas kaanega ja kaalutakse. Vee temperatuuri ja kaalu kaudu arvutatakse pipeti maht. Kaliibrimist korratakse seni, kuni kolm üksteisele järgnevat tulemust ei erine omavahel rohkem kui 0,1 %. Üksteisele järgnevate kaliibrimiste tulemuste kokkulangevus on üliõpilasele või algajale analüütikule enesekontrollik, näitab, et ta on omandanud õige pipeteerimise tehnika.

NEUTRALISEERIMIS (KESENDUS) MEETODID

Kesendusmeetodid põhjenevad reaktsioonil



Nendega saab kvantitatiivselt määrata happeid ja aluseid, samuti ka mitmeid sooli, mis reageerivad hapete või alustega stõhhiomeetrilises vahekorras. Nii saab ammooniumsooli tiitrida alustega, karbonaate hapetega jne.

Ülaltoodud võrrand on ka vee dissotsiatsiooni võrrand. Rakendades massitoime seadust antud tasakaalule, saame:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K$$

Tavalisel temperatuuril (+22°C) on vee dissotsiatsiooni konstant $1,8 \times 10^{-16}$. Arvestades vee väga väikest dissotsiatsiooni

võime ilma suurema veata tasakaalus oleva dissotsieerumata vee kontsentratsiooni lugeda konstantseks suuruseks ja arvuliselt võrdseks:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{997,8}{18} = 55,4 \text{ mooli/l}$$

(kus 997,8 on ühe liitri vee kaal 22°C juures).

Tasakaalu avaldisest lähtudes saame:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \times 10^{-16} \times 55,4 = 1,10^{-14}$$

Avaldist:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_v$$

nimetatakse vee ioonkorrutiseks, mis kehtib nii puhta vee kui ka kõikide vesilahuste kohta.

Vee puhul $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, hapetes $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, alustes $[\text{H}^+] < 10^{-7}$. Näiteks 0,01 n soolhappe puhul, eeldades happe täielikku dissotsiatsiooni, $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ g-iooni/l. Kuna korrutis:

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

siis $[\text{OH}^-]$ peab olema:

$$\frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ g-iooni/l}$$

Puhtpraktilistel kaalutlustel ei väljendata lahuste happe-sust vesinikioonide kontsentratsiooniga, vaid negatiivse logaritmiga sellest, mida tähistatakse pH-ga:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Arvutusnäiteid pH arvutamiseks:

$$1) [\text{H}^+] = 10^{-4} \quad \text{pH} = -\log (10^{-4}) = 4$$

$$2) [\text{H}^+] = 5 \times 10^{-5}; \quad \text{pH} = -\log (5 \times 10^{-5}) = -\log 5 + 5 = \\ = -0,6990 + 5 = 4,3$$

$$3) [\text{H}^+] = 5,8 \times 10^{-12}; \quad \text{pH} = -\log (5,8 \times 10^{-12}) = -\log 5,8 + \\ + 12 = -0,76 + 12 = 11,24$$

$$4) [\text{H}^+] = 2; \quad \text{pH} = -\log 2 = -0,3$$

Kesendusmeetodite puhul tiitrimistel muutuvad seega vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsioonid. Järgnevas käsitleme nende muutusi erinevatel juhtudel.

a) Tugeva happe ja tugeva aluse tiitrimine

Olgu meil 100 ml 0,1 n HCl-i ja tiitrimise seda 0,1 n NaOH lahusega. Tugevate hapete (nagu HCl) lahjendatud lahuste puhul võime dissotsiatsioonil lugeda praktiliselt täielikuks, seega vesinikioonide kontsentratsioon 0,1 n HCl-i lahuses võrdub 10^{-1} -ga ja pH = 1-ga.

Arvutame, millega võrdub lahuse pH, kui 100 ml 0,1 n HCl-i lahusele lisada 50, 90, 99, 99,9; 100,0; 100,1; 101 ja 110 ml 0,1 n NaOH lahust.

100 ml 0,1 n HCl-i lahuses on $100 \times 0,1 = 10$ mg-ekv HCl-i. 50 ml 0,1 n NaOH, mis sisaldab 5 mg-ekv NaOH-d, lisamise järel sisaldab lahus, mille maht on 150 ml, 5 mg-ekv neutraliseerimata HCl-i. Lahuse normaalsuse leiame seega:

$$\frac{5}{150} = 0,033 = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mg-ekv/ml}$$

ja lahuse pH = $-\log(3,3 \times 10^{-2}) = 2 - \log 3,3 = 1,5$.

90 ml 0,1 n NaOH lisamisel neutraliseerub 9 mg-ekv HCl-i, lahuses mahuga 190 ml on neutraliseerimata HCl-i 1 mg-ekv. Lahuse normaalsus seega:

$$\frac{1}{190} = 5,3 \times 10^{-3} \text{ mg-ekv/ml}$$

ja pH = $-\log(5,3 \times 10^{-3}) = 3 - \log 5,3 = 2,3$.

Kui 100 ml 0,1 n HCl-i lahusele on lisatud 100 ml 0,1 n NaOH lahust, siis hape on täielikult neutraliseeritud ja vesinikioonide kontsentratsioon lahuses võrdub vee dissotsiatsioonist tingitud vesinikioonide kontsentratsiooniga, seega lahuse pH = 7. Kui on lisatud 101 ml 0,1 n NaOH lahust, seega 1 ml 0,1 n NaOH lahust liiaga, on lahuses NaOH kontsentratsioon:

$$\frac{0,1}{201} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mg-ekv/ml}$$

lahuse pOH = $-\log(5,0 \times 10^{-4}) = 4 - \log 5 = 3,3$

ja pH = $14 - \text{pOH} = 14 - 3,3 = 10,7$

Tehes analoogilisi arvutusi teiste lisatud NaOH lahuse hulkade kohta, saame pH väärtused, mis on esitatud tabelis nr. 1. Samas tabelis on toodud ka pH-dele vastavad pOH väärtused ja pH muutused (ΔpH) ühe ml lisatud NaOH lahuse kohta $\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta c}$.

Tabel nr. 1

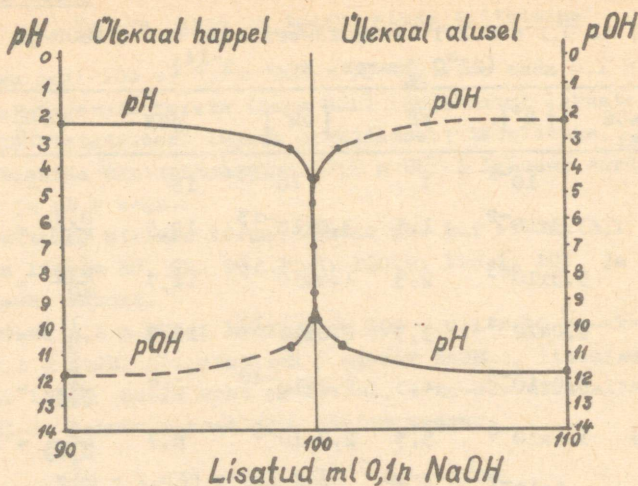
100 ml 0,1 n HCl-i neutraliseerimine 0,1 n NaOH-ga
(22°C juures, $K_v = 10^{-14}$)

Lisatud 0,1 n NaOH lahust ml	$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH	$\frac{\Delta pH}{\Delta c}$
0	10^{-1}	1	10^{-13}	13	-
50	$3,3 \times 10^{-2}$	1,5	$3,0 \times 10^{-13}$	12,5	$\frac{0,5}{50} = 0,01$
90	$5,3 \times 10^{-3}$	2,3	$1,9 \times 10^{-12}$	11,7	$\frac{0,8}{40} = 0,02$
99	$5,0 \times 10^{-4}$	3,3	$2,0 \times 10^{-11}$	10,7	$\frac{1}{9} = 0,11$
99,9	$5,0 \times 10^{-5}$	4,3	$2,0 \times 10^{-10}$	9,7	$\frac{1}{0,9} = 1,1$
99,99	$5,0 \times 10^{-6}$	5,3	$2,0 \times 10^{-9}$	8,7	$\frac{1}{0,09} = 11$
100	1×10^{-7}	7	1×10^{-7}	7	$\frac{1,7}{0,01} = 170$
100,01	$2,0 \times 10^{-9}$	8,7	$5,0 \times 10^{-6}$	5,3	$\frac{1,7}{0,01} = 170$
100,1	$2,0 \times 10^{-10}$	9,7	$5,0 \times 10^{-5}$	4,3	$\frac{1}{0,09} = 11$
101	$2,0 \times 10^{-11}$	10,7	$5,0 \times 10^{-4}$	3,3	$\frac{1}{0,9} = 1,1$
110	$2,1 \times 10^{-12}$	11,7	$4,8 \times 10^{-3}$	2,3	$\frac{1}{9} = 0,11$

Tabeli nr. 1 andmed on kujutatud joonisel nr. 1.

Tabelis nr. 1 toodud ja joonisel nr. 1 kujutatud andmetest järeldub, et tiitrimisel pH algul muutub aeglaselt, ekvivalentsuspunkti ligidal aga kiiresti. Nii 0,02 ml (ühe tilga maht 0,03-0,04 ml) 0,1 n NaOH lahuse lisamisel pH muutub 3,4 ühiku võrra ekvivalentsuspunkti ligidal, tiitrimise algul 90 ml 0,1 n NaOH lahuse lisamisel aga ainult 1,3 ühiku võrra. Suure hüppe tõttu pH väärtustes ekvivalentsuspunkti ligidal on tugeva happe tiitrimisel tugeva alusega ekvivalentsuspunkti võimalik määrata suure täpsusega. Tugeva happe neutraliseerimisel tugeva alusega pH joon lõikab ekvivalentsusjoont puhta vee pH väärtuse ($pH = 7$) juures.

Ekvivalentsuspunkti ligidal hüppe suurus pH väärtustes oleneb tiitritavate lahuste kontsentratsioonist. Tabelisse



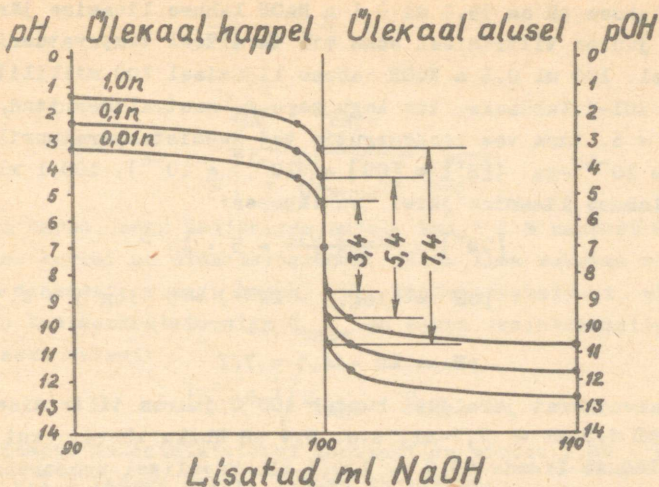
Joonis nr. 1. 0,1 n HCl neutraliseerimine
0,1 n NaOH-ga.

nr. 2 on koondatud ja graafiliselt joonisel nr. 2 kujutatud andmed 1 n, 0,1 n ja 0,01 n HCl-i tiitrimisel samade kontsentratsioonidega NaOH lahustega pH väärtuste kohta.

Tabel nr. 2

Tiitrimisel tugeva happe ja tugeva aluse kontsentratsiooni mõju pH muutustele (tiitritakse 100 ml hapet)

Lisatud NaOH 1 n, 0,1n, 0,01 n lahust ml	Lahuse pH väärtused		
	1 n	0,1 n	0,01 n
0	0	1	2
50	0,5	1,5	2,5
90	1,3	2,3	3,3
99	2,3	3,3	4,3
99,9	3,3	4,3	5,3
100	7,0	7,0	7,0
100,1	10,7	9,7	8,7
101	11,7	10,7	9,7
110	12,7	11,7	10,7



Joonis nr. 2. Happe ja aluse kontsentratsiooni mõju tiitrimiskõveratele.

Tabelis toodud ja joonisel kujutatud andmete analüüs näitab, et 1 n lahuste puhul hüppe suurus on 7,4, 0,1 n lahuste puhul 5,4 ja 0,01 n lahuste puhul 3,4 pH ühikut.

Sellest ei tule teha vale järeldust, nagu oleks suuremate kontsentratsioonidega lahustega tiitrimine täpsem. Suuremate kontsentratsioonidega lahustega tiitrimisel (suuremad kui 0,1 n) lahuste mahtude lugemisel büretilt ja pipettidega mõõtmistel kaasnevad vead, mis ületavad väiksemate kontsentratsioonidega lahuste tiitrimisel ekvivalentsuspunkti väiksemast hüppe suurusest tingitud vead.

Vesilahustes tiitrimisel oleneb pH hüppe suurus ekvivalentsuspunkti temperatuurist, sest vee ioonkorruktis K_w suureneb tugevasti temperatuuri tõustes. Vee keemistemperatuuril (100°C) on vee ioonkorruktise väärtus ligikaudu 100 korda suurem kui temperatuuril 18°C . Seega puhta vee korral, aga ka vesilahuste neutraalses punktis 100°C juures $\text{pH} = 6$.

Kui tiitrida 100°C juures 100 ml 0,1 n HCl-i 0,1 n NaOH-ga, siis 99,9 ml 0,1 n NaOH lahuse lisamiscl lahuse pH on:

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{0,1 \times 0,1}{199,9}\right) = -\log(5 \cdot 10^{-5}) = 5 - \log 5 = 4,3$$

s.t. lahuse pH on 99,9 ml 0,1 n NaOH lahuse lisamise järel 100°C juures tiitrimisel sama mis tavalisel temperatuuril tiitrimisel. 100 ml 0,1 n NaOH lahuse lisamisel 100 milliliitrit 0,1 n HCl-i lahusele, kus kogu hape on neutraliseeritud, lahuse pH = 6, kuna vee ioonkorruptis vee keemistemperatuuril on võrdne 10^{-12} -ga ($[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-12}} = 10^{-6}$), 100,1 ml 0,1 n NaOH lahuse lisamise järel on lahuses:

$$[OH^-] = \frac{0,1 \times 0,1}{200,1} = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$pOH = -\log(5 \cdot 10^{-5}) = 5 - \log 5 = 4,3$$

ja

$$pH = 12 - 4,3 = 7,7$$

Nagu arvutusest järeldub, muutub 100°C juures tiitrimisel lahuse pH 4,3-st – 7,7-ni, s.o. 3,4 pH ühiku võrra, kui 0,1 n NaOH lahust lisada 99,9 – 100,1 ml. Tavalisel temperatuuril sama leelise hulga lisamisel muutub lahuse pH 4,3-st – 9,7-ni, s.o. 5,4 pH ühiku võrra. Sellest järeldub, et ekvivalentsuspunkti piirkonnas pH hüppe suurus väheneb kahe pH ühiku võrra, kui tiitrida 0,1 n lahuseid 100°C juures. Mida suurem on pH hüppe suurus ekvivalentsuspunkti ligidal, seda täpsem on tiitrimine. Sellest järeldub, et määramisi neutraliseerimismeetodil tuleb läbi viia külmalt (tavalisel temp.), soojendamata.

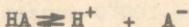
b) Nõrga happe tiitrimine tugeva alusega

Võtame näiteks 0,1 n äädikhappe neutraliseerimise 0,1 n naatriumhüdrosiidiga.

0,1 n äädikhappe puhul on hape ~1 % ulatuses ioonideks dissotsieerunud, mistõttu vesinikioonide kontsentratsioon ei võrdu happe kontsentratsiooniga.

Valem vesinikioonide kontsentratsiooni arvutamiseks nõrga happe puhul tuleb järelevald:

Hape dissotsieerub vastavalt võrrandile:



massitoime seaduse põhjal:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_{\text{hape}}$$

et

$$[H^+] = [A^-]$$

siis

$$\frac{[H^+]^2}{[HA]} = K_{\text{happe}}$$

ja

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{happe}} \cdot [HA]}$$

Nõrga happe, nagu äädikhappe puhul, kus $\sim 1\%$ happest $0,1$ n lahuse korral on dissotsieerunud, võime ilma suurema veata lugeda dissotsieerumata happe HA kontsentratsiooni võrdseks happe kontsentratsiooniga C_{happe} ja saame vesinikioonide arvutamiseks valemi:

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{happe}} \cdot C_{\text{happe}}}$$

Äädikhappe dissotsiatsiooni konstant on võrdne $1,82 \cdot 10^{-5}$, siit $0,1$ n lahuse korral lahuse pH võrdub:

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_{\text{happe}} - \frac{1}{2} \log C_{\text{happe}}$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log(1,82 \cdot 10^{-5}) - \frac{1}{2} \log 10^{-1}$$

$$pH = 2,87$$

Tiitrimise käigus kuni ekvivalentuspunktini on tegemist lahusega, kus äädikhape on segus neutraliseerimisel tekkinud soolaga naatriumatsetaat.

Et naatriumatsetaat kui tüüpiline sool, s.t. tugev elektrolüüt, praktiliselt täielikult dissotsieerub, siis aniooni kontsentratsioon soola dissotsiatsioonist võrdub soola kontsentratsiooniga:

$$[A^-]_{\text{sool}} = C_{\text{sool}}$$

ja anioonide üldkontsentratsioon lahuses võrdub happe ja soola dissotsiatsioonist tekkinud anioonide summaga:

$$[A^-]_{\text{üld}} = C_{\text{sool}} + [A^-]_{\text{happe}}$$

et

$$[A^-]_{\text{happe}} = [H^+]_{\text{happe}}$$

siis ka

$$[A^-]_{\text{üld}} = C_{\text{sool}} + [H^+]_{\text{happe}}$$

Nõrga happe kontsentratsioon tasakaalus on:

$$[HA] = C_{\text{happe}} - [H^+]$$

ja asetades need kontsentratsioonid happe dissotsiatsiooni konstandi avaldisesse:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_h$$

saame:

$$\frac{[H^+]\{C_{\text{sool}} + [H^+]\}}{C_{\text{happe}} - [H^+]} = K_h$$

Et äädikhappe dissotsiatsioon on väga väikene ja tekkinud naatriumatsetaadi praktiliselt täielik dissotsiatsioon tõrjub happe dissotsiatsiooni peaaegu täielikult tagasi, siis ei tee me kuigi suurt viga, kui loeme tasakaalus oleva happe kontsentratsiooni võrdseks happe üldkontsentratsiooniga ja aniooni kontsentratsioon võrdseks soola kontsentratsiooniga:

$$[HA] = C_{\text{happe}}, \quad [A^-]_{\text{üld}} = C_{\text{sool}}$$

Neid lähendusi arvestades saame:

$$\frac{[H^+]C_{\text{sool}}}{C_{\text{happe}}} = K_h$$

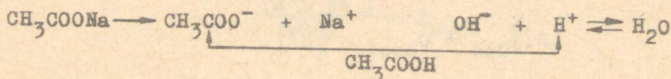
ja nõrga happe lahuses tema soolaga vesinikioonide kontsentratsiooni arvutamiseks valemi:

$$[H^+] = K_h \frac{C_{\text{happe}}}{C_{\text{sool}}}$$

Juhul kui pool happe kogusest on neutraliseeritud, siis $C_{\text{happe}} = C_{\text{sool}}$ ja vesinikioonide kontsentratsioon võrdub nõrga happe dissotsiatsiooni konstandiga:

$$[H^+] = K_{\text{happe}}$$

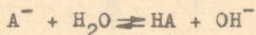
Ekvivalentsuspunktis, kus tiitritavale äädikhappele on lisatud ekvivalentne kogus naatriumhüdrosiidi, on lahuses naatriumatsetaat. Naatriumatsetaat, olles tugeva aluse ja nõrga happe soolaks, allub hüdrolyüsile:



ehk iooneses kujus: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, kus tekib vähe dissotsieeruva ühendina nõrk hädikhape.

Tuletame valemi vesinikioonide kontsentratsiooni arvutamiseks nõrga happe ja tugeva aluse soola vesilahustes.

Lähtudes hüdroolüüsi võrrandist:



saame hüdroolüüsi konstandiks:

$$K_{\text{hüdr}} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

Avaldades vee ioonkorrutise avaldisest hüdroksiidioonide kontsentratsiooni:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

ja asetades selle hüdroolüüsi konstandi avaldisse, saame:

$$K_{\text{hüdr}} = \frac{[\text{HA}] \cdot K_v}{[\text{A}^-][\text{H}^+]}$$

Happe dissotsiatsiooni konstandi avaldisest

$$K_h = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

järeldub, et

$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{H}^+][\text{A}^-]} = \frac{1}{K_h}$$

seega hüdroolüüsi konstant võrdub:

$$K_{\text{hüdr}} = \frac{K_v}{K_h}$$

Et hüdroolüüsil tekkinud dissotsieerumata happe kontsentratsioon $[\text{HA}]$ võrdub $[\text{OH}^-]$ ja soola täieliku dissotsiatsiooni puhul aniooni kontsentratsioon $[\text{A}^-]$ võrdub soola kontsentratsiooniga C_s , siis

$$K_{\text{hüdr}} = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_s} = \frac{K_v}{K_h}$$

Et $[\text{OH}^-] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$ (vee ioonkorrutise avaldisest), siis:

$$\frac{K_v^2}{[\text{H}^+]^2 \cdot C_s} = \frac{K_v}{K_h}$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_v^2 \cdot K_h}{K_v \cdot C_s}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_v \cdot K_h}{C_s}}$$

Kui äädikhape tiitrimisel naatriumhüdroksiidiga lisame leelist liiaga, siis vesinikioonide kontsentratsiooni, vastavalt ka pH arvutame ainult liiaga lisatud tugeva aluse kontsentratsioonist, kuna hüdroliis juba õige väikese liia puhul tõrjutakse tagasi.

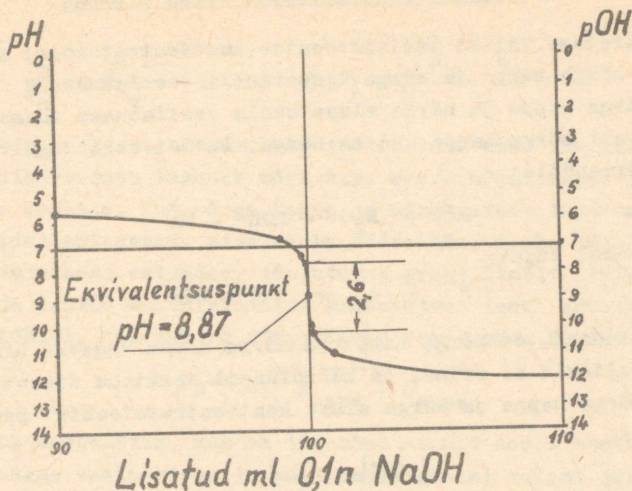
Arvutades vesinikioonide kontsentratsiooni, vastavalt ka pH väärtusi, eespool toetatud valemite põhjal 0,1 n äädikhape tiitrimisel 0,1 n naatriumhüdroksiidiga, saame andmed, mis on esitatud tabelis nr. 3 ja joonisel nr. 3.

Tabel nr. 3

100 ml 0,1 n CH_3COOH neutraliseerimine 0,1 n NaOH-ga
($K_v = 10^{-14}$)

Lisatud 0,1 n NaOH lahust ml	$[H^+]$	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta C}$
0	$1,35 \cdot 10^{-3}$	2,87	-
50	$1,82 \cdot 10^{-5}$	4,74	$\frac{1,87}{50} = 0,037$
90	$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,69	$\frac{0,95}{40} = 0,024$
99	$1,82 \cdot 10^{-7}$	6,74	$\frac{1,05}{9} = 0,117$
99,8	$3,6 \cdot 10^{-7}$	7,44	$\frac{0,70}{0,8} = 0,9$
99,9	$1,82 \cdot 10^{-8}$	7,74	$\frac{0,3}{0,1} = 3$
100,0	$1,35 \cdot 10^{-9}$	8,87	$\frac{1,13}{0,1} = 11,3$
100,1	$1 \cdot 10^{-10}$	10,0	$\frac{1,13}{0,1} = 11,3$
100,2	$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,3	$\frac{0,3}{0,1} = 3$
101	$1 \cdot 10^{-11}$	11,0	$\frac{0,7}{0,8} = 0,88$
110	$1 \cdot 10^{-12}$	12,0	$\frac{1}{9} = 0,11$

Võrreldes saadud pH kõverat tugeva happe ja tugeva aluse tiitrimisel saadud pH kõveraga, näeme, et langus happe poolel



Joonis nr. 3. 0,1 n CH_3COOH neutraliseerimine 0,1 n NaOH-ga.

on aeglasem ja hüpe palju väiksem. Peale ekvivalentse hulga naatriumhüdroksiidi lisamist mõlemad kõverad (s.o. pH väärtused) ühtivad. Iseloomulik on siinjuures, et pH kõver läbib vee neutraaljoone ($\text{pH}=7$) enne stöhhiomeetrilist lõpptäppi (s.o. kus 100 milliliitrit 0,1 n CH_3COOH -le on lisatud 100 ml 0,1 n NaOH-d). Ekvivalentsuspunkt ei asu siin mitte pH väärtuse juures 7, vaid leelises keskkonnas pH väärtuse juures ~9.

Täiesti analoogiline on olukord nõrga aluse tiitrimisel tugeva happega. Vahe seisneb ainult selles, et pH joon on lame aluse poolel ja ekvivalentsuspunkt asub happelises keskkonnas. Põhjuseks, miks ekvivalentsuspunkt asub nõrga happe ja tugeva aluse tiitrimisel leelises keskkonnas, tugeva happe ja nõrga aluse korral aga happelises keskkonnas, on neutraliseerimisel tekkiva soola hüdroolüüs. Mida nõrgem on hape (alus), seda suurem on hüdroolüüsi aste, seda lamedam ja lühem on hüpe ekvivalentsuspunktis ja seda kaugemal asub ta leelises (happelises) keskkonnas.

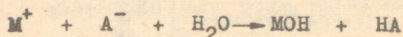
c) Nõrga happe tiitrimine nõrga alusega

Tuletame valemi vesinikioonide kontsentratsiooni arvutamiseks nõrga happe ja nõrga aluse soola vesilahuses.

Nõrga happe ja nõrga aluse soola vesilahuses toimub hüdroolüüs nii nõrga happe kui ka nõrga aluse tekkimisega vastavalt võrrandile:



või ioonsel kujul:



Eeldusel, et nõrga happe ja nõrga aluse tugevus üksteisest oluliselt ei erine, on hüdroolüüsil tekkinud dissotsieerumatud nõrga happe ja nõrga aluse kontsentratsioonid peaaegu võrdsed:

$$[MOH] = [HA]$$

ja seega ka lahuses katiooni kontsentratsioon võrdub aniooni kontsentratsiooniga:

$$[M^+] = [A^-]$$

Lähtudes nõrga happe ja nõrga aluse dissotsiatsiooni konstantidest

$$K_h = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{ning} \quad K_a = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}$$

saame:

$$\frac{K_h}{K_a} = \frac{[H^+][A^-] \cdot [MOH]}{[HA][M^+][OH^-]}$$

ja arvestades eeldusi, saame:

$$\frac{K_h}{K_a} = \frac{[H^+]}{[OH^-]}$$

Avaldades vee ionkorrutise avaldisest hüdroksiidioonide kontsentratsioon:

$$[OH^-] = \frac{K_v}{[H^+]}$$

ja asendades selle eelmisesse valemisse, saame valemi vesinikioonide arvutamiseks nõrga happe ja aluse soola vesilahuses,

kui nõrga happe ja nõrga aluse tugevuses ei esine olulist erinevust.

$$\frac{K_h}{K_a} = \frac{[H^+]^2}{K_v}, \text{ millest } [H^+] = \sqrt{\frac{K_h \cdot K_v}{K_a}}$$

Nõrga happe ja nõrga aluse tiitrimisel kuni ekvivalent-suspunktni esineb lahuses nõrk hape segus nõrga happe ja nõrga aluse soolaga. Kui nõrga happe ja nõrga aluse tugevustes ei ole olulist erinevust, siis soola hüdroolüüs, soola täielikku dissotsiatsiooni eeldades, tõrjutakse praktiliselt täielikult tagasi ja lahuse vesinikioonide kontsentratsioon arvutatakse valemi põhjal, mis kehtib nõrga happe vesilahuse kohta:

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{hape}} \cdot C_{\text{hape}}}$$

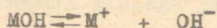
Ekvivalentsuspunktis, kus on tegemist ainult soola vesilahusega, arvutame vesinikioonide kontsentratsiooni valemi järgi

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_h \cdot K_v}{K_a}}$$

Ja kui nõrga alust on lisatud liiaga, siis on lahuses nõrga happe ja nõrga aluse sool nõrga aluse liiaga. Vesinikioonide kontsentratsiooni arvutatakse sel juhul, nagu oleks lahuses ainult nõrk alus.

Valem selle juhu tarvis tuleb järgnevalt:

Olgu meil nõrk alus (MOH), mis dissotsieerub:



Massitoime seaduse põhjal:

$$K_{\text{alus}} = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]}$$

Et M^+ võrdub OH^- , ja eeldusel, et dissotsiatsioon nõrgal alusel on väike, võime ilma suurema veata võtta, et MOH on võrdne aluse kontsentratsiooniga C_{alus} , siis

$$K_{\text{alus}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{alus}}}$$

ja

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{alus}} \cdot C_{\text{alus}}}$$

Et $[\text{OH}^-] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$ (vee ioonkorruptise avaldisest), siis

$$\frac{K_v}{[\text{H}^+]} = \sqrt{K_{\text{alus}} \cdot C_{\text{alus}}}$$

ja

$$[\text{H}^+] = \frac{K_v}{\sqrt{K_{\text{alus}} \cdot C_{\text{alus}}}}$$

Näitena vaatleme 0,1 n äädikhape neutraliseerimist 0,1 n ammooniumhüdrosiidiga. Arvutades vesinikioonide kontsentratsiooni ja pH väärtusi tiitrimisel erinevatel etappidel, saame väärtused, mis on toodud tabelis nr. 4 ja kujutatud graafiliselt joonisel nr. 4.

Tabel nr. 4

100 ml 0,1 n CH_3COOH neutraliseerimine 0,1 n NH_4OH -ga

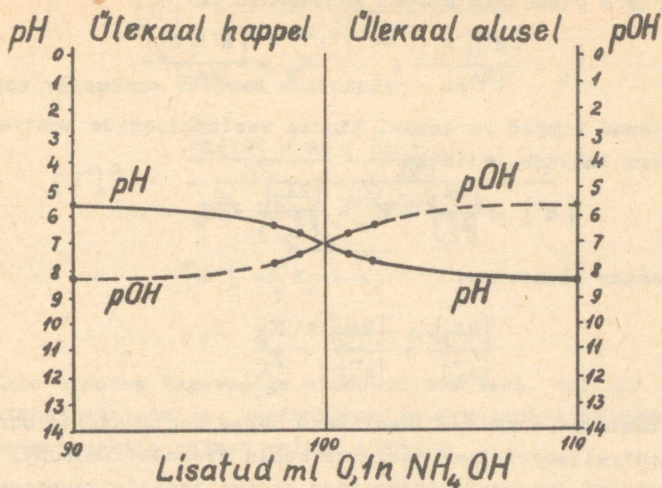
Lisatud 0,1 n NH_4OH ml	$[\text{H}^+]$	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta C}$
90	2×10^{-6}	5,69	-
98	$3,7 \times 10^{-7}$	6,43	$\frac{0,74}{8} = 0,092$
99	$2,2 \times 10^{-7}$	6,65	$\frac{0,22}{1} = 0,22$
100	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00	$\frac{0,35}{1} = 0,35$
101	$4,5 \times 10^{-8}$	7,35	$\frac{0,35}{1} = 0,35$
102	$2,7 \times 10^{-8}$	7,57	$\frac{0,22}{1} = 0,22$
110	$5,0 \times 10^{-9}$	8,31	$\frac{0,74}{0,8} = 0,092$

Nagu nähtub tabelist, võrdub ekvivalentsuspunktis lahuse pH 7-ga. Seda seepärast, et äädikhape ja ammooniumhüdrosiidi dissotsiatsiooni konstandid on võrdsed ($1,82 \cdot 10^{-5}$) ning selisel juhul valemis:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_h \cdot K_v}{K_a}}$$

taanduvad K_h ja K_a ning vesinikioonide kontsentratsioon avaldub

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_v} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

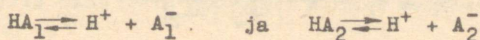


Joonis nr. 4. 0,1 n CH_3COOH neutraliseerimine 0,1 n NH_4OH -ga.

Neutraliseerimisel pH-joon lõikab ekvivalentsusjoont veejoonel järelegi seepärast, et $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = K_{\text{NH}_4\text{OH}}$. Hüpe on aga ekvivalentsuspunkti lähedal väike ja lame, mistõttu neutraliseerimise lõpp ei ole terav. Sellised reaktsioonid ei ole mahtanalüütiliselt kasutatavad ega olegi selleks vajadust, kuna nõrka happe võime tiitrida tugeva alusega ja nõrka alust tugeva happega.

Kahe nõrga, erineva tugevusega happe või mitme aluselise happe neutraliseerimine resp. mitme happelise aluse neutraliseerimine

Vaatleme, kuidas muutub vesinikioonide kontsentratsioon kahe nõrga happe segust neutraliseerimisel. Arvutuste lihtsustamiseks võtame happed võrdsete kontsentratsioonidega. Olgu meil happed HA_1 ja HA_2 , millele dissotsiatsioonid kulgevad:



ja millele dissotsiatsiooni konstandid on:

$$K_1 = \frac{[H^+][A_1^-]}{[HA_1]} ; \quad K_2 = \frac{[H^+][A_2^-]}{[HA_2]}$$

Et mõlemad happed on samas, kindla vesinikioonide kontsentratsiooniga lahuses, siis ka

$$[H^+] = \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} \cdot K_1 = \frac{[HA_2]}{[A_2^-]} \cdot K_2$$

Siit saame olenevuse:

$$\frac{[HA_1]}{[A_1^-]} : \frac{[HA_2]}{[A_2^-]} = \frac{K_2}{K_1}$$

Tähistades neutraliseerimata happe kontsentratsiooni suhet neutraliseerimisel tekkinud soola dissotsiatsioonil tekkinud aniooni kontsentratsioonisse neutraliseerimissuhtena:

$$\frac{[HA]}{[A^-]} - \text{neutraliseerimissuhe,}$$

näeme, et erineva tugevusega hapete segu neutraliseerides neutraliseerimissuhted suhtuvad nagu nende hapete dissotsiatsiooni konstandid.

Oletame, et esimeses ekvivalentsuspunktis a % tugevamast hapest on neutraliseeritud, siis nõrgem hape on (100 - a)% neutraliseeritud. Kuna lähtusime võrdsate kontsentratsioonidega hapete segust, mida tähistame C_h -ga, siis esimeses ekvivalentsuspunktis (eeldades soola täielikku dissotsiatsiooni) on:

$$[A_1^-] = \frac{a}{100} \cdot C_h \quad \text{ja} \quad [A_2^-] = \frac{100 - a}{100} \cdot C_h$$

ja

$$\begin{aligned} [HA_1] &= C_h - [A_1^-] ; \quad [HA_2] = C_h - [A_2^-] \\ &= C_h - \frac{a}{100} \cdot C_h ; \quad = C_h - \frac{100 - a}{100} \cdot C_h \\ [HA_1] &= \frac{C_h(100 - a)}{100} ; \quad [HA_2] = \frac{C_h \cdot a}{100} \end{aligned}$$

Et

$$K_1 \times K_2 = \frac{[H^+][A_1^-][H^+][A_2^-]}{[HA_1][HA_2]}$$

siis

$$[H^+]^2 = \frac{[HA_1][HA_2] \cdot K_1 \cdot K_2}{[A_1^-][A_2^-]}$$

Asetades valemisse võrdsed suurused:

$$[H^+]^2 = \frac{\frac{C_h(100 - a)}{100} \cdot \frac{C_h \cdot a}{100} \cdot K_1 \cdot K_2}{\frac{a}{100} \cdot C_h \cdot \frac{100 - a}{100} \cdot C_h}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$

$$pH = 1/2(pK_1 + pK_2)$$

Kahe erineva tugevusega aluse tiitrimisel, kui nad on võrdse kontsentratsiooniga, vesinikioonide arvutamine esimeses ekvivalentsuspunktis toimub valemi põhjal:

$$[H^+] = \frac{K_v}{\sqrt{K_1 \cdot K_2}}$$

Mida suurem on suhe $K_1 : K_2$, seda täielikumalt neutraliseerub tugevam hape. Praktelistel määramistel saab kahe happe segu või kahealuselisi happeid tiitrida diferentseeritult, kui dissotsiatsiooni konstantide suhe on vähemalt 10000 või suurem ja hapete kontsentratsioonid on võrdsed. On aga nõrgema happe kontsentratsioon näiteks 100 korda suurem, saab praktiliselt tiitrida, kui $K_1 : K_2$ on võrdne või suurem kui 1000000. Fosforhapet, kus

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-2}}{2,0 \cdot 10^{-7}} = 5,5 \cdot 10^4 \quad \text{ja} \quad \frac{K_2}{K_3} = \frac{2,0 \cdot 10^{-7}}{0,6 \cdot 10^{-13}} = 3,3 \cdot 10^5$$

saab tiitrida diferentseeritult ühe- ja kahealuselise happena. Oblikhappe puhul, kus $K_1 : K_2 = 1000$, ja viinhappe puhul, kus $K_1 : K_2 = 10$, ei ole võimalik diferentseeritult tiitrida, vaid tuleb tiitrida kuni neutraalse soolani.

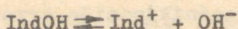
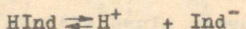
On aga dissotsiatsiooni mõlemad astmed teineteisele võrreldes lähedal ja suured, nagu väävelhappe ja baariumhüdroksiidi puhul, siis saab neid tiitrida ainult neutraalse soola tekkimiseni.

Kesendusindikaatorid

Ekvivalentsuspunkti määramiseks neutraliseerimismeetoditel kasutatakse indikaatoreid, mis on nõrga happe või nõrga aluse omadustega orgaanilised ained ja mille värvus muutub lahuse pH muutumisega.

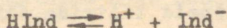
Indikaatoreid, mis dissotsiatsioonil annavad vesinikloone, nimetatakse happelisteks indikaatoriteks (HInd) ja indikaatoreid, mis reageerivad vesinikioonidega lahusest, nimetatakse aluselisteks indikaatoriteks (Ind(OH)).

Indikaatorite dissotsiatsioon lahustes toimub:



Dissotsiatsioonil tekkinud indikaatoriooni (Ind^- või Ind^+) värvus lahuses erineb dissotsieerumata indikaatormolekuli värvusest. pH piirkonda, kus värvus muutub, nimetatakse indikaatori pöördelaks.

Võtame näitena happelise indikaatori, mis vesilahuses dissotsieerub:



Arvestades dissotsiatsiooniga kui tasakaalu protsessiga, avaldame dissotsiatsiooni konstandi:

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

millest:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]}$$

Indikaatorist tingitud värvus lahuses on olenev suhtest $[\text{Ind}^-] : [\text{HInd}]$. Kui dissotsiatsioon on toimunud 50% ulatuses, siis $[\text{Ind}^-] = [\text{HInd}]$ ja vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on võrdne indikaatorhappe dissotsiatsiooni konstandiga. Sellist lahuse pH väärtust nimetatakse indikaatoreksponendiks (tähistatakse pT) ja ta on mingile indikaatorile karakterseks suuruseks.

Näiteks lakmuse puhul $K_{\text{HInd}} \approx 10^{-7}$ ja värvus muutub $\text{pH} \approx 7$

juures.

Kui $K_{\text{HInd}} > 10^{-7}$, näiteks metüüloranž, kus $K = 10^{-4}$, on pöördeala happelises keskkonnas ($\sim \text{pH} = 4$), sest juhul kui lahuses $[\text{Ind}^-] = [\text{HInd}]$, siis värvuse põhjustajad on võrdses kontsentratsioonis:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 1 = \frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-4}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-4}; \quad \text{pH} = 4$$

Kui metüüloranži puhul lahuse $\text{pH} = 7$, s.o. $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, siis

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-4}}{10^{-7}} = 10^3$$

millest järeldub, et $\sim 99,9\%$ indikaatorist on dissotsieerunud ja lahusel seega indikaatoraniioonist tingitud värvus.

Kui $K_{\text{HInd}} < 10^{-7}$ (näiteks fenoolftaleiin, $K = 10^{-9}$), on pöördeala leelises keskkonnas, $\text{pH} \approx 9$, sest 50% dissotsiatsiooni korral

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 1 = \frac{10^{-9}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-9}; \quad \text{pH} = 9$$

ja kui fenoolftaleiini puhul lahuses $\text{pH} = 7$, siis

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{10^{-9}}{10^{-7}}; \quad \frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-9}}{10^{-7}} = 10^{-2}$$

millest järeldub, et $\text{pH} = 7$ juures 100 indikaatori molekulist on dissotsieerunud vaid üks molekul ja lahuse värvus on tingitud dissotsieerumatutest indikaatori molekulidest (antud juhul värvitu).

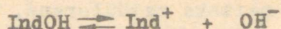
Kuna silm ainult teatud piirini värvuse muutusi tajub, võib üldiselt arvestada, et selleks piiriks on 10% kas leelise värvuse või happelise värvuse liiaga segus. Seega indikaatori pöördealaks, kus toimub värvuse muutus, on:

$$\text{pH} = \text{pInd} \pm 1$$

seega $\sim$ kahe pH ühiku piirides.

Kui kasutada indikaatorialust IndOH , mille dissotsiatsioon

toimub:



ja

$$K_{\text{IndOH}} = \frac{[\text{Ind}^+][\text{OH}^-]}{[\text{IndOH}]}$$

Siit

$$\frac{[\text{Ind}^+]}{[\text{IndOH}]} = \frac{K_{\text{IndOH}}}{[\text{OH}^-]} ; \text{ et aga vesilahuses } [\text{OH}^-] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]} ,$$

siis

$$\frac{[\text{Ind}^+]}{[\text{IndOH}]} = \frac{K_{\text{IndOH}}}{K_v} \cdot [\text{H}^+]$$

Viimasest valemist järeldub, et indikaatoraluse pöördeala oleneb veel veeioonkorrutise väärtusest. Kuna veeioonkorrutise väärtus temperatuuri tõustes suureneb, suurenevad indikaatoraluste pöördealad samuti koos temperatuuriga. Happeliste indikaatorite pöördeala on praktiliselt temperatuurolenematu.

Kasutatakse indikaatoreid, millede värvus muutub mitu korda olenevalt pH-st, s.t neil on rohkem kui kaks erinevat värvust, seega ka mitu pöördeala.

Millist indikaatorit kasutada?

Kesendusanalüüsis üksikute ioonide kontsentratsioonid ekvivalentuspunktis on võrdsed, kuid seejuures ei oma lahus alati "keskset", s.o. puhta vee reaktsiooni ($\text{pH} = 7$), vaid erineb sellest vahel tunduvalt, olenedes kesendusel tekkinud soola hüdroolüüsi suurusest. Hüdroolüüs toimub, kui soolad koosnevad erinevate tugevustega hapetest ja alustest. Seepärast peab kasutatav indikaator näitama soolalahuse stöhhiomeetrilist keskpunkti, mitte aga puhta vee "keskset" punkti.

Näiteid

a) Tugeva aluse kesendamine tugeva happega

Siin hüdroolüüsi ei toimu ja ekvivalentuspunktis pH on võrdne puhta vee pH-ga, s.o. $\text{pH} = 7$.

Kuna pH väärtuste hüppe suurus ekvivalentsuspunktis oleneb tiitritavate lahuste kontsentratsioonist, siis ka indikaatori valik siin oleneb tiitritavate lahuste kontsentratsioonist.

Ühenormaalsete lahuste puhul 0,1 % enne kuni 0,1 % pärast ekvivalentsuspunkti muutub lahuse pH 3-st - 11-ni. Saab kasutada kõiki indikaatoreid, millede pöördeala langeb piiridesse 3 - 11.

Kümnendiknormaalsete lahuste puhul 0,1 % enne kuni 0,1 % pärast ekvivalentsuspunkti muutub lahuse pH 4-st - 10-ni. Siin saab kasutada indikaatoreid, millede pöördeala langeb piiridesse 4 - 10.

Sajandiknormaalsete lahuste puhul 0,1 % enne kuni 0,1 % pärast ekvivalentsuspunkti muutub lahuse pH 5-st - 9-ni. Saab kasutada indikaatoreid, millede pöördeala langeb piiridesse 5 - 9.

Toodud näidetest järeldub, et indikaatori valik väheneb tiitritavate lahuste kontsentratsiooni vähenemisega. Olgugi et tugevate hapete tiitrimisel tugevate alustega suurest pH hüppest tingituna on võimalik kasutada suurt arvu indikaatoreid, kasutatakse tegelike määramiste korral enamikel juhtudel sama indikaatorit, mida kasutati mõõtelahuse normaalsuse määramisel. See on tingitud sellest, et värvuse muutusi erinevate indikaatorite korral tabab silm vähe erinevate pH väärtuste juures.

b) Tugeva aluse kesendamine nõrga happega

Võtame näiteks 0,1 n NaOH kesendamise 0,1 n CH_3COOH -ga. Selle näite puhul, nagu eespool arvestatud, muutus pH 0,1 % enne kuni 0,1 % pärast ekvivalentsuspunkti 7,75-st - 10-ni. Siin on seega kasutatavad indikaatorid pöördealaga 8 - 10. Üldiselt tugevate aluste kesendamisel nõrkade hapetega tuleb kasutada indikaatoreid, millede pöördeala langeb aluselisesse $\text{pH} > 7$ piirkonda. Happelises keskkonnas pöördealaga indikaatoreid ei ole võimalik kasutada, sest nad näitavad reaktsiooni lõppu liiga vara.

c) Tugeva happe ja nõrga aluse kesendamine

Näiteks: $0,1 \text{ n HCl} + 0,1 \text{ n NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

pH muutus 0,1 % enne kuni 0,1 % pärast ekvivalentsuspunkti on 0,1 n lahuste puhul 6,25 - 4,0. Sellest järeldub, et tuleb kasutada indikaatoreid, millede pöördealad on happelises keskkonnas 4,0-st - 6,25-ni.

Üldiselt tuleb tugevate hapete kesendamisel nõrkade alustega kasutada indikaatoreid pöördealaga happelises keskkonnas. $\text{pH} < 7$.

d) Nõrkade hapete kesendamine nõrkade alustega

Näiteks: $0,1 \text{ n } \text{CH}_3\text{COOH} + 0,1 \text{ n } \text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Antud juhul 0,1 n kontsentratsioonide juures pH muutus 0,1 % enne kuni 0,1 % pärast ekvivalentsuspunkti on 6,96 - 7,04. Sellest järeldub, et 0,1 n nõrka hapet 0,1 n nõrga alusega kesendades ei ole määramine teostatav 0,1%-lise täpsusega, kuna peaaegu kõikide indikaatorite juures saame happelist värvust eraldada leelisesest, kui pH muutus on ~ kaks ühikut.

pH muutus 1 % enne kuni 1 % pärast ekvivalentsuspunkti on 0,1 n lahuste juures antud juhul 6,65 - 7,35, seega vahe 0,7 ühikut. Järeldub, et ka 1%-lise täpsusega ei saa tiitrida tavalisel viisil, küll aga saab 0,1 n äädikhapet tiitrida 0,1 n ammooniumhüdrokksiidiga 0,5%-lise täpsusega järgnevalt: võetakse ammooniumatsetaadi võrdluslahus ja lisatakse sellele võrdses kontsentratsioonis tiitritava lahusega indikaatorit, mille pöördealasse langeb $\text{pH} = 7$. Tiitritakse indikaatori värvuseni võrdluslahuses.

Indikaatori kontsentratsioon

Indikaatorist tingitud värvus lahuses oleneb peale keskkonna pH ja indikaatoreksponendi pH_I veel indikaatorhappe või -aluse kontsentratsioonist, seda eriti ühevärviliste indikaatorite puhul.

Indikaatorhappe värvus lahuses oleneb:

$$\frac{[\text{I}^-]}{[\text{HI}]} = \frac{K_{\text{HI}}}{[\text{H}^+]}$$

Et aga ühevärviliste indikaatorite puhul HI on värvusetu, siis

oleneb lahuse värvus ainult $[I^-]$ kontsentratsioonist:

$$[I^-] = \frac{K_{HI}}{[H^+]} \cdot [HI]$$

Kui lisada ühevärvilist indikaatorit mingile kindla pH-ga lahusele - puhverlahusele, siis tugevneb värvuse intensiivsus proportsionaalselt indikaatori kontsentratsiooniga, kuni lahus on indikaatori suhtes küllastunud. Seepärast on vaja mõõtela-huste normaalsuse kui ka tegelikel määramistel kasutada indikaatoreid võrdsetes kontsentratsioonides. Praktikas kasutatakse 2 - 3 tilka indikaatori lahust 100 ml tiitritava lahuse kohta.

Indikaatorite pöördealade temperatuurolenevus

Temperatuuri muutumisel muutuvad indikaatorite pöördealad, eriti indikaatoraluste puhul, kuna neil juhtudel maksab olenevus:

$$\frac{[I^+]}{[IOH]} = \frac{K_{IOH}}{[OH^-]} = \frac{K_{IOH}}{K_v} \cdot [H^+]$$

Magu valemist näha, oleneb indikaatorkatiooni kontsentratsiooniga suhe dissotsieerumata indikaatoraluse kontsentratsioonisse peale vesinikioonide kontsentratsiooni lahuses veel vee ioonkorrutise väärtusest. Kuna vee ioonkorrutise väärtus K_v tunduvalt muutub koos temperatuuriga ($K_v 18^\circ C = 10^{-14}$ ja $K_v 100^\circ C = 10^{-12}$), samal ajal aga indikaatoraluse dissotsiatsioon muutub väga vähe, siis indikaatoraluse puhul pöördeala nihkub temperatuuri tõustes happelisemasse keskkonda (ligikaudu 2 pH ühikut).

Et indikaatorhapete värvus lahuses oleneb suhtest

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{K_{HI}}{[H^+]}$$

ja et indikaatorhappe dissotsiatsioon väga vähe muutub koos temperatuuriga, siis nende pöördealad praktiliselt temperatuurist ei olene.

Tiitrimisviga kesendusanalüüsis

1. Tugevate hapete kesendamine tugevate alustega

Olgu kasutatava indikaatori indikaatoreksponent pT . Värvus muutub lahuses, kui $pH = pT$. Tiitritava lahuse algruumala on V_1 , tiitritava lahuse normaalsus N ja lahuse lõppruumala tiitrimise lõpul V_2 .

Tiitritavas alglahuses on seega $\frac{N}{1000} \cdot V_1$ grammekvivalenti hapet ja lõpplahuses muutub indikaatori värvus indikaatoreksponenti pT juures:

$$pH = pT; \text{ siit } [H^+] = 10^{-pT} \text{ g-iooni liitris.}$$

Kesendamata hapet grammekvivalentides on lõppruumalas:

$$\frac{10^{-pT}}{1000} \cdot V_2$$

Tiitrimisviga % -des seega:

$$\frac{\frac{10^{-pT}}{1000} \cdot V_2}{\frac{N}{1000} \cdot V_1} \cdot 100$$

$$\frac{10^{-pT} \cdot V_2}{N \cdot V_1} \cdot 100$$

=====

Võtame näitena 50 ml 0,1 n HCl-i kesendamise 0,1 n NaOH-ga. Kui indikaatorina kasutada metüüloranži ($pT = 4$) ja fenoolftaleiini ($pT = 9$), siis metüüloranži kasutamisel on viga:

$$V_2 = 100 \text{ ml}$$

$$\frac{10^{-4} \cdot 100}{10^{-1} \cdot 50} \cdot 100 = 2 \cdot 10^{-1} = -0,2\%$$

Metüüloranži puhul esineb värvuse muutus 0,2% enne ekvivalentsuspunkti (tugeva happe ja tugeva aluse puhul ekvivalentsuspunktis $pH = 7$), seepärast tähistame vea miinusega.

Tiitrides indikaatoriga fenoolftaleiin, mille $pT = 9$, siis ka lõpptulemuses $[H^+] = 10^{-9}$ ja $[OH^-] = 10^{-5}$, tähendab oleme

lisanud leelist liiaga, üle ekvivalentsuspunkti. Lõpplahuses leelise liig seega:

$$\frac{10^{-5}}{1000} \cdot 100 \text{ grammekvivalenti OH}^-$$

ja tiitrimisviga %-des:

$$\frac{10^{-5} \cdot 100}{10^{-1} \cdot 50} \cdot 100 = + 0,02 \%$$

Kui tiitrida 0,01 n tugevat hapet 0,01 n tugeva alusega, siis metüüloranži kasutades on tiitrimisviga -2% ja fenoolftaleiini kasutades +0,2%. Järeldub, et lahjemate lahuste puhul kasutatagu tiitrimisel vajaliku täpsuse saavutamiseks indikaatorit, mille pöördeala on ekvivalentsuspunkti pH-le lähemal.

2. Nõrkade hapete või aluste kesendamine tugevate aluste või hapetega

Tiitrimisviga nõrkade hapete või aluste kesendamisel ei saa arvutada valemite järgi, mis on tuletatud tugevate hapete kesendamiseks tugevate alustega. Siin arvestatagu nõrga happe või nõrga aluse dissotsiatsiooni konstante ja kesendamisel tekkinud neutraalsoola hüdrolyüüsi.

Võtame näitena 0,1 n CH_3COOH kesendamise 0,1 n NaOH-ga ja indikaatori, mille $pT = 7$. Siis indikaatoreksponendi $pT = 7$ juures ka lahuses vesinikioonide kontsentratsioon $[\text{H}^+] = 10^{-7}$. Äädikhape dissotsiatsiooni konstandi kaudu arvutame neutraliseerimata happe kontsentratsiooni suhte neutraliseeritud happe kontsentratsioonis. Dissotsiatsiooni konstandi võrrandist

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2 \cdot 10^{-5}$$

lähitudes saame:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{10^{-7}}{2 \cdot 10^{-5}} = 0,5 \cdot 10^{-2} = 0,005$$

ja seega tiitrimisviga, kui tiitrida pH väärtuseni $pH = 7$, on 0,5 %.

Tiitrides pH väärtuseni pH = 8, on tiitrimisviga 0,05 %, kui arvutada nagu eelmiselgi juhul.

Üldiselt on aga tiitrimisvead siin väiksemadki arvutatutest, sest eelnevasse arvutusesse võtsime $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ kontsentratsiooniks kogu äädikhape kontsentratsioonil, kaasa arvatud hüdroolüüsis tekkinud hape. Täpsemate arvutuste tegemisel tuleb hüdroolüüsis tekkinud äädikhape kontsentratsioon lahutada üldkontsentratsioonist, et saada kesendamatat äädikhape kontsentratsioonil.

Näiteks 0,1 n äädikhape kesendamisel 0,1 NaOH-ga kuni pH=8, on soola täieliku dissotsiatsiooni korral $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,05$ ja äädikhape üldkontsentratsioon lahuses:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{10^{-8} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-5}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

Hüdroolüüsi võrrandist



näeme, et hüdroolüüsil tekkinud $[\text{OH}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$, ja kuna tiitrisime pH väärtuseni pH = 8, siis lahuses pOH = 6, $[\text{OH}^-] = 10^{-6}$ ja ka $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 10^{-6}$, mis on tekkinud hüdroolüüsi tagajärjel. Seega on pH = 8 juures neutraliseerimata äädikhapet

$$2,5 \cdot 10^{-5} - 0,1 \cdot 10^{-5} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ g-ekv/l}$$

ja tiitrimisviga hüdroolüüsi arvestades on:

$$\frac{2,4 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{1000} = \text{g-ekv } \text{CH}_3\text{COOH lõpplahuses 100 ml}$$

$$\frac{10^{-1} \cdot 50}{1000} = \text{g-ekv } \text{CH}_3\text{COOH 50 ml 0,1 n lahuses algul}$$

$$\text{vea \%} = \frac{2,4 \cdot 10^{-5} \cdot 100 \cdot 1000}{10^{-1} \cdot 50 \cdot 1000} \cdot 100 = 0,048 \%$$

(hüdroolüüsi arvestamata 0,05%).

Nagu arvutus näitab, ei pruugi me 0,1 n lahuste puhul tiitrimisvea arvutamisel hüdroolüüsi arvestada. Küll aga tuleb seda teha lahjemate kui 0,1 n lahuste tiitrimisel.

Bespool toodud tiitrimisvigade arvutustest järeldub, et

mida laiem on mingi indikaatori pöördeala, seda suuremad on ka tiitrimisvead. Tiitrimisvigade vähendamiseks ja teravam värvusemuutuse saavutamiseks on kasutusele võetud mitmed sega-indikaatorid, millede pöördeala on mõne kümnendiku pH piirkonnas.

Lk-1 54 esitatud tabelis nr. 5 on toodud tähtsamad kesendusindikaatorid.

Puhverlahused

On võimalik valmistada lahuseid, mis omavad teatavat vesinikioonide kontsentratsiooni ja mis mõne happe või aluse juurdelisamisel säilitavad selle teatavais piires, praktiliselt endises suuruses. Näiteks äädikhappe ja naatriumatsetaadi lahuste segu ekvivalentseis hulkades ei muuda oma pH-d teatava hulga soolhappe juurdelisamisel peaaegu sugugi, olgugi et HCl on tugev hape, sest toimub reaktsioon:

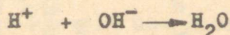


Soolhappe vesinikioonid liituvad atsetaatioonidega vähe dissotsieeruvaks äädikhappeks ega saa seega oluliselt suurendada lahuse vesinikioonide kontsentratsiooni.

Samuti ei muutu lahuse pH, kui naatriumatsetaati ja äädikhapet sisaldavale lahusele lisada naatriumhüdrosiidi, sest toimub reaktsioon:



Naatriumhüdrosiidist tingitud hüdrosiidioonid ühinevad happe vesinikioonidega vähe dissotsieeruvaks veeks:



Uldse kõikide nõrkade hapete ja aluste segud oma sooladega avaldavad vastupanu hapustamisele või leelistamisele tugevate hapete ja alustega. Neid nimetatakse seepärast puhversegudeks või puhverlahusteks.

Puhverlahuse pH oleneb vastava happe või aluse dissotsiat-

Tähtsamad kesendusindikaatorid

Indikaatori nimetus H - hape, A - alus	Iü- hend.	Põrdeala pH		Värvus		Valmistamine g-ainet : ml la- hustajat a-alkohol, v-vesi
		18°C	100°C	happeli- ses kk.	leelise- ses kk.	
Tümoolsinine (I muutus) (H)	ts	1,2-2,8		punane	kollane	0,1 : 20a + 80 v
Metüülkollane (A)	mk	2,9-4,0	2,3-3,5	punane	kollane	0,1 : 100a (90%)
Metüüloranž (A)	mo	3,1-4,4	2,5-3,7	punane	kollane	0,1 : 100 v
Metüülpunane (H)	mp	4,4-6,2	4,0-6,0	punane	kollane	0,1 : 60a + 40v
Broomtümoolsinine (H)	bts	6,0-7,6	6,2-7,8	kollane	sinine	0,1 : 20a + 80v
Lakmus	lkm	5,0-8,0		punane	sinine	0,1 : 100v
Fenoolpunane (H)	fp	6,4-8,0	7,0-8,4	kollane	punane	0,1 : 20a + 80v
Tümoolsinine (II muutus) (H)	ts	8,0-9,6	8,2-9,4	kollane	sinine	0,1 : 20a + 80v
Fenoolftaleiin (H)	ff	8,2-10,0	8,2-9,2	värvitu	punane	1,0 : 60a + 40v
Tümoollftaleiin (H)	tf	9,4-10,6	8,9-9,6	värvitu	sinine	0,1 : 100a (90%)
Aliseriinkollane (H)	ak	10,1-12,1	-	kollane	lilla	0,1 : 100v
1 osa metüüloranž + 1 osa indigokarmiini (0,25 : 100v)		4,1		lilla	roheline	
1 osa neutraalpuna + 1 osa 1 osa metüülsinist (1:100a)		7,0		sinililla	roheline	väga hea segaindi- kaator
1 osa neutraalpuna + 1 osa broomtümoolsinist (0,1 : 100a)		7,0-7,4		roosa	roheline	
2 osa fenoolftaleiini + 1 osa α-naftoolftaleiini (0,1:100a)		9,6		nõrk roosa	lilla	väga hea segaindi- kaator

siooni konstandist. Vesinikioonide kontsentratsiooni arvutatakse valemite põhjal:

$$[H^+] = \frac{C_h}{C_s} \cdot K_h \quad \text{nõrga happe segu puhul tema soolaga}$$

ja

$$[H^+] = \frac{K_v}{K_a} \cdot \frac{C_s}{C_a} \quad \text{nõrga aluse segu puhul tema soolaga.}$$

Näiteks võtame segu $NaOOCCH_3 + CH_3COOH$.

Äädikhappe dissotsiatsiooni konstant $25^\circ C$ juures on:

$$\frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1,86 \cdot 10^{-5}$$

Võtame juhu, kui $[CH_3COOH] = [CH_3COONa] = 0,1 \text{ n}$, siis

$$[H^+] = \frac{0,1}{0,1} \cdot K_h = 1,86 \cdot 10^{-5} \quad \text{ja} \quad pH = 4,73$$

eeldustel, nagu valemi tuletamise korralgi, et $NaOOCCH_3$ on täielikult dissotsieerunud ja Na-atsetaat on äädikhappe dissotsiatsiooni täielikult tagasi tõrjunud.

1. Kuidas muutub selle lahuse pH, kui lahjendame lahust kahekordselt?

$$[H^+] = \frac{0,05}{0,05} K_h = 1,86 \cdot 10^{-5}; \quad pH = 4,73$$

Kui me eeldustest rangelt kinni peame, siis jääb samaks.

2. Kuidas muutub selle lahuse pH, kui lisame iga 100 ml lahuse kohta 10 ml 0,1 n HCl-i?

Jättes lahjenduse tähele panemata, võime arvutada:

$$[H^+] = \frac{0,11}{0,09} \cdot 1,86 \cdot 10^{-5}; \quad \text{siit} \quad pH = 4,64$$

Näeme, et pH muutub vaevalt ühe kümnendiku võrra, kui me oleksime aga lisanud sama hulga hapet samale hulgale puhtale veele või samale hulgale NaCl-i lahusele, mille $pH=7$, oleksime saanud lahuse, mille $pH \sim 2$ (muutus umbes 5 ühiku võrra).

Puhverlahuste puhverdusvõime ei ole piiritu, vaid oleneb puhverlahuste üldkontsentratsioonist ja vaba happe ning tema soola vahekorrast. Kõrgemate lahuste puhul on puhverdusvõime

suurem kui lahjemate lahuste korral, sest sama hulga happe või aluse lisamisel samale hulgale puhverlahusele, muutub happe või soola kontsentratsioon lahjemate lahuste puhul suhteliselt rohkem kangemate lahustega võrreldes. Puhverdusvõime on maksimumaalne mingi kontsentratsiooni korral, kui segu on valmistatud soola ja happe ekvivalentsest segust. Seda olenevust saab hõlpsasti tõestada arvutusi läbi tehes.

Näiteks võtame lahuse, kus:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \text{ n} \quad \text{ja} \quad [\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,01 \text{ n}$$

$$C_h = 0,1 \text{ n}$$

$$C_s = 0,01 \text{ n}$$

$$\frac{C_h}{C_s} = 10$$

$$\text{siis selle lahuse } [\text{H}^+] = \frac{0,1}{0,01} \cdot 1,86 \cdot 10^{-5} = 1,86 \cdot 10^{-4}$$

ja pH = 3,73. Kui lisame 100 ml lahusele 10 ml 0,1 n HCl-i, siis kaob soola kontsentratsioon üldse ja meil on tegemist 0,11 n äädikhappe lahusega, mille vesinikioonide kontsentratsiooni arvutame:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_h \cdot C_h} = \sqrt{1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 1,1 \cdot 10^{-1}} = 1,43 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{ja} \quad \text{pH} = 2,85.$$

Selle näite puhul muutus pH = 3,73 pH-ni = 2,85, kuna aga soola ja happe võrdsete kontsentratsioonide puhul pH muutus 4,73-st kuni 4,64-ni, vaevalt ühe kümnendiku võrra.

Nõrkade aluste segusid nende sooladega praktiliselt ei kasutata, sest nende pH oleneb kaunis tunduvalt temperatuurist, nagu järeldub valemist:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_v \cdot C_s}{K_a \cdot C_a}$$

Et K_v oleneb temperatuurist, siis ka $[\text{H}^+]$ on temperatuurilenev. Hapetel on temperatuurilenevus väike, sest dissotsiatsiooni konstandid, seega dissotsiatsioon, ei muutu oluliselt seoses temperatuuriga.

Puhverlahuste tähtsus seisab selles, et nende abil on võimalik saada püsiva pH-ga lahuseid, millede abil on võimalik määrata tundmatute vedelikkude pH-d kolorimeetriliste võrdlemiste teel. Need meetodid leiavad laialdast rakendamist keemi-

lises analüüsis, mitmesuguseis keemiatööstustes (toiduainete-, suhkru-, õlle-, paberi-, naha- ja tekstiilitööstustes), aga ka arstiteaduses ja põllumajanduses.

Võtame arvutusnäite, kuidas valmistada puhverlahust, mille $\text{pH} = 4$.

Tabelitest leiame, et selleks sobib äädikhape ja tema sool naatriumatsetaat, sest $K_h = 1,86 \cdot 10^{-5}$ ja $-\log K_h = \text{p}K_h = 4,73$ ja

$$[\text{H}^+] = \frac{C_h}{C_s} \cdot K_h$$

Olgu meil 0,1 n CH_3COOH ja tahke $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Arvutame, kui palju tuleb võtta naatriumatsetaati, et saada 1 l lahust, mille $\text{pH} = 4$.

$$[\text{H}^+] = 10^{-4} = \frac{0,1}{C_s} \cdot 1,86 \cdot 10^{-5}$$

siit

$$C_s = \frac{10^{-1} \cdot 1,86 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}} = 1,86 \cdot 10^{-2}$$

Lahus peab olema seega naatriumatsetaadi suhtes 0,0186-normaalne ja seega liitri kohta tuleb võtta:

$$136,07 \cdot 0,0186 = 2,53 \text{ g } \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$$

Analoogiliselt võime arvutada atsetaadi hulga ka iga muu pH tarvis.

Mõtetelahused

Ligikaudu 0,1 n soolhappe valmistamine

Ühes liitris 0,1 n HCl -i lahuses on 0,1 g-ekvivalenti hapet. HCl -i ekvivalentkaal on 36,47, seega peab 1 liiter 0,1 n hapet sisaldama

$$0,1 \times 36,47 = 3,647 \text{ g } \text{HCl}-i$$

Kui lähtume 0,1 n HCl -i lahuse valmistamisel kontsentreeritud hapest, mille kaaluprotsendiline kontsentratsioon on 36 %, erikaal = 1,19, siis tuleb teda võtta ühe liitri 0,1 n lahuse

valmistamiseks

$$\frac{3,647 \cdot 100}{36} \text{ grammi}$$

Et kontsentreeritud soolhapet on väga tülikas kaaluda, siis võetakse teda mahuliselt, mille leiame:

$$\frac{3,647 \cdot 100}{36 \cdot 1,19} = 8,6 \text{ ml}$$

Mõõdetakse 20 - 25 ml mahuga mõõtesilindriga ~8,6 ml kontsentreeritud soolhapet ja lahjendatakse see destilleeritud veega mahuni 1 liiter ja segatakse hästi läbi. Et mõõtesilindriga happe mõõtmine ei ole kuigi täpne, siis pole ka mõtet destilleeritud veega lahjendamisel lahjendada täpselt liitrini. See- ga saame ligikaudu 0,1 n kontsentratsiooniga soolhappe, mille täpse normaalsuse määrame põhiainetega järgi.

Soolhappe normaalsuse määramine

Põhiainetena tugevate hapete normaalsuste määramisel kasutatakse soodat (Na_2CO_3), booraksit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), naatriumoksalaati (COONa)₂ jt.

Kõige sagedamini kasutatakse booraksit ja soodat. Booraksi kasutamisel soodaga võrreldes on järgmised eelised:

1. Booraksi koostis on püsiv, ei ole hügrokoopne. Sooda seevastu on hügrokoopne ja ta tuleb enne kaalutiste tegemist 250 - 270° C juures läbi kuumutada.

2. Booraksi ekvivalentkaal

$$E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ g}$$

on suurem sooda ekvivalentkaalust

$$E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2} = \frac{105,993}{2} = 52,997 \text{ g}$$

mistõttu kaalumisevead avaldavad lõppresultaadi täpsusele vähesemat mõju.

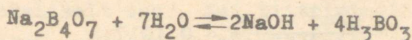
Normaalsusi määratakse põhiainetega järgi kahel meetodil:

a. Pipeteerimismeetod. Valmistatakse täpsest põhiaine kaalutisest vees lahustamisega ja kindla ruumalani veega täitmisega kindla normaalsusega põhiaine lahus ja pipeteeritakse sellest kindlad mahud (25 ml, 50 ml) igaks tiitrimiseks. Põhiaine lahuse normaalsus peab olema ligikaudu võrdne määratava lahuse normaalsusega.

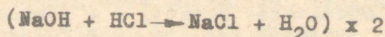
b. Üksikkaalutiste meetod. Kaalutakse 3-4 paraja suurusega põhiaine kaalutist, lahustatakse vees ja iga kaalutis tiitritakse eraldi.

Käsitleme lähemalt mõlemat meetodit 0,1 n soolhappe normaalsuse määramisel, põhiaineaks booraks.

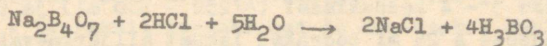
Et määratava soolhappe normaalsus on ~ 0,1 n, siis tuleb booraksi standardlahus valmistada samuti ~ 0,1 n. Otstarbekohane on valmistada booraksi lahust 200 - 250 ml. Booraksi ekvivalentkaal järeldub reaktsiooni võrrandist, kus booraks kui nõrga happe ja tugeva aluse sool hüdrolüüsib:



ja hüdrolüüsil tekkinud naatriumhüdrokksiid reageerib happega:



Brutoreaktsiooni väljendab võrrand:



Seega booraksi ekvivalentkaal on pool molekulaarkaalust:

$$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} = 190,71$$

ja 250 ml 0,1 n lahuse valmistamiseks tuleb kaaluda:

$$\frac{190,71 \cdot 0,1 \cdot 250}{1000} = 4,7678 \text{ g}$$

Et analüütilistel kaaludel aine täpse hulga kaalumine (antud juhul 4,7678 g) on väga tülikas, siis praktikas seda ka kunagi ei tehta, vaid toimitakse järgnevalt. Tühi kuiv kaaluklaas kaalutakse harilikul kaalul ja puistatakse sinna ligikaudu 4,8 -

5,0 g booraksit. Nüüd kaalutakse kaaluklaas koos booraksiga analüütilistel kaaludel, olgu see näiteks 15,8742 g, raputatakse booraks kaaluklaasist ~ 250 ml mahuga keeduklaasi ja kaalutakse kaaluklaas koos kaaluklaasi seintele kleepunud väikeste booraksikristallidega uuesti, olgu see näiteks 11,0252 g. Keeduklaasi raputatud booraksi hulga leiame vahest:

$$\begin{array}{r} 15,8742 \\ - \quad 11,0252 \\ \hline 4,8490 \text{ g} \end{array}$$

Booraksi kaalutis lahustatakse 50 - 70 ml vees nõrgalt soojendades ja klaaspulgaga segades. Lahus jahutatakse toatemperatuurini, valatakse 250 ml mahuga mõõtekolbi, loputatakse keeduklaasi 5 - 6 korda vähese (~ 20 ml) veega, mis valatakse samuti mõõtekolbi, ja lõpuks täidetakse mõõtekolb destilleeritud veega kriipsuni. Nüüd sulletakse kolb korgiga ja kontsentratsiooni ühtlustamiseks loksutatakse hästi läbi.

Meie näites võetud kaalutise korral on booraksi lahuse normaalsus:

$$\frac{4,8490 \cdot 0,1}{4,7678} = 0,1017 \text{ n}$$

~ 0,1 n soolhappe normaalsuse määramiseks täidetakse bürett soolhappega. Enne loputatakse büretti 2 - 3 korda sama soolhappe väikeste kogustega, et titrimiseks kasutatav hape ei lahjeneks büreti seintele pesemisel jäänud vee arvel.

Võetakse 3 - 4 keeduklaasi (~ 250 - 300 ml) ja pipeteeritakse nendesse à 25 ml booraksi lahust alljärgnevalt. Pestud ja destilleeritud veega loputatud pipeti väljalaskeots kuivatatakse väljast puhta rätikuga ja pipetist õhku läbi imedes pistetakse pipett booraksi lahusesse mõõtekolvis. Pipetist õhu läbiimemine lahusesse pistmise momendil on vajalik selleks, et pipeti alumisesse osasse kogunenud vesi (~ paar tilka) ei satuks lahusesse ega lahjendaks seda, vaid tõuseks koos sisseimetava lahusega pipetis üles. Selliselt imetakse pipetti ~ 5 - 6 ml lahust, sulletakse pipeti ülemine ots imemise pealt keeleotsaga ja võetakse mõõtekolvist välja. Siis vahetatakse esimene sõrm keele vastu pipeti sulgemiseks ja viimast kallutades ning pöörates loputatakse ta lahusega üle.

Nii loputatakse pipetti 2 - 3 korda selleks, et pipeteerimisel väljuks pipetist sama kontsentratsiooniga lahus, mille valmistasime, mitte aga lahjem pipeti siseseinale pesemisel jäänud vee tõttu. Lahusega loputatud pipetiga pipeteeritakse 25 ml igasse keeduklaasi. Lahus varustatakse indikaatoriga (mp) ja tiitritakse kuni punaseni. Tiitritakse seni, kuni kolme üksteisele järgneva tiitrimise vahe ei ole suurem kui 0,02 - 0,03 ml.

Soolhappe normaalsus arvutatakse:

$$n = \frac{25 \times 0,1017}{b}$$

kus b on tiitrimiseks kulunud soolhappe milliliitrite arv (üksikkatsete keskmine).

Teisel meetodil, s.o. üksikkaalutiste meetodil, kaalutakse ~ 250 ml mahuga keeduklaasidesse parajad põhiaine kaalutised. Paras on põhiaine kaalutis, kui selle tiitrimiseks kulub 25 - 40 ml lahust, mille normaalsust määratakse. Kui lahuse milliliitrite arv on tublisti alla 25 ml, siis lugemisviga büretilt on suhteliselt suur. Kui tiitrimisel kulub lahust üle 50 milliliitri, siis tuleb bürett täita teistkordselt, millega kaasnevad kahekordsed lugemisvead.

Soolhappe normaalsuse määramisel tehakse booraksist 0,5 - 0,8 grammised kaalutised. Selleks võetakse kaaluklaasi umbes 8 grammi booraksit, kaalutakse see analüütilistel kaaludel, olgu kaaluklaasi kaal koos booraksiga 25,4726 g. Raputatakse 0,5 - 0,8 g booraksit keeduklaasi ja kaalutakse analüütilistel kaaludel, olgu kaal 24,8542 g. Nüüd raputatakse teise keeduklaasi 0,5 - 0,8 g ja kaalutakse, olgu kaal 24,1653 g, raputatakse kolmandasse keeduklaasi 0,5 - 0,8 g ja kaalutakse, olgu kaal 23,4624 g. Vajalik on teha vähemalt kolm põhiaine kaalutist. Üksikutesse keeduklaasidesse raputatud booraksit kaalutised saame kaalumiste vahest, meie näite puhul:

25,4726	24,8542	24,1653
- 24,8542	- 24,1653	- 23,4624
0,6184 g I	0,6889 g II	0,7029 g III

Kaalutistele lisatakse ligikaudu 25 - 30 ml vett, soojendatakse ja segatakse klaaspulgaga kuni lahustumiseni. Jahuta-

takse toatemperatuurini, lisatakse 2 tilka indikaatorit (mp) ja tiitritakse punaseni. Soolhappe normaalsus arvutatakse valemil põhjal:

$$\frac{a \cdot 1000}{A \cdot b} = n$$

kus a on põhiline kaalutis,

A - põhiline ekvivalentkaal,

b - tiitrimiseks kulunud soolhappe milliliitrite arv.

Näitena toodud booraksi üksikute kaalutiste puhul kulus soolhapet tiitrimiseks: esimesele kaalutisele 32,12 ml, teisele - 35,80 ml ja kolmandale - 36,52 ml, millest soolhappe normaalsuseks arvutustes leiame:

$$I \quad \frac{0,6184 \cdot 1000}{190,71 \cdot 32,12} = 0,1011$$

$$II \quad \frac{0,6889 \cdot 1000}{190,71 \cdot 35,80} = 0,1012$$

$$III \quad \frac{0,7029 \cdot 1000}{190,71 \cdot 36,52} = 0,1010$$

Kolme määramise keskmine 0,1011 n.

Määratakse seni, kuni kolm üksteisele järgnevat tiitrimist põhiline üksikute kaalutiste vastu ei anna normaalsuseks erinevusi 0,3 %.

Üsikkaalutiste meetod on eelistatum pipeteerimise meetodist, sest vead pipeteerimisel on suuremad kaalumisvigadest, eriti neil juhtudel, kui põhiline ekvivalentkaal on suur, seega ka üsikkaalutis igaks tiitrimiseks on suur. Nii näiteks tennes booraksi puhul pipeteerimistel tilga vea, s.o. $\pm 0,03$ ml, sisaldab 0,03 ml 0,1 n lahust $0,03 \times 0,1 \times 190,71 = 0,57$ mg booraksit. Üsikkaalutiste meetodil, arvestades analüütiliste kaalude täpsuseks $\pm 0,1$ mg, on viga ligikaudu viis korda väiksem kui pipeteerimismeetodil.

Analoogiliselt kirjeldatuga toimub määramine, kui põhilineks kasutada soodat.

0,1 n naatriumhüdroksiidi töölahuse valmistamine

Et naatriumhüdroksiid on väga hügrokoopne ja õhu süsihappesega kergesti reageeriv, siis sisaldab ka analüütiline

naatriumhüdroksiid naatriumkarbonaati. Paljudel juhtudel tuleb kasutada mõõtelahusena naatriumhüdroksiidi lahust, mis ei sisalda naatriumkarbonaati.

Käsitleme kaht lihtsamat viisi naatriumkarbonaadi vaba mõõtelahuse valmistamiseks.

1. ~ 6 g NaOH-d loputatakse kiiresti vähese hulga veega pinnapealse karbonaadikihi lahustamiseks ja lahustatakse ~ 500 ml vees. Lahusele lisatakse selget baariumhüdroksiidi lahust, kuni baariumkarbonaadi sadet enam ei teki. Liigne baariumioon kõrvaldatakse lahusest naatriumsulfaadi lahuse lisamisega, kuni baariumsulfaadi sadet enam ei teki. Lastakse suletult settida, valatakse selge lahus sademelt teise pudelisse ja täidetakse äsja keedetud ja jahutatud veega ~ 1 liitriini.

2. ~ 4,5 g NaOH-d lahustatakse väikeses korgiga suletud koonilises kolvis ~ 4 - 5 ml vees, filtritakse lahustumatu naatriumkarbonaat läbi kaetud klaasfiltertiigli. Filtritud lahus lahjendatakse äsja keedetud ja jahutatud veega 1 liitriini.

0,1 n naatriumhüdroksiidi lahuse normaalsuse määramine

Põhialnetena naatriumhüdroksiidi lahuse normaalsuse määramisel kasutatakse:

1) oblikhapet - $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $E_{(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 63,02$

2) bensoehapet - $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $E_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 122,05$

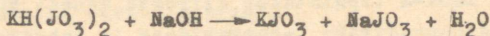
3) kaaliumvesinikjodaati - $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$, $E_{\text{KH}(\text{JO}_3)_2} = 389,95$

Oblikhape kui kahe asendatava vesinikiooniga hape dissotsieerub kahes astmes dissotsiatsiooni konstantidega $K_1 = 5,7 \cdot 10^{-2}$ ja $K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$. Et dissotsiatsiooni konstantid on teineteisele kaunis lähedased, siis saab oblikhapet tihti rida kuni keskse soolani. Et aga teine dissotsiatsiooni konstant on võrdlemisi väike, siis asub ekvivalentsuspunkt 7-st tublisti suurema pH juures ($\text{pT} \sim 8,5$). Seega indikaatoritena ei saa siin kasutada mingeid mingeid, vaid tuleb kasutada kas ff või ts.

Parajad kaalutised (0,15 - 0,25 g) lahustatakse vees, lisatakse 2 tilka ff ja titritakse kuni punaseni.

Bensoehappe kasutamisel ($K = 6,86 \cdot 10^{-5}$, $pT \sim 8,5$) parajad kaalutised (0,3 - 0,45 g) lahustatakse ~ 10 ml etüülalkoholis, lisatakse 2 tilka indikaatorit ff ja tiitritakse kuni punaseni.

Kaaliumvesinikjodaadi kasutamisel, kus toimub reaktsioon:



$$E_{KH(JO_3)_2} = 389,95$$

on eelisteks eelmistega võrreldes: suur ekvivalentkaal - kaalumisvead ei avalda toimet; on veevaba, mitte hügrokoopne, täiesti püsiv. Et joodhape on tugev hape, siis saab kasutada peaaegu kõiki indikaatoreid.

Parajad kaalutised (1,0 - 1,5 g) lahustatakse vees, lisatakse 2 tilka indikaatorit (mp, mo) ja tiitritakse kuni kollaseni, ff kasutamisel kuni punaseni.

0,1 n soolhappe ja 0,1 n naatriumhüdroksiidi töö-

lahuse vastastikune kontroll

Pipeteeritakse 0,1 n soolhapet 25 ml keeduklaasi ja tiitritakse 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahusega. Indikaatorina saab kasutada ff, mo, mp. Kui põhiainetes vastu määratud töölahuste normaalsused on õiged, siis kehtib seos:

$$V_{HCl} \cdot n_{HCl} = V_{NaOH} \cdot n_{NaOH}$$

või

$$\frac{V_{HCl} \cdot n_{HCl}}{V_{NaOH}} = n_{NaOH}$$

kus V_{HCl} on tiitrimiseks võetud soolhappe milliliitrite arv,

V_{NaOH} - tiitrimisel kulunud naatriumhüdroksiidi milliliitrite arv,

n_{HCl} - soolhappe normaalsus,

n_{NaOH} - naatriumhüdroksiidi lahuse normaalsus.

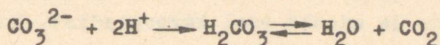
Kui erinevus on üle 0,5 %, tuleb soolhappe kui ka naatriumhüdroksiidi töölahuste normaalsusi kontrollida, määraates normaalsusi uuesti põhiainetes vastu.

Mõningaid määramisi

1. Soodalahuse kontsentratsiooni või sooda protsendi

määramine tahkes tehnilises soodas

Uuritavale soodalahusele määratakse erikaal ja erikaalu kaudu leitakse vastavatest tabelitest ligikaudne kontsentratsioon. Nüüd pipeteeritakse uuritavast lahusest kindel maht (25, 50 ml) ja lahjendatakse destilleeritud veega kindla mahuni mõõtekolvis. Lahjendus olgu selline, et tekiks ligikaudu 0,1 n lahus, kui töölahuseks on 0,1 n happe lahus. Pipeteeritakse lahjendatud lahusest üksikud kogused (λ 25 ml) ja tiitritakse soolhappega. Indikaatoriks mp või mo. Reaktsioon on:



ja lahjendatud lahuse normaalsus:

$$\frac{V_{\text{HCl}} \cdot n_{\text{HCl}}}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

Alglahuse normaalsus on nii mitu korda suurem, kui mitu korda lahjendati. Arvutame alglahuse kontsentratsiooni protsentides:

$$\frac{n(\text{alg}) \cdot \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 100}{1000 \cdot e} = \%$$

Märkus: Sellist lahjenduse meetodit (pipeteerimist tavalise mõõtepipetiga) ei saa lahuste kontsentratsioonide määramiseks kasutada siis, kui lahuste viskoossus on olenev kontsentratsioonist ja erinev vee viskoossusest. Neil juhtudel kasutatakse tavalise mõõtepipeti asemel kuivi mõõtekolbe vedelike mahtude mõõtmiseks või kaalutakse analüüsiks võetud vedeliku või lahuse kogus ja erikaalu kaudu leitakse selle maht.

Kui analüüsida on tahke sooda, siis määratakse nagu soolhappe normaalsuski (vt.lk.59), kas pipeteerimismeetodil või üksikkaalutiste meetodil. Eelistatum on siin pipeteerimismeetod, kuna analüüsiks võetakse suurem kaalutis, mis tagab tõenäolisemalt keskmise proovi tehnilisest produktist.

Sooda protsent tehnilises soodas arvutatakse:

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot n_{\text{HCl}} \cdot \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot V_k \cdot 100}{1000 \cdot V_p \cdot a}$$

kus V_{HCl} on tiitrimiseks kulunud HCl-i milliliitrite arv,
 n_{HCl} - soolhappe normaalsus,
 V_p - tiitrimiseks võetud soodalahuse maht ml (pipeti maht),
 V_k - mõõtekolvi maht, milles lahustati sooda kaalutis,
 a - analüüsiks võetud sooda kaalutis.

2. Leeliskarbonaat ja vaba leelis kõrvuti

Analüüsitava lahuse kindlast ruumalast või tahke aine korral kindla ruumalani kaalutisest valmistatud lahusest pipeteeritakse osa ja tiitritakse indikaatori ff juuresolekul, kus reageerib vaba leelis ja ainult pool karbonaadist, kuna ff valastub, kui $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3$. Nüüd lisatakse indikaatorit mo või mk ja tiitritakse edasi - kesendub teine pool karbonaadist. Kui tiitrimisel ff vastu kulus a ml ja edasi mo või mk vastu b ml, siis vabale leelisele vastab (a - b) ml ja karbonaadile - 2b ml.

Arvutusi:

$$\text{a) üldleelisus} \quad - n_{\text{üld}} = \frac{(a + b) \cdot n_{\text{HCl}}}{V_t}$$

$$\text{b) hüdroksiid leelises} - n_{\text{NaOH}} = \frac{(a - b) \cdot n_{\text{HCl}}}{V_t}$$

$$\text{c) karbonaat leelises} - n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2b \cdot n_{\text{HCl}}}{V_t}$$

kus V_t on tiitrimiseks võetud analüüsitava lahuse maht milliliitrites.

Seda meetodit kasutatakse, kui karbonaati on vaba leelise kõrval vähe.

Teine meetod vaba leelise määramiseks karbonaadi kõrval on järgmine:

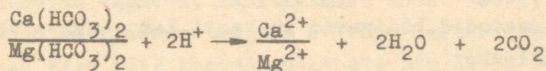
Ühes osas tiitritakse üldleelis indikaatori (mp, mo, mk) juuresolekul. Kulub a ml. Teises osas sadestatakse karbonaat 10-protsendilise baariumkloriidi lahuse liiaga (peale sadesta-

mist olgu lahus veel vähemalt 0,1 n Ba-soola suhtes) ja tiitritakse samas sadet filtrimata soolhappega, kuni ff valastub. Kulub b ml, mis vastab vaba leelise hulga. Vahe a - b vastab karbonaadisisaldusele. Meetod on heade tulemustega rakendatav segude analüüsimisel, kui segus on vähe vaba leelist karbonaadi kõrval.

3. Vee kareduse määramine

Vee mööduv karedus on tingitud süsihappe happelistest sooladest vees, peamiselt Ca ja Mg vesinikkarbonaatidest. Vee püsiv karedus on tingitud peamiselt Ca ja Mg sulfaatidest ja kloriididest. Vee mööduv ja püsiv karedus moodustavad vee üldkareduse. Kareduse ühikuks on milligramm-ekvivalentide arv ühes liitris vees.

a) Mööduva kareduse määramine. Pipeteeritakse 100 ml uuritavat vett, lisatakse 2 - 3 tilka indikaatorit mo ja tiitritakse kuni punaseni. Reageerivad mööduva kareduse vesinikkarbonaadid:



arvutus:

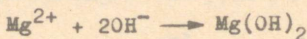
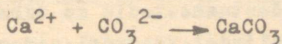
$$\frac{a_{\text{HCl}} \cdot n_{\text{HCl}} \cdot 1000}{100} = \text{mg-ekv/l}$$

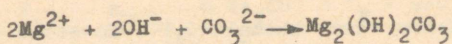
kus a_{HCl} on tiitrimiseks kulunud soolhappe ml arv.

Kui hape on täpselt 0,1-normaalne, siis 100 ml vee tiitrimiseks kulunud soolhappe milliliitrite arv võrdub vee mööduva kareduse milligramm-ekvivalentidega.

b) Üldkareduse määramine. Mööduva kareduse määramisel saadud lahusele lisatakse 25 ml naatriumkarbonaati ja naatriumhüdrosiidi sisaldavat lahust ($\sim 2,5$ g Na_2CO_3 ja $\sim 2,5$ g NaOH lahustatakse ühes liitris vees) ning keedetakse mõni minut.

Toimuvad reaktsioonid:



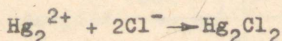
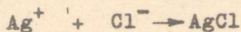


Lahus jahutatakse ja valatakse 200 ml mõõtekolbi, keeduklaasi loputatakse 3 - 4 korda vähese destilleeritud veega, mis samuti valatakse mõõtekolbi, ja lõpuks täidetakse kolb kriipsuni. Filtritakse sademe eemaldamiseks, kusjuures esimesed filtraadi osad kasutatakse filtri ja keeduklaasi loputamiseks. Filtraadist pipeteeritakse 100 ml ja tiitritakse liigne leelis tagasi, indikaatoriks mo, hapet kulub b ml. Kui 25 ml sooda ja hüdroksiidi lahuse tiitrimiseks kulub a ml hapet, siis vahe a - 2b 0,1 n hapet võrdub üldkareduse millivaalidega. Püsiv karedus on üldkareduse ja mõõduva kareduse vahe.

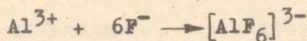
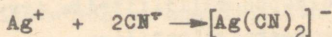
Seda meetodit üldkareduse määramiseks praktikas palju ei kasutata, kuna kompleksomeetiline tiitrimine võimaldab kiiremat ja täpsemat määramist.

SADESTUS- JA KOMPLEKSMEETODID

Sadestusmeetodid põhinevad raskesti lahustuvate ühendite tekkimisel, näiteks:

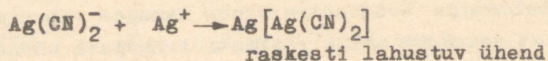
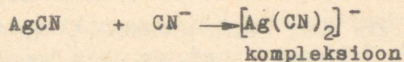
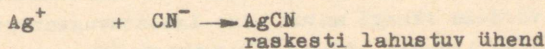
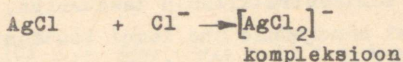
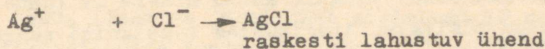


Kompleksmeetodid põhinevad kompleksühendite tekkimisel, näiteks:

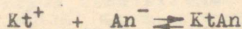


Kompleksmeetodite eri liik on kompleksomeetria, kus kasutatakse amiinopolükarboonhappeid, nagu nitrilotriäädikhapet, etüleendiamiintetraäädikhapet jt., mida üldiselt nimetatakse kompleksoonideks ja mis annavad püsivaid kompleksühendeid paljude metallide ioonidega. Sadestusmeetodid on tihedalt seotud kompleksmeetoditega, sest paljudel juhtudel sadestusreaktsioonid

kulgevad kõrvuti kompleksühendite tekkimisega ja kompleksühendite tekkimine omakorda kulgeb sageli raskesti lahustuvate ühendite tekke kaudu. Näiteks:



Kompleksühendite tekkimine on aga lähedalt seotud vähe dissotsieeruvate ühendite tekkimisega, nagu näiteks HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ jt., sest kompleksmeetoditel tekkivad kompleksioonid on samuti vähe dissotsieeruvad. Seepärast sadestusmeetodeid, kompleksumeetodeid ja meetodeid, kus tekivad vähe dissotsieeruvad ühendid, käsitletakse koos. Teoreetiline alus sadestus- ja kompleksumeetoditel on väga sarnane kesendusmeetodite omaga. Nagu kõik kesendusmeetodid põhinevad reageerivate vesinikioonide ja hüdroksiidioonide reageerimisel vähe dissotsieeruvaks ühendiks veeks, nii sadestus- ja kompleksumeetodid põhinevad reageerivate ainete - ühe katioonide, teise anioonide - ühinemisel kas raskesti lahustuvaks ühendiks, kompleksühendiks või vähe dissotsieeruvaks ühendiks. Käsitleme lähemalt raskesti lahustuva ühendi teket, kui reageerivad üheväärne kation üheväärse aniooniga üldise võrrandi kohaselt:



Rakendades massitoime seadust tasakaalule, avaldame tasakaalu konstandi:

$$K = \frac{[\text{Kt}^+][\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]}$$

Et $[\text{KtAn}]$ kontsentratsioon on tahke faasi juuresolekul püsiv, siis:

$$K \cdot [\text{KtAn}] = [\text{Kt}^+][\text{An}^-] = L$$

kus kahe konstantse suuruse, tasakaalu konstandi K ja raskesti lahustuva ühendi küllastatud lahuse kontsentratsiooni $[KtAn]$ korrutist tähistatakse uue konstandiga L , mida nimetatakse lahustuvuskorrutiseks. Mingile antud ainele on lahustuvuskorrutise väärtus püsivates tingimustes konstantne suurus, seega katiooni ja aniooni kontsentratsioonid tasakaalus, kindlas seoses teineteisega. Kui suurendame ühe iooni kontsentratsiooni, siis peab teine vähenema, nii et ionide kontsentratsioonide korrutis võrduks ikkagi antud aine lahustuvuskorrutise väärtusega. Näiteks lisades hõbekloriidi küllastatud vesilahusele vähesel hulgal naatriumkloriidi, suurendame kloriidioonide kontsentratsiooni. Et lahustuvuskorrutis jääb konstantseks, peab hõbeioonide kontsentratsioon lahuses vähenema. Tulemuseks on, et sadestub välja raskesti lahustuva ühendina hõbekloriidi seni, kuni ionide kontsentratsioonide korrutis rähuldab lahustuvuskorrutise väärtust:

$$[Ag^+] \times [Cl^-] = L_{AgCl}$$

Teades lahustuvuskorrutise väärtust ja ühe iooni kontsentratsiooni lahuses, võime arvutada teise iooni kontsentratsiooni. See võimaldab arvutada ionide kontsentratsioone sadestamisel analoogiliselt kesendamisega ja joonestada reaktsioonile kõvera, mida nimetatakse sadestuskõveraks.

Käsitleme arvutusnäitena kloriidiooni tiitrimist hõbenitraadiga. Arvutuste lihtsustamiseks eeldame, et üldruumala tiitrimisel ei muutu ja et soolade kui tugevate elektrolüütide dissotsiatsioonid on täielikud. Suurt lahkuminekut tõelisest olukorrast need eeldused ei põhjusta. Lähtume 100 ml 0,1 n NaCl-tiitrimisest 0,1 n $AgNO_3$ -ga. Otstarbekohane on ka siin kasutada kontsentratsioonide negatiivseid logaritme.

Naatriumkloriidi täieliku dissotsiatsiooni korral alglaahuses:

$$[Cl^-] = C_{NaCl}$$

$$-\log[Cl^-] = pCl = -\log 10^{-1} = 1$$

Kui lisame 50 ml 0,1 n $AgNO_3$ lahust, siis 50 ml alglaahusest on reageerimata ja kloriidioonide kontsentratsioon 100 ml kohta on:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{50}{100} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ g-iooni/l}$$

ja

$$\text{pCl} = -\log 5 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 5 = 1,3$$

90 ml 0,1 n AgNO_3 lisamise järel jääb alglahust 10 ml reageerimata ja kloriidioonide kontsentratsioon 100 ml kohta on see:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ g-iooni/l}$$

ja

$$\text{pCl} = -\log 10^{-2} = 2$$

99 ml 0,1 n AgNO_3 lisamise järel jääb alglahust 1 ml reageerimata ja kloriidioonide kontsentratsioon 100 ml kohta on:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ g-iooni/l}$$

ja

$$\text{pCl} = -\log 10^{-3} = 3$$

99,9 ml 0,1 n AgNO_3 lisamise järel:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4}$$

ja

$$\text{pCl} = -\log 10^{-4} = 4$$

Lahustuvuskorrutise väärtus $L_{\text{AgCl}} = 1,7 \times 10^{-10}$, siis tiitrimisel peab valitsema seos:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,7 \times 10^{-10}$$

ja

$$\text{pAg} + \text{pCl} = \text{pL} = -\log 1,7 \times 10^{-10} = 10 - \log 1,7 = 9,77$$

ja

$$\text{pAg} = 9,77 - \text{pCl}$$

Viimase avalduse põhjal saame arvutada igal tiitrimise etapil kuni ekvivalentsuspunktini pAg väärtused ja nendele vastavad $[\text{Ag}^+]$ g-iooni/l.

Ekvivalentsuspunktis, s.o. kui on lisatud 100 ml 0,1 n AgNO_3 lahust, arvutame nii hõbe- kui ka kloriidioonide kontsentratsiooni lahustuvuskorrutise väärtusest

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = L_{\text{AgCl}}$$

Et küllastatud hõbekloriidi vesilahuses $[Ag^+] = [Cl^-]$, siis:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{L_{AgCl}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,303 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/l}$$

$$pAg = pCl = 5 - \log 1,303 = 4,885$$

Kui lisame 0,1 n $AgNO_3$ lahust 0,1 ml üle ekvivalentsuspunkti, siis:

$$[Ag^+] = \frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ g-iooni/l}$$

ja

$$pAg = 4$$

ja

$$pCl = pL - pAg = 9,77 - 4 = 5,77; [Cl^-] = 1,7 \times 10^{-6} \text{ g-iooni/l}$$

Kui lisame 1 ml 0,1 n $AgNO_3$ lahust üle ekvivalentsuspunkti, siis

$$[Ag^+] = \frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ g-iooni/l}$$

ja

$$pAg = 3$$

ja

$$pCl = 9,77 - 3 = 6,77; [Cl^-] = 1,7 \times 10^{-7} \text{ g-iooni/l}$$

Kui lisame 10 ml 0,1 n $AgNO_3$ lahust üle ekvivalentsuspunkti, siis:

$$[Ag^+] = \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ g-iooni/l}$$

ja

$$pAg = 2$$

ja

$$pCl = 9,77 - 2 = 7,77; [Cl^-] = 1,7 \times 10^{-8} \text{ g-iooni/l}$$

Arvutustest järeldub, et $AgNO_3$ liia lisamisel $AgCl$ -i lahustuvus väheneb järsult.

Kui ekvivalentsuspunktis:

$$[Cl^-] = [Ag^+] = 1,303 \times 10^{-5} \text{ g-iooni/l}$$

siis 0,1 ml $AgNO_3$ lahuse liia lisamisel:

$$\begin{aligned} [Cl^-] &= \frac{L_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{\frac{0,1}{100} \cdot 0,1} = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{10^{-4}} = \\ &= 1,7 \times 10^{-6} \text{ g-iooni/l} \end{aligned}$$

seega nii kloriidioonide kui ka hõbeioonide kontsentratsioon hõbekloriidi lahustuvusest langes:

$$\frac{1,303 \times 10^{-5}}{1,7 \times 10^{-6}} \approx 7,7 \text{ korda}$$

ja 1 ml AgNO_3 lahuse liia lisamisel:

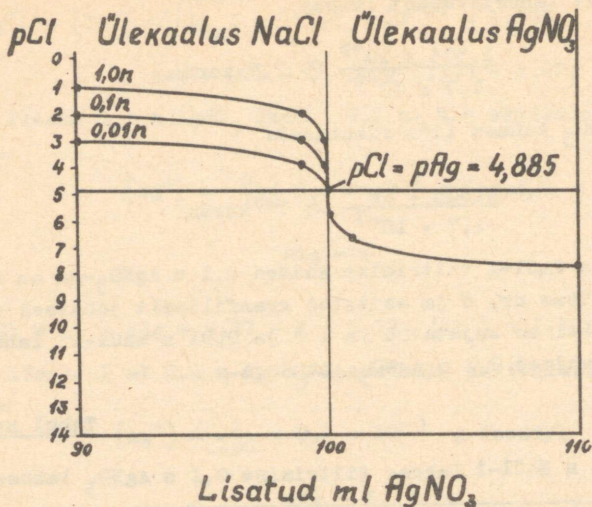
$$\frac{1,303 \cdot 10^{-5}}{1,7 \cdot 10^{-7}} \approx 77 \text{ korda}$$

100 ml 0,1 n NaCl-i tiitrimise andmed 0,1 n AgNO_3 -ga on koon-datud tabelisse nr. 6 ja esitatud graafiliselt joonisel nr. 5. Samal joonisel on kujutatud ka 1 n ja 0,01 n NaCl-i lahuse tiitrimise andmed 0,1 n AgNO_3 lahusega.

Tabel nr. 6

100 ml 0,1 n NaCl-i lahuse tiitrimine 0,1 n AgNO_3 lahusega

Lisa-Reageeri- tud mata 0,1 n NaCl-i AgNO_3 %des ml		$[\text{Cl}^-]$	pCl	$[\text{Ag}^+]$	pAg	$\frac{\Delta \text{pCl}}{\Delta C}$
0	100	10^{-1}	1	-	-	-
50	50	$5 \cdot 10^{-2}$	1,3	$3,4 \times 10^{-8}$	8,47	$\frac{0,3}{50} = 0,006$
90	10	10^{-2}	2	$1,7 \times 10^{-8}$	7,77	$\frac{0,7}{40} = 0,018$
99	1	10^{-3}	3	$1,7 \times 10^{-7}$	6,77	$\frac{1}{9} = 0,11$
99,9	0,1	10^{-4}	4	$1,7 \times 10^{-6}$	5,77	$\frac{1}{0,9} = 1,1$
100	AgNO_3 liig	$1,303 \times 10^{-5}$	4,885	$1,303 \times 10^{-5}$	4,885	$\frac{0,886}{0,1} = 8,86$
100,1	0,1	$1,7 \times 10^{-6}$	5,77	10^{-4}	4	$\frac{0,885}{0,1} = 8,85$
101	1,0	$1,7 \times 10^{-7}$	6,77	10^{-3}	3	$\frac{1}{0,9} = 1,1$
110	10	$1,7 \times 10^{-8}$	7,77	10^{-2}	2	$\frac{1}{9} = 0,11$



Joonis nr. 5. 100 ml 0,01 n, 0,1 n ja 1,0 n NaCl-i tiitrimine 0,1 n $AgNO_3$ lahusega.

Tabeli andmetel koostatud jooniselt on näha, et lahustuvuskõveral toimub hüpe ekvivalentsuspunktis. See hüpe on seda suurem, tiitrimine seda täpsem, mida suurem on tiitritava lahuse kontsentratsioon. 0,01 n tiitritava lahuse puhul ja juhul, kui ka $AgNO_3$ töölahuse normaalsus on 0,01 või väiksem, hüpe lahustuvuskõveras peaaegu kaob ja ekvivalentsuspunkti määramine tegelikul tiitrimisel on raske.

Näitena toodud 0,1 n lahuste tiitrimisel kloriid- ja hõbeioonide kontsentratsioone ekvivalentsuspunkti lähedal arvutatakse ainult reageerimata kloriidiooni ja liiaga lisatud hõbeiooni kaudu. 0,01-normaalsete ja lahjemate lahuste puhul tuleb kloriid- ja hõbeioonide kontsentratsioonide arvutamisel arvestada ka raskesti lahustuva hõbekloriidi lahustuvusest ja selle dissotsiatsioonist tekkinud ionide kontsentratsioone.

Näiteks 0,01 n NaCl-i tiitrimisel 0,01 n $AgNO_3$ lahusega 0,1 % enne ekvivalentsuspunkti leiame tasakaalus oleva $[Cl^-]$ järgmise arvutuse teel:

Tähistame a-ga ülekaalu jäävat kloriidiooni kontsentrat-

siooni, x -ga aga AgCl -i lahustuvusest tingitud kloriidiooni kontsentratsioon. $a + x$ on seega kloriidiooni kontsentratsioon $0,1 \%$ enne ekvivalentsuspunkti.

Kui $x = [\text{Cl}^-]$ hõbekloriidi lahustuvusest, siis ka $[\text{Ag}^+] = x$. Rakendades lahustuvuskorrutise avaldist:

$$(a + x) \cdot x = L_{\text{AgCl}}$$

lahendame võrrandi x suhtes:

$$x^2 + ax - L_{\text{AgCl}} = 0$$

$$x = -\frac{a}{2} + \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + L_{\text{AgCl}}}$$

ja arvulisi suurusi asemele pannes leiame x väärtuse:

$$a = \frac{0,1}{100} \cdot 0,01 = 10^{-5}$$

$$x = -\frac{10^{-5}}{2} + \sqrt{\frac{10^{-10}}{4} + 1,7 \times 10^{-10}}$$

$$x = -0,5 \times 10^{-5} + 1,4 \times 10^{-5}$$

$$x = 0,9 \times 10^{-5}$$

seega kloriidiooni üldkontsentratsioon lahuses $0,1 \%$ enne ekvivalentsuspunkti:

$$[\text{Cl}^-] = a + x = 10^{-5} + 0,9 \times 10^{-5} = 1,9 \times 10^{-5} \text{ g-iooni/l}$$

Sadestusmeetoditel tiitrimise täpsus oleneb veel tekkiva raskesti lahustuva ühendi lahustuvusest. Mida väiksem on lahustuvus, seega mida väiksem on lahustuvuskorrutis, seda suurem on hüpe lahustuvuskõveral ekvivalentsuspunkti, seda täpsemalt saab tiitrida.

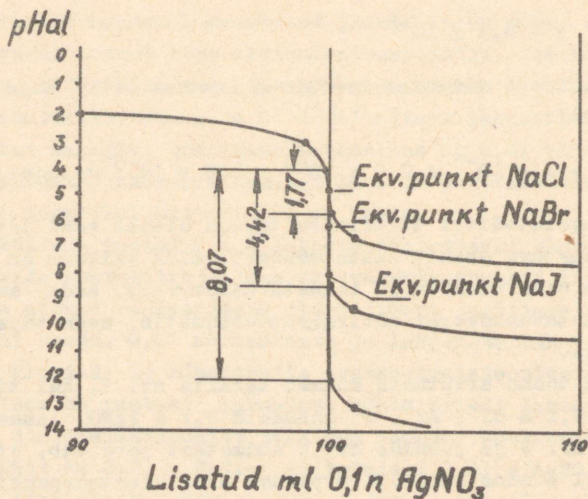
Näitena toome arvutuste andmed tabelis nr. 7, kui tiitrida $100 \text{ ml } 0,1 \text{ n } \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-$ lahuseid $0,1 \text{ n } \text{AgNO}_3$ lahusega.

Tabeli nr. 7 ja joonise nr. 6 andmetest järeldub, et hüpe suurus $0,1 \%$ enne kuni $0,1 \%$ pärast ekvivalentsuspunkti $0,1 \text{ n}$ lahuste tiitrimisel on:

$$\text{NaCl} \text{ puhul } 5,77 - 4 = 1,77$$

Raskesti lahustuva ühendi lahustuvuse mõju tiitrimisel hüppe suurusele lahustuvuskõveral ekvivalentsuspunktis (tiitritakse 100 ml 0,1 n NaHal-i lahust 0,1 n AgNO_3 lahusega)

Lisatud 0,1 n AgNO_3 ml	Reageerimata NaHal-i %-des	NaCl $L_{\text{AgCl}}=1,7 \cdot 10^{-10}$ pCl	NaBr $L_{\text{AgBr}}=3,3 \cdot 10^{-13}$ pBr	NaJ $L_{\text{AgJ}}=8,5 \cdot 10^{-17}$ pJ
0	100	1	1	1
50	50	1,3	1,3	1,3
90	10	2	2	2
99	1	3	3	3
99,9	0,1	4	4	4
100	0	4,885	6,211	8,035
100,1	0,1% AgNO_3 liias	5,77	8,42	12,07
101	1% "--	6,77	9,42	13,07
110	10% "--	7,77	10,42	14,07



Joonis nr. 6. Sademe lahustuvuse mõju tiitrimisel hüppe suurusele lahustuvuskõveral ekvivalentsuspunktis.

$$\text{NaBr} \quad \text{puhul} \quad 8,42 - 4 = 4,42$$

$$\text{NaJ} \quad \text{"-"} \quad 12,07 - 4 = 8,07$$

Raskesti lahustuvate ühendite erinev lahustuvuse suurus võimaldab määrata ka üksikuid ioone, kui need esinevad samaaegselt lahuses. Nii saab heade resultaatidega argentomeetriselt määrata Cl^- , Br^- , J^- sisaldust nende samaaegsel esinemisel lahuses.

Võtame arvutusnäiteks juhu, kui tiitritav lahus on nii jodiidi, bromiidi kui ka kloriidi suhtes 0,1-normaalne. Vastavad lahustuvuskorrutiste väärtused on:

$$L_{\text{AgJ}} = 8,5 \times 10^{-17}$$

$$L_{\text{AgBr}} = 3,3 \times 10^{-13}$$

$$L_{\text{AgCl}} = 1,7 \times 10^{-10}$$

Tiitrimise algul sadestub kõige raskemini lahustuv hõbejodiid, nimelt seni, kuni hõbeioonide kontsentratsioon lahuses saab võrdseks:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{L_{\text{AgBr}}}{[\text{Br}^-] \text{ alglahuses}}$$

$$[\text{Br}^-] \text{ alglahuses} = 10^{-1} (0,1 \text{ n lahus})$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{3,3 \times 10^{-13}}{10^{-1}} = 3,3 \times 10^{-12}$$

Edasi, AgNO_3 lisamisel hakkab sadestuma ka hõbebromiid. Arvutame, kui suur on sel momendil, millal hakkab sadestuma ka AgBr , lahusesse jäänud jodiidioonide kontsentratsioon:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{J}^-] = L_{\text{AgJ}}$$

$$[\text{J}^-] = \frac{L_{\text{AgJ}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{8,5 \times 10^{-17}}{3,3 \times 10^{-12}} = 2,57 \cdot 10^{-5}$$

Seega on lahuses veel

$$\frac{2,57 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{10^{-1}} = 0,0257 \%$$

jodiidioonidest, millest järeldub, et sadestumine on peaaegu täielik.

Edasi titrides sadestub AgBr, kuni hõbeioonide kontsentratsioon lahuses saab võrdseks:

$$[Ag^+] = \frac{L_{AgCl}}{[Cl^-]_{alglahus}}; [Cl^-]_{alglahus} = 10^{-1}$$

$$[Ag^+] = \frac{1,7 \times 10^{-10}}{10^{-1}} = 1,7 \times 10^{-9}$$

Siit edasi, AgNO₃ lahuse lisamisel hakkab sadestuma ka hõbekloriid.

Arvutame, kui suur on sel momendil, millal hakkab sadestuma ka AgCl, lahusesse jäänud bromiidioonide kontsentratsioon:

$$[Ag^+] \cdot [Br^-] = L_{AgBr}$$

$$[Br^-] = \frac{L_{AgBr}}{[Ag^+]} = \frac{3,3 \times 10^{-13}}{1,7 \times 10^{-9}} = 1,94 \cdot 10^{-4}$$

seega on lahuses veel

$$\frac{1,94 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{10^{-1}} = 0,19 \%$$

bromiidioonidest, selle veaga mahtanalüüsis võib veel rahule jääda. Viimasena sadestub kõige suurema lahustuvusega hõbekloriid. Hõbekloriidi sadestumisel ekvivalentsuspunktis hõbeioonide kontsentratsioon on:

$$[Ag^+] = \sqrt{L_{AgCl}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,303 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/l}$$

Sellele hõbeioonide kontsentratsioonile peavad lahuses vastama järgmised jood- ja broomioonide kontsentratsioonid:

$$[J^-] = \frac{L_{AgJ}}{[Ag^+]} = \frac{8,5 \cdot 10^{-17}}{1,303 \cdot 10^{-5}} = 6,52 \cdot 10^{-12} \text{ g-iooni/l}$$

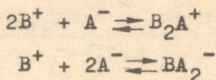
ja

$$[Br^-] = \frac{L_{AgBr}}{[Ag^+]} = \frac{3,3 \cdot 10^{-13}}{1,303 \cdot 10^{-5}} = 2,53 \cdot 10^{-8} \text{ g-iooni/l}$$

mis on palju väiksemad kui vastavatel momentidel, millal hakkasid sadestuma ka hõbebromiid ja hõbekloriid. Järeldus: hõbebromiidi sadestumise ajal sadestub ka veel hõbejodiidi ja hõbekloriidi sadestumise ajal - hõbejodiidi ja hõbebromiidi.

Need hulgad on aga algkontsentratsioonidega võrreldes väga väikesed ega mõjuta tiitrimise tulemusi.

Kompleksmeetoditel komplekskatiooni või kompleksaniooni tekkimist väljendavad võrrandid:



Käsitleme näitena kompleksaniooni tekkimist, kuna mahtanalüüsi seisukohalt tähtsamad juhud kuuluvad sellesse liiki.

Rakendades kompleksaniooni tekkimise tasakaalule massitoime seadust, saame:

$$\frac{[B^+][A^-]^2}{[BA_2^-]} = K_{\text{kompl.}}$$

siin tasakaalu konstanti nimetatakse kompleksi ebapüsivuse konstandiks. Ümberpööratud väärtust $\frac{1}{K}$ nimetatakse kompleksi püsivuse konstandiks.

Olgu tiitritavas lahuses $[A^-] = C$ ja pärast teatud hulga töölahuse lisamist anioonide kontsentratsiooni langus b , siis reageerimata anioonide kontsentratsioon on:

$$[A^-] = C - b$$

ja tekkiva kompleksiooni kontsentratsioon:

$$[BA_2^-] = \frac{1}{2} b$$

Asetades need kontsentratsioonide väärtused kompleksi ebapüsivuse konstandi avaldisesse, saame:

$$\frac{[B^+] \cdot (C - b)^2}{\frac{1}{2} b} = K_{\text{kompl}}$$

ja avaldades sellest katioonide kontsentratsiooni, saame:

$$[B^+] = \frac{b}{2 (C - b)^2} \cdot K_{\text{kompl}}$$

Selle valemi põhjal arvutatakse tiitrimisel katioonide kontsentratsioon kuni ekvivalentsuspunktini.

Et ekvivalentsuspunktis $[A^-] = [2 B^+]$ ja kompleksiooni väikese dissotsiatsiooni tõttu võime arvestada, nagu ta üldse ei dissotsieeruks, siis:

$$[BA_2^-] = C$$

Avaldades katiooni B^+ ja aniooni A^- kontsentratsioonid kompleksis ebapüsivuse konstandi avaldisest, saame:

$$[B^+] = \frac{[BA_2^-] \cdot K_{\text{kompl}}}{[A^-]^2}$$

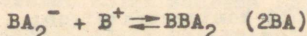
$$[A^-] = \sqrt{\frac{[BA_2^-] \cdot K_{\text{kompl}}}{[B^+]}}$$

ja asendades ekvivalentsuspunktis võrdsed suurused võrdsetega valemitesse, saame ekvivalentsuspunktis katiooni ja aniooni kontsentratsioonide arvutamiseks valemid:

$$[B^+] = \frac{C \cdot K_{\text{kompl}}}{4[B^+]^2}; \quad [B^+] = \sqrt[3]{\frac{C}{4} \cdot K_{\text{kompl}}}$$

$$[A^-] = \sqrt{\frac{C \cdot K_{\text{kompl}}}{\frac{[A^-]}{2}}}; \quad [A^-] = \sqrt[3]{2 \cdot C \cdot K_{\text{kompl}}}$$

Kui kompleksioon annab katiooni liiaga raskesti lahustuva ühendi, saame:

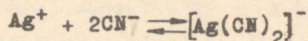


Siis tuleb arvestada ka raskesti lahustuva soola lahustuvuskorrutisega ekvivalentsuspunktis ja selle lähikonnas üksikute ioonide kontsentratsioonide arvutamisel.

Sel momendil, kui hakkab sadestuma raskesti lahustuv ühend BBA_2 , peab katiooni B^+ kontsentratsioon rahuldama nii kompleksiooni ebapüsivuse konstandi kui ka raskesti lahustuva ühendi lahustuvuskorrutise väärtust:

$$[B^+] = \frac{[BA_2^-]}{[A^-]^2} \cdot K_{\text{kompl}}; \quad [B^+] = \frac{L_{BBA_2}}{[BA_2^-]}$$

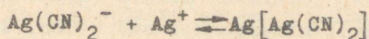
Võtame konkreetse näitena tsüaniidilahuse tiitrimise hõbenitraadi lahusega, kus moodustub kompleksioon:



mille ebapüsisvuse konstant võrdub:

$$\frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} = K_{\text{kompl}} = 10^{-21}$$

ja teatud koguse hõbenitraadi lisamise järel sadestub raskesti lahustuv ühend:



mille lahustuvuskorrutise väärtus võrdub:

$$[Ag^+] \cdot [Ag(CN)_2^-] = L_{Ag[Ag(CN)_2]} = 4 \cdot 10^{-12}$$

Olgu tiitritav tsüaniidi lahus 0,1-molaarne ja eeldame, et selle maht tiitrimisel ei muutu. Kui 10 %, s.o. 0,01 mooli, tsüaniidist on tiitritud, siis tekkinud $[Ag(CN)_2^-]$ on poole väiksem sellest ja $[Ag^+]$ kontsentratsioon lahuses arvutame valemiga:

$$[Ag^+] = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2} \cdot K_{\text{kompl}}$$

$$[Ag^+] = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{(9 \cdot 10^{-2})^2} \cdot 10^{-21} = 6,2 \cdot 10^{-22}$$

Kui 99,9 % (s.o. 0,099 mooli) tsüaniidist on tiitritud, siis:

$$[Ag^+] = \frac{0,0999}{(10^{-4})^2} \cdot 10^{-21} = 5 \cdot 10^{-15}$$

Kui 100 % (s.o. 0,1 mooli) tsüaniidist on tiitritud, siis ekvivalentuspunktis tekkinud kompleksiooni kontsentratsioon on poole väiksem tiitritud tsüaniidi kontsentratsioonist:

$$[Ag(CN)_2^-] = \frac{0,1}{2} = 5 \cdot 10^{-2}$$

ja hõbeioonide kontsentratsioon ekvivalentuspunktis on:

$$[Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{C}{4} \cdot K_{\text{kompl}}} = \sqrt[3]{\frac{5 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-21}} = 2,3 \cdot 10^{-8}$$

Raskesti lahustuva hõbetsüaniidi sadestumine algab, kui hõbeioonide kontsentratsioon lahuses on:

$$[Ag^+] = \frac{L_{Ag}[Ag(CN)_2]}{[Ag(CN)_2^-]} = \frac{4 \cdot 10^{-12}}{5 \cdot 10^{-2}} = 8 \cdot 10^{-11}$$

Nagu arvutusest järeldub, hakkab raskesti lahustuv hõbetsüaniid enne ekvivalentsuspunkti sadestuma, kuid pärast seda, kui 99,9 % tsüaniidist on kompleksina seotud.

Sademe tekkimist loetaksegi antud tiitrimisel lõpp-punktiks, mis on veidi enne ekvivalentsuspunkti.

Sadestus- ja kompleksmeetodeid klassifitseeritakse sadestamiseks või kompleksi moodustamiseks kasutatava reaktiivi järgi ja peamiselt kasutatakse järgmisi meetodeid:

- a. Argentomeetria - kus töölahusena kasutatakse $AgNO_3$ lahust.
- b. Merkurimeetria - kus töölahusena kasutatakse $Hg(NO_3)_2$ lahust.
- c. Merkuromeetria - kus töölahusena kasutatakse $Hg_2(NO_3)_2$ lahust.
- d. Kompleksomeetria - kus töölahusena kasutatakse kompleksioonide lahuseid.

Argentomeetria

Mõõtelahused

1. 0,1 n $AgNO_3$ $E_{AgNO_3} = 169,89$
Lahustatakse ~17 g $AgNO_3$ ühe liitri peale.
2. 0,1 n $NH_4 SCN$ $E_{NH_4 SCN} = 76,11$

Et ammoniumtiotsüanaat on tavaliselt niiske, lahustatakse 0,1 n lahuse valmistamisel ~8 g ühe liitri peale.

Hõbenitraadilahuse normaalsuse määramine põhiaine keedusoolaga

$$E_{NaCl} = 58,454$$

Analüütiliselt puhas NaCl kuumutatakse portselan- või plaatinatiiglis 500 - 600°C juures püsiva kaaluni.

1. Mohri meetod

Parajad kaalutised (0,12 - 0,18 g) lahustatakse 25-30 ml destilleeritud vees, lisatakse indikaatorina 1 - 1,5 ml 5%-list K_2CrO_4 lahust ja tiitritakse hõbenitraadiga, kuni tugeva loksutamise järel jääb punakas värvus püsima. Värvus on tingitud raskesti lahustuva punakaspruuni Ag_2CrO_4 tekkest. Vaatleme lähemalt, miks K_2CrO_4 toimib indikaatorina, miks mõlemast raskesti lahustuvast aineist - $AgCl$ ja Ag_2CrO_4 - tekib viimane alles siis, kui esimene on praktiliselt välja sadestunud. See oleneb nende ainete lahustuvusest ja kontsentratsioonide vahekorrast.

Lahustuvuskorrutistest lähtudes avaldame hõbeioonide kontsentratsioonid:

$$L_{AgCl} = [Ag^+] [Cl^-], \text{ siit } [Ag^+] = \frac{L_{AgCl}}{[Cl^-]}$$

$$L_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}], \text{ siit } [Ag^+] = \sqrt{\frac{L_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

Juhul, kui süsteemis esinevad mõlemad raskesti lahustuvad ühendid sademena, peab hõbeioonide kontsentratsioon lahuses rahuldama mõlemaid lahustuvuskorrutise väärtusi, seega:

$$[Ag^+] = \frac{L_{AgCl}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{L_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

või võrrandit teisendades:

$$\frac{[Cl^-]}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{L_{AgCl}}{L_{Ag_2CrO_4}}}$$

Vastavaid arvusid asemele pannes, kus $L_{AgCl} = 1,7 \times 10^{-10}$

$L_{Ag_2CrO_4} = 2 \cdot 10^{-12}$, saame:

$$\frac{[Cl^-]}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 10^{-12}}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

Hõbekloriidi sadestumisel ekvivalentsuspunktis on klooriooni-
de kontsentratsioon:

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{L_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}}$$

Seega ekvivalentsuspunktis, kui sadestuks ka hõbekromaat,
peab kromaatioonide kontsentratsioon olema:

$$\sqrt{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{\sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}}}{1,2 \cdot 10^{-4}}$$

Siit:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{1,44 \cdot 10^{-8}} = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ g-iooni/l}$$

Arvutame lisatud indikaatori - kaaliumkromadi - kontsent-
ratsiooni lõplahuses ~ 50 ml (lisatud oli 1 ml 5%-list lahust).

$$\frac{1 \cdot 0,05 \cdot 1000}{50 \cdot K_2\text{CrO}_4} = 0,0051 = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ g-iooni/l}$$

Arvutustest järeldub, et lisatud indikaatori hulga juures
tekib värvus veidi peale ekvivalentsuspunkti. Tiitrimine veidi
üle. Ületitrimine suureneb veel selle tõttu, et värvuse näge-
miseks peab tekkima teatav hulk hõbekromati. Neist asjaoludest
tingituna on tiitrimisviga 0,2%.

2. Fajansi meetod

See meetod on praktiliselt ilma tiitrimisveata.

NaCl-kaalutised lahustatakse vees ~ 0,05 n, lisatakse
3 - 5 tilka indikaatorit fluorestseiini (lahustatakse 0,1 g
fluorestseiini 100 ml alkoholis) ja tiitritakse kuni lahuse
või sademe punaseks värvumiseni.

Fluorestseiin on adsorptsioonindikaator. Indikaatori vär-
vusepööret seletatakse järgmiselt: niikaua kui lahuses on vabu
kloriidioone, adsorbeeruvad need AgCl-sademel ja indikaator-
värvaine on lahuses. Niipea aga, kui kõik kloriidioonid on sec-
tud hõbekloriidina sademesse ja lahusesse satub väike hõbeioo-
nide liig, adsorbeeruvad need hõbekloriidi sademel ja omakorda
adsorbeerivad indikaator-värvaine anioone, neid deformeerides,
mis põhjustabki värvi muutumise.

Ammooniumtiotsüanaadi lahuse normaalsuse määramine

Ammooniumtiotsüanaadi lahuse normaalsus määratakse eespool valmistatud 0,1 n hõbenitraadi lahusega. Indikaatoriks on küllastatud (~40%-line) raudmaarja - $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ lahus. Hõbenitraadi lahusest pipeteeritakse 20 - 25 ml, lisatakse 2 ml indikaatorit ja 2 ml kontsentreeritud lämmastikhapet (raud(III) soola hüdrolüüsist tingitud pruuni värvuse nõrgendamiseks) ja tiitritakse tiotsüanaadi lahusega, kuni tekkinud roosa värvus ka tugeva loksutamise korral ei kao.

Mõningaid määramisi

1. Kloriidide, bromiidide, tsüaniidide ja hõbeda tiitrimine Mohri järgi

Tiitritakse täpselt samuti nagu hõbenitraadi lahuse normaalsuse määramiselgi. Et hõbekromaat hapetes lahustub, peab lahus olema peaaegu neutraalne (pH piirides 6,5 - 10,5). See piirab antud meetodi kasutamist.

Hõbeioonide määramisel lisatakse 0,1 n naatriumkloriidi lahust liiaga ja liig tiitritakse 0,1 n hõbenitraadi lahusega tagasi.

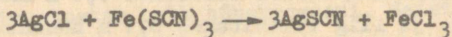
Jodiide ei saa määrata Mohri järgi, kuna jodiidioon on taandaja kasutatava indikaatori kromaa-di suhtes. Jodiide saab määrata tiitrimisel Fajansi meetodi järgi, analoogiliselt hõbenitraadi lahuse normaalsuse määramisega.

2. Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , Ag^+ määramine Volhardi meetodi järgi tiitrimisel hapus keskkonnas

Paljudel juhtudel tuleb halogeniidide, tsüaniidide, tiotsüanaate ja hõbedat määrata happelises keskkonnas. Siin ei saa kasutada indikaatorina kaaliumkromaat-i, kuna hõbekromaat hapetes lahustub. Happelises keskkonnas toimuvad määramised Volhardi meetodi järgi, kusjuures kasutatakse tagasitiitrimise meetodit. Määratavale lahusele lisatakse liiaga hõbenitraadi lahust ja liig tiitritakse tiotsüanaadi lahusega tagasi, indikaatoriks ammoniumraud(III)sulfaadi lahus.

Ag⁺ määramine: tiitritakse 0,1 n ammooniumtiotsüanaadiga täpselt nagu tiotsüanaadi normaalsuse määramiselgi.

Cl⁻, CN⁻ määramine: pipeteeritakse 20 - 25 ml määratavat lahust mõttekolbi, lisatakse liiaga hõbenitraadi 0,1 n lahust, hapustatakse lämmastikhappega (> 0,3 n HNO₃), loksutatakse sademe koagulatsiooni esilekutsumiseks, täidetakse kolb destilleeritud veega kriipsuni ja loksutatakse hästi läbi. Peale settimist pipeteeritakse selgest lahusest kindel maht või filtritakse sademe eraldamiseks läbi kuiva filtri kuiva nõusse, pipeteeritakse filtritud lahusest kindel maht ja tiitritakse peale indikaatori lisamist hõbeioonide liig 0,1 n ammooniumtiotsüanaadi lahusega tagasi. Sademe eraldamine Cl⁻ ja CN⁻ määramisel on vajalik selleks, et vältida sademete (AgCl, AgCN) segavat toimet tagasitiitrimisel tiotsüanaadiga. Nimelt on hõbekloriidi ja hõbetsüaniidi lahustuvus suurem kui hõbetiotsüanaadil ($L_{\text{AgCl}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$, $L_{\text{AgCN}} = 2 \cdot 10^{-12}$; $L_{\text{AgSCN}} = 1,0 \cdot 10^{-12}$), mistõttu tiitrimise lõppu näitav rauatiotsüanaat reageerib sademete, hõbekloriidi ning hõbetsüaniidiga:



ja rauatiotsüanaadist tingitud punane värvus kaob. Tiitrimise lõpp ei ole seetõttu terav ja tiitritakse üle.

Et sademete filtrimine on aegaviitev ja tülikas, saadakse rahuldavaid tulemusi ka määramisi järgmiselt teostades.

Tiitritav lahus soojendatakse peale hapustamist (0,3 n HNO₃) ja hõbenitraadi lahuse liia lisamist keemiseni ning keedetakse mõned minutid tugevasti segades. Keetmisel ja segamisel sade hästi koaguleerub, väheneb selle aktiivne pealispind, mistõttu lõpp-punkti määramist oluliselt ei sega, kui tiitrida ka sadet eraldamata. Enne tagasitiitrimist tiotsüanaadiga jahutatakse toatemperatuurini, kuna kõrgemal temperatuuril tiitrimine on ebatäpsem esiteks lahustuvuste suurenemise tõttu ja teiseks kulgevad kõrgemal temperatuuril segavad reaktsioonid kiiremini kui tavalisel temperatuuril.

Br⁻, J⁻, SCN⁻ määramine: pipeteeritakse 20 - 25 ml uuritava lahust, lisatakse liiaga 0,1 n hõbenitraadi lahust, hapustatakse lämmastikhappega ($\rightarrow >0,3$ n HNO₃), loksutatakse kuni sademe koaguleerimiseni, lisatakse indikaator ja tiitritakse sademe juuresolekul 0,1 n ammooniumtiotsüanaadi lahusega hõbeioonide liig tagasi. Sademete (AgBr, AgJ) juuresolek määramist ei sega, kuna nende lahustuvus on väiksem hõbetiotsüanaadi lahustuvusest.

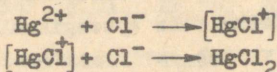
3. Hõbeda määramine sulamites

Kaalutis 1 - 2 g lahustatakse uuriklaasiga kaetud keeduklaasis ~5 ml kontsentreeritud lämmastikhappes veevannil soojendades, hoitakse keeval veevannil 0,5 tundi lämmastikoksiidide täielikuks eraldamiseks, lahjendatakse destilleeritud veega ja filtritakse, kui esineb sade. Filtraat valatakse 200 - 250 ml mõõtekolbi ja üksikuteks tiitrimisteks pipeteeritakse 20 - 25 ml, lisatakse ~1 ml indikaatorit ja tiitritakse hästi loksutades kuni roosa värvuseni.

Merkurimeetria

Töölahustena merkurimeetrias kasutatakse elavhõbe(II)nitraadi ning elavhõbe(II)perkloraadi lahust. Nii elavhõbe(II) nitraat kui ka elavhõbe(II)perkloraat on tüüpilised soolad, s.o. lahustes hästi dissotsieeruvad elektrolüüdid.

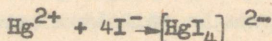
Hg²⁺-ioonide reageerimisel kloriid-, bromiid-, tsüaniid- ja tiotsüanaatioonidega lahustest tekivad vähe dissotsieeruvad ühendid, näiteks:



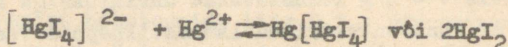
mistõttu indikaatoritena kasutatavad reaktiivid ei näita Hg²⁺-ioone lahustes, kus on kloriid-, bromiid-, tsüaniid- või tiotsüanaatioone liiaga või ekvivalentsetes vahetordades võrreldes Hg²⁺-ioonidega. Kui lisada Hg²⁺-ioone ekvivalentsest hulgast rohkem, siis reageerivad need indikaatoritega ja näitavad ekvivalentsuspunkti. Seega põhinevad merkurimeetrilised määramised vähe dissotsieeruvate ühendite tekkimisel. Määramisi

teostatakse nii neutraalses kui ka happelises keskkonnas. Et aga resultaadid olenevad happesusest, tuleb määramisi teostada sama happesuse piirkonnas, milles toimus elavhõbeda soolade töolahuste normaalsuste määramine.

Jodiidide merkurimeetrilisel määramisel moodustub algul püsiv kompleks:



seni, kui kõik jodiidioonid lahusest on kompleksi seotud. Hg^{2+} ioonide liia lisamisel tekib raskesti lahustuv elavhõbe(II) jodiidi punase sademena:

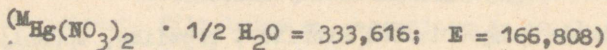


mis näitab reaktsiooni ekvivalentuspunkti.

Indikaatoritena merkurimeetrias anioonide (Cl^- , Br^- , CN^- , SCN^-) määramisel kasutatakse naatriumnitroprussiaati

$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mis Hg^{2+} -ioonidega reageerimisel annab valge sademe, või difenüülkarbasooni, mis Hg^{2+} -ioonidega moodustab sinakasvioletse kompleksühendi. Hg^{2+} -ioonide enda määramisel lahustest kasutatakse töolahusena ammooniumtiotsüanaadi lahust ja indikaatorina raud(III)ammooniumsulfaadi lahust. Et vees lahustuvad elavhõbeda soolad on tugevateks mürkideks, nõuab nendega töötamine suurt ettevaatust.

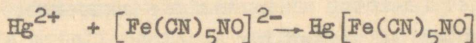
0,1 n $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ töolahuse valmistamine



Et elavhõbe(II)nitraat on hügrokoopne, kaalutakse ühe liitri 0,1 n lahuse valmistamiseks apteegikaaludel veidi rohkem ainet (~ 17 g), kui vastab ekvivalentkaalule. Kaalutisele keeduklaasis või ka pudelis, milles lahus valmistatakse, lisatakse ~ 100 ml destilleeritud vett ja hüdrolüüsi tagasitõrjumiseks 8,5 - 9 ml kontsentreeritud lämmastikhapet. Peale täielikku lahustumist lahjendatakse destilleeritud veega liitriini. Lahuse täpne normaalsus määratakse põhiasine (NaCl , KBr) vastu kas üksikkaalutiste või pipeteerimise meetodil. Kaaliumbromiid on sobivamaks põhiasineks, kuna esiteks elavhõbe(II)bromiid on vähem dissotsieeruv ühend kui elavhõbe(II)kloriid; tei-

seks on kaaliumbromiidi ekvivalentkaal suurem naatriumkloriidi ekvivalentkaalust, mistõttu kaalumisvead avalduvad väiksemat mõju lõpptulemusele.

Põhiaine kaalutised lahustatakse ~ 50 ml vees, lisatakse indikaatorit (0,3 ml 10%-list naatriumnitroprussiaati või ~ 0,5 ml 2%-list difenüülkarbasooni) ja tiitritakse esimesel juhul kuni püsiva hägu tekkimiseni:



või difenüülkarbasooni indikaatorina kasutamisel kuni püsiva sinakasvioletse värvuse püsijäämiseni.

Et normaalsus määratakse neutraalse lahuse vastu (põhiaine kaalutis lahustati vees), tuleb määramistel tiitrida samuti peaaegu neutraalseid lahuseid. Kui uuritav lahus on tugeva happelise reaktsiooniga, tuleb see eelnevalt neutraliseerida alusega. Selleks lisatakse määratavale lahusele 2 tilka indikaatorit fenoolftaleiini kesendatakse alusega kuni nõrga punaka värvuse tekkimiseni, mis kaotatakse omakorda mõne tilga lahjendatud lämmastikhappe lisamisega.

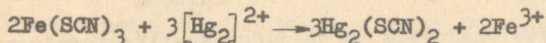
Vajaduse korral, kui merkurimeetrilisi määramisi teostatakse tugevalt happelises keskkonnas, tuleb ka töölahuse, elavhõbe(II)nitraadi normaalsus põhiaine vastu määrata ligikaudu sama happesuse juures.

Merkuromeetria

Töölahusena merkuromeetrias kasutatakse elavhõbe(I)nitraadi lahust. Hg_2^{2+} -ioonide reageerimisel kloriid-, bromiid-, jodiid-, tsüaniid- ja tiotsüanaatioonidega moodustuvad raskesti lahustuvad ühendid (Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 , $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$, $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$).

Indikaatoritena kasutatakse:

1) raud(III)tiotsüanaati (Cl^- , Br^- määramisel), kus ekvivalentsuspunktis raud(III)tiotsüanaadist tingitud punakas värvus kaob, kuna ta reageerib $[\text{Hg}_2]^{2+}$ ionide liiaga:



2) difenüülkarbasooni, mis $[\text{Hg}_2]^{2+}$ -ioonidega moodustab raskesti lahustuva, kuid elavhõbe(I)halogeniididega võrreldes paremini lahustuva sinise sademe.

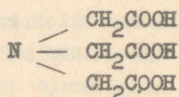
Merkuromeetrilisi määramisi saab teostada niihästi nõrgalt happelises kui ka tugevalt happelises keskkonnas, kuid tulemused olenevad siin happesusest veel enam kui merkurimeetrilistel määramistel. Häid tulemusi merkuromeetrilistel määramistel saadakse ainult siis, kui määramisi teostatakse sama pH juures, mille juures määrati töölahuse normaalsus. Happesusest olenevuse tõttu ei kasutata merkuromeetrilisi määramisi praktikas kuigi laialdaselt.

Kompleksomeetria

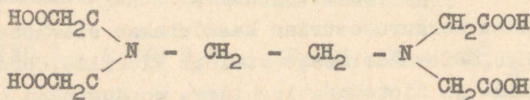
Kompleksomeetriline meetod põhineb püsivate kompleksühendite moodustamisel tiitrimisel kompleksoonide lahustega. Kompleksoonideks nimetatakse amiinopolükarboonhappeid või nendest tuletatud ühendeid.

Praktikas kasutatavateks kompleksoonideks on:

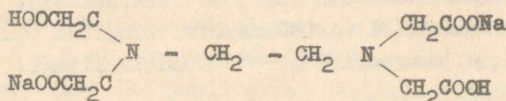
1. Nitrilo-triaädikhape, mida nimetatakse kompleksoon I-ks, lühendatult H_3X :



2. Etüleendiamiintetraädikhape, kompleksoon II, lühendatult H_4Y :



3. Etüleendiamiintetraädikhappe naatriumi soola, kus kaks karboksüülrühma vesinikioonidest on asendatud, nimetatakse kompleksoonIII ehk triloon-B, lühendatult Na_2H_2Y :

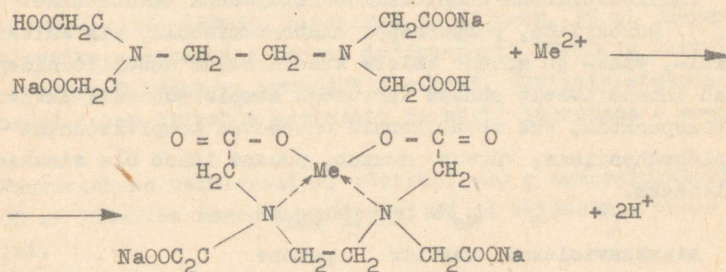


Kõigi nende hapete omaduseks on paljude metallkatioonidega moodustada sisekompleksühendeid, mis on niivõrd püsivad, et tavaliste analüütiliste tõestusreaktsioonidega ei ole need katioonid lahuses tõestatavad. Näiteks kaltsiumisoolade lahus-

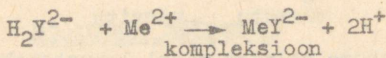
tes, kuhu on lisatud etüleendiamiintetraäädikhapet, ei ole kaltsiumioonid tõestatavad oksalaatioonidega.

Kompleksoonide lahustes lahustuvad sellised raskesti lahustuvad ühendid, nagu BaSO_4 , PbSO_4 , MgNH_4PO_4 jne., mis näitab tekkivate sisekompleksühendite suurt püsivust.

Praktikas leiab kõige enam kasutamist kompleksoonIII ehk triloon-B. Sisekompleksühendi teket triloon-B reageerimisel kaheväärsete metallioonidega väljendab reaktsioonivõrrand:



või lihtsamalt:



Kompleksomeetrilistel tiitrimistel määratakse ekvivalent-suspunkt järgmiselt:

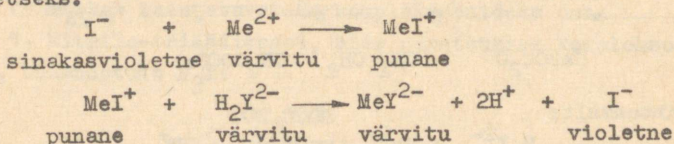
1. Kasutatakse tavalisi kesendusmeetoditel kasutatavaid indikaatoreid, sest eespool toodud reaktsioonivõrrandist järeldub, et vabaneb vesinikioone ekvivalentses kontsentratsioonis kompleksi seotava metallkatiooniga. Määramistel lisatakse triloon-B lahust liiaga võrreldes metallkatiooni kontsentratsiooniga ja reaktsioonis tekkiv hape tiitritakse leelisega. Seda meetodit rakendatakse siis, kui kompleksioon ise ei anna lahusele värvust ega sega tavalise kesendusindikaatori värvuse muutumist olenevalt pH-st.

2. Kasutatakse indikaatoreid-kompleksimoodustajaid, mis määratavate metallkatioonidega annavad värvilisi kompleksühendeid. Neid nimetatakse metallindikaatoriteks. Need on orgaanilised ühendid - azovärvid. Metallkatioonide kompleksühendid

indikaatoritega on ebapüsivamad kompleksühenditest, mida moodustavad need metallkatioonid kompleksoonidega. Kompleksoonide lisamisel lahusele, mis sisaldab määratavat metallkatiooni ja indikaatorit, lahuse värvus ekvivalentsuspunktis muutub, kuna vabanev indikaator annab lahusele värvuse, mis erineb metalliooni ja indikaatori kompleksühendist põhjustatud värvusest. Või siis määratava metalliooni kompleksühend kompleksooniga annab lahusele erineva värvuse võrreldes metalliooni ja indikaatori vahelise kompleksühendi värvusega.

Indikaatoritena-kompleksimoodustajatena kasutatakse:

1. Mureksiidi, purpurhappe ammooniumisoola, mis kaltsium-, nikkel-, vask- ja mõnede teiste kaheväärsete metallioonidega annab intensiivselt punase värvusega kompleksühendi. Ekvivalentsuspunktis, kus metallioonid on seotud kompleksooniga kompleksühendisse, värvus muutub, punane läheb üle sinakas-violetseks.



Indikaatorlahuse valmistamisel lahustatakse 0,03 g 10 ml destilleeritud vees. Lahust hoitakse tumedas pudelis. Lahuse säilivus ~ neli päeva.

2. Happelist kroomtumesinist, mis kaheväärsete metallkatioonidega annab veinpunase kompleksühendi, nende puudumisel leeliseses keskkonnas annab lahusele sinise värvuse. Indikaatorlahuse valmistamisel lahustatakse 0,5 g indikaatorit 20 ml ammoniaak + ammooniumkloriid-puhverlahuses ja lahjendatakse alkoholiga 100 ml-ni. Hoitakse tumedas pudelis - säilivus mitte rohkem kui kaks nädalat. Paremini on kasutada indikaatorit tahkes olekus, seguna naatriumkloriidiga, vahekorras 1 : 100-le.

3. Happelist kromogeenmusta (teisiti nimetatakse erikroommust T ehk ET-00), mille värvused sarnanevad kroomtumesinise värvustega. Kasutatakse tahkes olekus, seguna naatriumkloriidiga, vahekorras 1 : 100-le.

0,1 n triloon-B töölahuse valmistamine ja selle normaalsuse määramine

$$M_{\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 362,52; E = \frac{Mk}{2} = \frac{362,52}{2} = 181,26$$

Uhe liitri 0,1 n lahuse valmistamiseks kaalutakse apteegikaaludel ~18 g triloon-B-d, lahustatakse vees (filtritakse, kui vaja) ja täidetakse veega liitrini. Lahuse pH = 5.

Lahuse täpne normaalsus määratakse kaltsiumkloriidi või magneesiumkloriidi täpsete normaalsustega lahuste vastu. Pipe-teeritakse 20 - 25 ml täpse normaalsusega kaltsiumkloriidi või magneesiumkloriidi lahust, lisatakse 50 ml vett, 25 ml puhverlahust, väike noaotsatäis tahket indikaatorit ET-00 ja tiitritakse triloon-B lahusega punasest siniseni. Ekvivalentsuspunkti lähedal tuleb tiitrida aeglaselt ja hästi loksutada - segada.

Puhverlahuse valmistamisel võetakse ~20 g ammooniumkloriidi, 100 ml 20%-list ammooniumhüdrosiidi ja täidetakse veega liitrini.

Mõningaid määramisi

1. Tsinkioonide määramine lahuses

Tsingi määramiseks kasutatava triloon-B lahuse normaalsus määratakse põhiaine - metallilise tsingi vastu.

Tsingi kaalutis 0,8 - 1,0 g lahustatakse lahjendatud väävelhappes. Lahus valatakse 250 ml mahuga mõõtekolbi. Keeduklaasi, kus lahustamine toimus, loputatakse 4 - 5 korda vähese veega, mis samuti valatakse mõõtekolbi. Lõpuks täidetakse mõõtekolb veega kriipsuni ja loksutatakse hästi läbi. Saadud ~0,1 n tsinksulfaadi lahusest pipeteeritakse 20 - 25 ml, lahjendatakse veega 100 ml-ni, neutraliseeritakse ammooniumhüdrosiidiga, lisatakse 5 ml ammoniakaalset puhverlahust, noaotsatäis indikaatorit ET-00 ja tiitritakse 0,1 n triloon-B lahusega punasest siniseni.

Analüüsitava tsingisoola lahusega määramine toimub analoogiliselt triloon-B lahuse normaalsuse määramisega tsingi vastu.

2. Kaltsium- või magneesiumioonide määramine lahuses

Analüüsitavast lahusest pipeteeritakse 20 - 25 ml, lisatakse 50 ml vett, 25 ml puhverlahust, noaotsatäis indikaatorit ET-00 või kroomtumesinist ja tiitritakse hästi segades triloon-B 0,1 n lahusega punasest siniseni.

3. Vee kareduse määramine

A. Neutralisatsioonimeetodil.

Siin tiitritakse kompleksimoodustumisel vabanevaid vesinikioone - hapet - vastavalt võrranditele:



indikaatori fenoolftaleiini juuresolekul.

100 ml läbikеedetud destilleeritud veele lisatakse 10 ml triloon-B lahust, 5 tilka indikaatorit ff ja tiitritakse 0,1 n naatriumhüdrokxiidi lahusega kuni punaseni. Kulus a ml 0,1 n NaOH lahust.

100 ml uuritavale veele lisatakse ~ 1 ml 0,1 n soolhapet rohkem, kui seda kulus mööduva kareduse määramisel, ja keedetakse süsihappe kõrvaldamiseks. (Soolhappe lisamine on vajalik mööduva kareduse vesinikkarbonaatide kõrvaldamiseks, mis reageeriks naatriumhüdrokxiidiga.) Jahutatakse, lisatakse 5 tilka indikaatorit ff ja neutraliseeritakse happe liig 0,1 n NaOH-ga kuni punaseni. Lisatakse 10 ml triloon-B lahust ja tiitritakse 0,1 n NaOH-diga punaseni kompleksi moodustumisel vabanenud hape. Kulus b ml 0,1 n NaOH lahust. Vahe 0,1 n NaOH milliliitrites b - a võrdub vee kareduse millivaalidega. Selle meetodi järgi ei ole vaja teada triloon-B lahuse täpset normaalsust, on vaja ainult teada naatriumhüdrokxiidi lahuse täpne normaalsus.

B. Otsese tiitrimise meetodil triloon-B lahusega.

100 ml analüüsitavale veele lisatakse 5 ml puhverlahust, noaotsatäis indikaatorit ET-00 või kroomtumesinist ja tiitritakse triloon-B 0,1 n lahusega hästi segades punasest siniseni. Kulunud 0,1 n triloon-B lahuse milliliitrite arv võrdub analüü-

sitava vee üldkaredusega millivaalides. Kui triloon-B lahuse normaalsus ei ole täpselt 0,1 ja analüüsiks ei võeta vett 100 ml, siis üldvalem kareduse arvutamiseks on:

$$\frac{V_{\text{triloon-B}} \cdot N \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \text{karedus millivaalides,}$$

kus: $V_{\text{triloon-B}}$ - tiitrimiseks kulunud triloon-B lahuse maht milliliitrites,

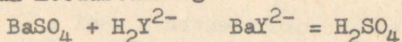
$V_{\text{H}_2\text{O}}$ - analüüsiks võetud vee maht milliliitrites,

N - triloon-B lahuse normaalsus.

Vee üldkareduse määramiseks kasutatakse tänapäeval peaaegu ainult otsese tiitrimise meetodit selle kiire teostatavuse ja küllaldase täpsuse tõttu.

4. Sulfaatiooni määramine

20 - 25 ml analüüsitavat lahust lahjendatakse veega 100 ml-ni ja hapustatakse 0,5 ml kontsentreeritud soolhappega. Lahus soojendatakse keemiseni ja lisatakse sellele tilgakaupa 10%-list baariumkloriidi lahust väikeses liias. Sadestub raskesti lahustuva ühendina baariumsulfaat; hoitakse paar tundi keeval veevannil, jahtunult filtritakse ja pestakse veega 5 - 6 korda. Sade uhutakse filtrilt destilleeritud veega (v50 ml) samasse keeduklaasi, kus toimus sadestamine, lisatakse 10 ml puhverlahust ja liiaga triloon-B lahust. Segamisel lahustub raskesti lahustuv baariumsulfaat triloon-B toimel kompleksühendi moodustumisega:



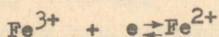
kus reaktsioonis tekkiv hape neutraliseerub puhverlahuse toimel.

Lisatakse noaotsatäis indikaatorit (ET-00 või kroontumehsinist) ja tiitritakse triloon-B liig tagasi kindla normaalsusega magneesiumkloriidi või tsinkkloriidi lahusega. Värvus muutub sinisest punaseni.

HAPENDUS-TAANDUSMEETODID

Väga paljud hapendus-taandusreaktsioonid lasevad end kasutada mahtanalüütilisteks määramisteks. Üht ainet - hapendajat, mis liidab elektrone, kasutatakse teise aine - taandaja, mis loovutab elektrone, määramiseks; või vastupidi, taandajat kasutatakse hapendaja määramiseks. Kvantitatiivseteks määramisteks saab kasutada neid hapendus-taandusreaktsioone, mille reaktsiooni tasakaal on või laseb end nihutada praktiliselt ühele poolele ja mis kulgevad küllaldase kiirusega.

Kui vaatleme süsteemi:



tasakaalu seisundis ja rakendame massitoime seadust, avaldame antud süsteemile tasakaalu konstandi:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}][e]}{[\text{Fe}^{2+}]} = K$$

Või üldistel juhtudel, kui tähistada hapendajat tähega o, taandajat tähega r, elektroni tähega e ja elektronide arvu tähega n, saame tasakaalu väljendavaks võrrandiks:



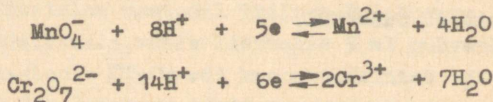
ja tasakaalukonstandi avaldiseks:

$$\frac{[o] \cdot [e]^n}{[r]} = K,$$

millest avaldame elektronkontsentratsiooni e :

$$[e] = \sqrt[n]{\frac{r}{o}} \cdot K.$$

Paljudel juhtudel mõjutab hapendus-taandusreaktsioonides tasakaalu olekut ka lahuses olev vesinikioonide kontsentratsioon näiteks reaktsioonides:



Nendes reaktsioonides tasakaalukonstantide avaldised on:

$$K = \frac{[\text{MnO}_4^-] + [\text{H}^+]^8 \cdot [\text{e}]^5}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14} \cdot [\text{e}]^6}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

ja vastavad elektronkontsentratsioonid:

$$[\text{e}] = \sqrt[5]{\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8} \cdot K}$$

$$[\text{e}] = \sqrt[6]{\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}} \cdot K}$$

Mida suurem on lahuses $[\text{e}]$, seda taandavam on lahus, ja mida väiksem on lahuses $[\text{e}]$, seda hapendavam on lahus. See nõnda-nimetatud redokspotentsiaal laseb end väljendada Nernsti poolt tuletatud valemi abil:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{A}{[\text{e}]}$$

kus: E - elektroodi potentsiaal voltides

R - gaasi konstant

T - absoluutne temperatuur

F - ühe vaali laeng kulonites

A - igale süsteemile omane konstant

$[\text{e}]$ - elektronide kontsentratsioon

Kui viia valemisse sisse arvulised väärtused ja kasutada dekaadlogaritme, saame valemi 18°C tarvis:

$$E = A' - 0,058 \log [\text{e}]$$

$$\text{Asetades } [\text{e}] \text{ väärtuse, } [\text{e}] = \sqrt[n]{\frac{[\text{r}]}{[\text{o}]} \cdot K}$$

eelmisse valemisse, saame

$$E = A' - 0,058 \cdot \log \sqrt[n]{\frac{[\text{r}]}{[\text{o}]} \cdot K}$$

ja valemit teisendades:

$$E = A' - \frac{0,058}{n} \cdot \log K - \frac{0,058}{n} \log \frac{[\text{r}]}{[\text{o}]}$$

$A' - \frac{0,058}{n} \cdot \log K$ on iga süsteemi puhul konstantne suurus ja juhul, kui lahuses $[r] = [o]$, muutub viimane liige nulliks ning sel juhul on võrrandil järgmine kuju:

$$E = A' - \frac{0,058}{n} \cdot \log K = E_0$$

E_0 loetakse süsteemi (juhul, kui $[r] = [o]$) normaalpotentsiaaliks, selle arvuline väärtus saadakse võrdlemise teel normaalvesinikelektroodiga. Normaal-vesinikelektrood on Pt elektrod väävelhappe lahuses, mille vesinikioonide aktiivsus $a_{H^+}=1$ ja kui lahus on küllastatud gaasilise vesinikuga ühe atmosfääri lisel rõhul. Normaal-vesinikelektroodi potentsiaali loetakse kokkuleppeliselt võrdseks nulliga. Pinge, mida näitab galvaani-ahel, mille üheks pooleks on elektrod lahuses, kus $[r] = [o]$ ja teiseks pooleks normaal-vesinikelektrood, ongi antud üksikprotsessi normaalpotentsiaal. Normaalpotentsiaalid on määratud kõigiks tähtsamateks juhtudeks ja leiduvad käsiraamatutes toodud tabelites.

Lahustes, kus $[r]$ ei võrdu $[o]$, kehtib potentsiaali arvutamisel valem juhul, kui reaktsioonist ei võta osa vesinikioonid:

$$E = E_0 - \frac{0,058}{n} \log \frac{[r]}{[o]} = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[o]}{[r]}$$

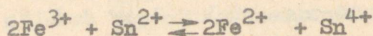
ja juhul, kui tasakaal sõltub ka keskkonna happesusest:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \cdot \log \frac{[o] \cdot [H^+]^m}{[r]}$$

kus valemities n tähistab elektronide arvu ja m reaktsioonist osavõtvate vesinikioonide arvu.

Nende valemite abil saame arvutada iga hapendus-taandusreaktsiooni tasakaalukonstandi, samuti potentsiaalide väärtused reaktsiooni igal momendil ja konstrueerida potentsiaalikävera tiitrimisel.

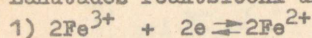
Näitena võtame kolmeväärse raua tiitrimise kaheväärse ti- naga:



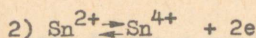
kus reaktsiooni tasakaalukonstant on:

$$K = \frac{[Fe^{3+}]^2 \cdot [Sn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^2 \cdot [Sn^{4+}]}$$

Lahutades reaktsiooni üksikprotsessideks:



$$E_1 = E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + \frac{0,058}{2} \log \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}$$



$$E_2 = E_{\text{O}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}} + \frac{0,058}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Tasakaalu seisus on üksikprotsesside potentsiaalid võrdsed:

$$E_1 = E_2$$

$$E_{\text{O}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} + \frac{0,058}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} = E_{\text{O}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}} + \frac{0,058}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{O}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} - E_{\text{O}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}} = \frac{0,058}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} - \frac{0,058}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}$$

$$E_{\text{O}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} - E_{\text{O}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}} = \frac{0,058}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} - \frac{0,058}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}$$

Üksikprotsesside normaalpotentsiaalide väärtused on:

$$E_{\text{O}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} = +0,76 \text{ V} \quad \text{ja} \quad E_{\text{O}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}} = +0,20 \text{ V}$$

$$0,76 - 0,20 = \frac{0,058}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$$

$$\frac{0,56}{0,058} = \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = -\log K \quad (\text{vaata tasakaalu-konstandi avaldust})$$

$$\log K = -19,3$$

$$K = 10^{-19,3}$$

$$K = 5 \cdot 10^{-20}$$

Arvutatud tasakaalukonstandi suurusest järeldub, et reaktsioon kulgeb praktiliselt lõpuni, s.o. Fe^{3+} -ioonid taanduvad Fe^{2+} -ioonideks ja Sn^{2+} -ioonid hapenduvad Sn^{4+} -ioonideks ning reaktsioon on kvantitatiivseteks määramisteks rakendatav.

Milline on olukord näitena võetud reaktsiooni ekvivalentuspunktis, kus tasakaalus reageerimata tina(II)ioonide kontsentratsioon on pool väiksem raud(III)ioonide kontsentratsioonist ja tekkinud tina(IV)ioonide kontsentratsioon on pool väiksem raud(II)ioonide kontsentratsioonist, seega:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 2[\text{Sn}^{2+}] \quad \text{ja} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 2[\text{Sn}^{4+}]$$

Asendades tasakaalukonstandi avaldises võrdsed suurused võrdsetega saame:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{4+}]} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^3}{[\text{Fe}^{2+}]^3} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]^3}{[\text{Sn}^{4+}]^3}$$

Siit:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} = \sqrt[3]{K} = \sqrt[3]{5 \cdot 10^{-20}} = 3,7 \cdot 10^{-7}$$

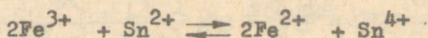
Sellest arvutusest järeldub veel kord, et reaktsioon:



kulgeb praktiliselt lõpuni.

Potentsiaalide väärtuste arvutamine tiitrimise mingil etapil ja nende alusel tiitrimiskõvera konstrueerimine ei valmista raskusi asjaolu tõttu, et süsteemi potentsiaali määrab tegelikult aine, mis on süsteemis ülekaalus.

Reaktsiooni



puhul, kus tiitrimise raud(III)soola lahust tina(II)soola lahusega, arvutame potentsiaalid enne ekvivalentsuspunkti valemil põhjal:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,058}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}$$

ja peale ekvivalentsuspunkti, kui lisame liiaga tina(II)soola lahust, arvutame potentsiaalid valemi põhjal:

$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0,058}{2} \cdot \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

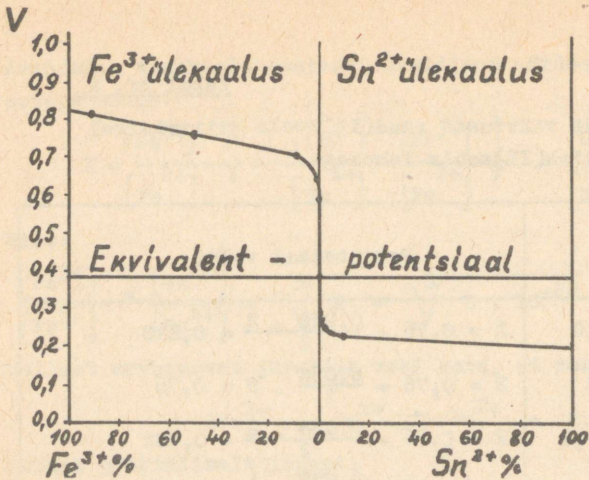
Arvutatud potentsiaalide väärtused raud(III)soola tiitrimisel tina(II)soola lahusega on esitatud tabelis nr. 8 ja tiitrimiskõver kujutatud joonisel nr. 7.

Tabel nr. 8

Potentsiaalide väärtused raud(III)soola tiitrimisel
tina(II)soola lahusega.

Fe^{3+} taandatud %	$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	Potentsiaal volti
9	$\frac{91}{9} \approx 10$	$E = 0,76 + \frac{0,058 \cdot 2}{2} = 0,818$
50	$\frac{50}{50} \approx 1$	$E = 0,76 + \frac{0,058}{2} \cdot 0 = 0,76$
91	$\frac{9}{91} \approx 0,1$	$E = 0,76 - \frac{0,058 \cdot 2}{2} = 0,702$
99	$\frac{1}{99} \approx 0,01$	$E = 0,76 - \frac{0,058 \cdot 4}{2} = 0,644$
99,9	$\frac{0,1}{99,9} \approx 0,001$	$E = 0,76 - \frac{0,058 \cdot 6}{2} = 0,586$
		$E = 0,76 - \frac{0,058 \cdot 12,86}{2} = 0,387$
100	$3,7 \cdot 10^{-7x})$	$E = 0,20 + \frac{0,058 \cdot 6,43}{2} = 0,387$
Sn^{2+} liiaga %	$\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$	
0,1	$\frac{100}{0,1} = 1000$	$E = 0,20 + \frac{0,058 \cdot 3}{2} = 0,287$
0,2	$\frac{100}{0,2} = 500$	$E = 0,20 + \frac{0,058 \cdot 2,7}{2} = 0,278$
1	$\frac{100}{1} = 100$	$E = 0,20 + \frac{0,058 \cdot 2}{2} = 0,258$
10	$\frac{100}{10} = 10$	$E = 0,20 + \frac{0,058 \cdot 1}{2} = 0,229$
100	$\frac{100}{100} = 1$	$E = 0,20 + \frac{0,058 \cdot 0}{2} = 0,20$

x) Vaata eespool toodud arvutust.



Joon. 7. Potentsiaali muutumine Fe^{3+} tiitrimisel Sn^{2+} -ga

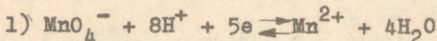
Joonisest 7 järeldub, et potentsiaal muutub ekvivalentuspunkti lähedal hüppeliselt ja potentsiaali kõver tiitrimisel on analoogiline pH kõvera kesendusanalüüsis. Toome näitena veel teise reaktsiooni, millest võtavad osa ka vesinikioonid, - kaheväärsse raua tiitrimise permanaadiga:



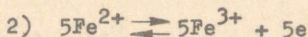
reaktsiooni tasakaalu konstant avaldub:

$$K = \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^5}$$

Lahutades reaktsiooni üksikprotsessideks:



$$E_1 = E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} + \frac{0.058}{5} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$



$$E_2 = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} + \frac{0.058}{5} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

Reaktsiooni tasakaalu olekus on üksikprotsesside potentsiaalid võrdsed:

$$\begin{aligned} E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}} + \frac{0.058}{5} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} &= \\ &= E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} + \frac{0.058}{5} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \end{aligned}$$

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,058}{5} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} - \frac{0,058}{5} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,058}{5} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

Üksikprotsesside normaalpotentsiaalide väärtused on:

$$E_{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = 1,52 \text{ V} \quad \text{ja} \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,76 \text{ V}$$

$$1,52 - 0,76 = \frac{0,058}{5} \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

$$\frac{0,76 \cdot 5}{0,058} = \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8} = -\log K$$

$$\log K = -66$$

$$K = 1 \cdot 10^{-66}$$

Milline on olukord antud reaktsiooni ekvivalentsuspunktis, kus tasakaalus iga reageerimata permanganaatiooni kohta on viis raud(II)iooni, seega raud(II)ioonide kontsentratsioon (g-iooni/l) on viis korda suurem kui permanganaatiooni kontsentratsioon; reaktsioonis tekkinud raud(III)ioonide kontsentratsioon on samuti viis korda suurem mangaan(II)ioonide kontsentratsioonist, seega:

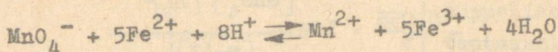
$$[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-] \quad \text{ja} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}]$$

Asendades tasakaalukonstandi avaldises võrdsed suurused võrdsetega ja juhul, kui $[\text{H}^+] = 1$, saame:

$$K = \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^5} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^6}{[\text{Fe}^{3+}]^6} = \frac{[\text{MnO}_4^-]^6}{[\text{Mn}^{2+}]^6}$$

$$\text{siit: } \sqrt[6]{K} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = \sqrt[6]{1 \cdot 10^{-66}} = 1 \cdot 10^{-11}$$

Arvutatud tasakaalukonstandi väärtusest ja vastavate ioonide kontsentratsioonide suhetest ekvivalentsuspunktiis järeldub, et reaktsioon:



kulgeb praktiliselt kvantitatiivselt vasakult paremale. Analoomgiliselt eelmise näitega võime arvutada potentsiaalide väärtused tiitrimise üksikutel etappidel ja konstrueerida potentsiaalikõvera tiitrimisel.

Hapendus-taandusreaktsioonide puhul määratakse ekvivalentsuspunkt:

1) töölahusena kasutatava hapendaja või taandaja enda värvuse kaudu, kui need annavad tiitritavale lahusele värvuse. Näiteks permanganaadilahusega tiitrimisel määratakse ekvivalentsuspunkt väikese liiaga lisatud permanganaatioonist tingitud lilla värvuse järgi või joodilahusega tiitrimisel joodi väikesest liiast tingitud kollase värvuse järgi;

2) kasutades aineid, mis ekvivalentsuspunktiis hapendaja või taandaja väikese liiaga reageerides annavad värvilisi ühendeid. Näiteks jodomeetrilistel määramistel kasutatakse tarklist, mis joodiga reageerides jodiidioonide juuresolekul annab sinise adsorptsioonühendi. Raud(III)soolade tiitrimisel tina(II)sooladega kasutatakse ammooniumtiotsüanaati. Kui süsteemis on raud(III)ioone, siis on lahusel punane värvus tingituna raud(III)tiotsüanaadist. Kui süsteemi on lisatud väikese liiaga tina(II)ioone, siis on praktiliselt kõik raud(III)ioonid taandunud raud(II)ioonideks ja punane värvus kaob.

3) kasutades hapendus-taandusindikaatoreid, lühidalt redoksindikaatoreid, mis annavad erinevaid värvusi kas hapendaja või taandaja liia toimel. Redoksindikaatoritena kasutatakse orgaanilisi ühendeid. Redoksindikaatorite värvus tiitritavas lahuses muutub mingi kindla redokspotentsiaali muutumise piirkonnas, ja antud süsteemis kasutatakse seda indikaatorit mille värvuse muutumist põhjustav potentsiaalide piirkond asub süsteemi redokspotentsiaalide piirkonnas, kus tiitrimisel toimub hüpe, s.o. ekvivalentsuspunktiis. Kui tähistame indikaatori hapendusvormi Ind_{oks} ja taandusvormi Ind_{red} , väljendab üleminekut võrrand:

$$\text{Ind}_{\text{oks.}} + e \rightleftharpoons \text{Ind}_{\text{red.}}$$

ja selle süsteemi potentsiaali väljendab valem:

$$E = E_{\text{OInd}} + \frac{0,058}{n} \log \frac{[\text{Ind}_{\text{oks.}}]}{[\text{Ind}_{\text{red.}}]}$$

Valemit teisendades saame:

$$\frac{(E - E_{\text{OInd}}) \cdot n}{0,058} = \log \frac{[\text{Ind}_{\text{oks.}}]}{[\text{Ind}_{\text{red.}}]}$$

Inimese silm tajub värvuse muutumist siis, kui ühe vormi kontsentratsioon on kümme korda suurem teise vormi kontsentratsioonist, seega:

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{oks.}}]}{[\text{Ind}_{\text{red.}}]} = 10 \text{ ja } \frac{[\text{Ind}_{\text{oks.}}]}{[\text{Ind}_{\text{red.}}]} = \frac{1}{10}$$

$$\frac{(E - E_{\text{OInd}}) \cdot n}{0,058} = \pm 1$$

$$E = E_{\text{OInd}} \pm \frac{0,058}{n}$$

ja juhul, kui $n = 1$, siis:

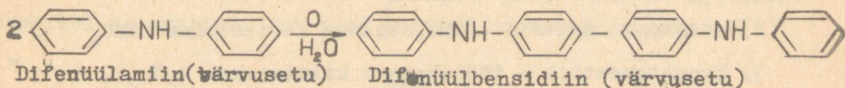
$$E = E_{\text{OInd}} \pm 0,058$$

ning selle indikaatori värvus muutub potentsiaalide intervallis, mis on 58 millivolti suurem ja 58 millivolti väiksem normaalpotentsiaalist E_{OInd}

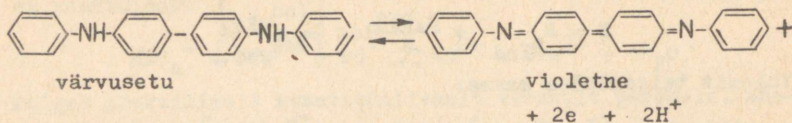
Teades indikaatori ülemineku intervalli või normaalpotentsiaali ja teades või arvutades tiitritava süsteemi potentsiaalide väärtusi 0,1 % enne ja pärast ekvivalentsuspunkti, saame tiitritavale süsteemile valida sobiva redoksindikaatori.

Redoksindikaatoritena kasutatakse difenüülamiini, difenüülbensidiini, difenüülamiindikarboonhapet, fentüulantranüülhapet, o-fenantroliini kompleksühendit raud(II)iooniga (nimetatud ferroliniks) jt.

Difenüülamiini kasutamisel hapendub see tugevate hapendajate toimel esialgu värvusetuks difenüülbensidiiniks:

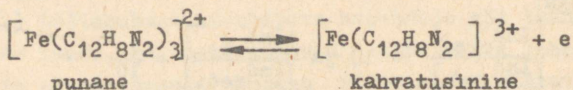


mis edasi hapendub struktuuri muutumisega violetseks difenüülbensidiiniks:



Värvus muutub potentsiaali piires $+0,76 \pm 0,1$ volti. Tugevas happelises keskkonnas on värvus sinine.

Ferroiin, raud(II)kompleks o-fenantroliiniga, hapendub tugevate hapendajate toimel raud(III)kompleksiks:



Ferroiini normaalpotentsiaal 1 n väävelhappelahuses on 1,14 V. Ferroiini kasutatakse tugevate hapendajatega, perman-ganaadiga, dikromaadiga jt. tiitrimisel.

Näidetena toodud redoksindikaatorid on pööratavad indikaatorid, hapendajate liia toimel tekib värvus, mis taandaja liia lisamisel uuesti kaob. Hapendumisel või taandumisel indikaatori molekul ei lagune.

Teine liik redoksindikaatoreid on mittepööratavad indikaatorid, mille molekulid hapendajate liia toimel lõhutakse. Näiteks metüüloranž, matüülpuna on mittepööratavad redoksindikaatorid, happelises keskkonnas indikaatorist tingitud punane värvus valastub hapendaja toimel, mis lagundab indikaatori molekuli. Mittepööratavate redoksindikaatorite kasutamisel tuleb tiitrida aeglaselt, hästi segades, et hapendaja ei lagundaks indikaatorit juba enne ekvivalentsuspunkti. Parem on tiitrida mittepööratavate redoksindikaatoritega selliselt, et indikaator lisatakse alles vahetult enne ekvivalentsuspunkti.

Hapendus-taandusmeetodid liigitatakse hapendajana või taandajana kasutatava reaktiivim nimetuse järgi. Nendeks meetoditeks on:

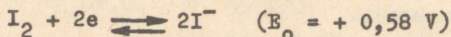
- 1) jodomeetria - töölahustena kasutatakse I_2 ja $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lahust
- 2) permanganomeetria - töölahusena kasutatakse KMnO_4 - " -
- 3) kromatomeetria - töölahusena kasutatakse $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - " -

- 4) bromatomeetria - töölahusena kasutatakse KBrO_3 lahust
 5) titanomeetria - - " - - " - $\text{TiCl}_3, \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ -"
 6) tserimeetria - - " - - " - $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -"
 7) vanadomeetria - - " - - " - NH_4VO_3 -"
 jne.

Siinkohal käsitleme ainult kahte esimest kui analüüsi-
 praktiliselt kõige enam kasutatavat meetodit.

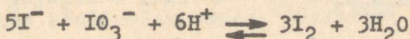
Jodomeetria

Põhireaktsiooniks jodomeetrilistel määramistel on:



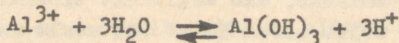
Madalama redokspotentsiaaliga aineid - taandajaid, nagu näiteks S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Sn^{2+} , Sb^{3+} , As^{3+} jt., - tiitritakse otse joodilahusega. Kõrgema redokspotentsiaaliga aineid - hapenda-
 jaid, nagu näiteks MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , BrO_3^- , IO_3^- , Cl_2 , Br_2 jt., - taandatakse enne jodiidioonide liiaga ja vabanenud jood tiitritakse taandajaga, tavaliselt naatriumtiosulfaadiga või arseeniidiga.

Nimetatud meetod võimaldab määrata ka happeid, kus lahusele lisatakse jodiidi-jodaati sisaldavat lahust liiaga. Reaktsioonis ekvivalentselt vesinikioonide kontsentratsioonile:



vabanenud jood tiitritakse tiosulfaadiga.

Meetod võimaldab määrata püsiva valentsiga katioone, näiteks alumiiniumi. Alumiiniumisoola lahusele lisatakse jodiidi-jodaati sisaldavat lahust, kus jodiid-jodaat reageerivad alumiiniumisoola hüdrolüüsi tasakaalust happega, nihutades hüdrolüüsi tasakaalu:



täielikult paremale. Jodiid-jodaat reaktsioonis vabaneb seega vaba joodi ekvivalentselt alumiiniumi sisaldusele määratavas lahuses.

Meetod võimaldab määrata niihästi püsiva valentsiga katioone kui ka anioone, kui need annavad raskesti lahustuvaid

ühendeid taandajate anioonidega või katioonidega. Näiteks baariumiooni ja plii-iooni määramisel sadestatakse need raskesti lahustuvate kromaatidena ja tiitritakse sademest kromaatioonid kui hapendajad jodomeetriliselt.

Indikaatorina kasutatakse jodomeetrias tärkliselahust, mis joodiga jodiidioonide juuresolekul annab sinise värvuse. See värvus on hästi pööratav ja põhineb jood-jodiidi adsorptsioonil tärklisel.

Tärkliselahuse valmistamiseks hõõrutakse ~ 1 g tärklist ühes mõne mg elavhõbe(II)jodiidiga (konserveerimiseks) vähese külma veega vedelaks pudruks ja kallatakse keeva vette (500 ml), segatakse ja jahutatakse.

Tiitrimisel võetakse ~ 10 ml tärkliselahust 100 ml tiitritava lahuse lõppruumala kohta. Kõik jodomeetrilised tiitrimised teostatakse tavalisel temperatuuril joodi lenduvuse tõttu kõrgematel temperatuuridel, ja ka seetõttu, et tärklise kui indikaatori tundlikkus kõrgematel temperatuuridel oluliselt väheneb.

0,1 n naatriumtiosulfaadi töölahuse valmistamine

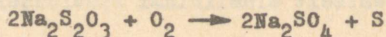
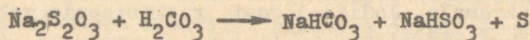
Ekvivalentkaal naatriumtiosulfaadile võrdub molekulkaaluga, mis järeldub reaktsioonivõrrandist:



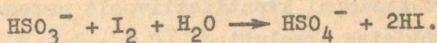
$$E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 248,19 \text{ g}$$

Ühe liitri 0,1 n lahuse valmistamiseks lahustatakse ~ 25g naatriumtiosulfaati värskest läbikieedetud ja jahutatud vees ning saadud lahusele lisatakse ~ 0,1 g naatriumkarbonaati.

Läbikieetmine on vajalik vees lahustunud hapniku ja süsihappegaasi eraldamiseks, mis aeglaselt tiosulfaadiga reageerides muudaksid selle normaalsust vastavalt reaktsioonile:



Süsihappegaasi toimel tiosulfaadilahusele normaalsus suureneb, sest tekkinud sulfiit reageerib kaks korda suurema joodihulgaga kui ekvivalentne hulk tiosulfaati, millest ta tekib:

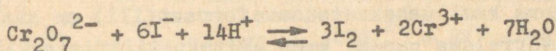


Sooda lisamine vältib süsihappegaasi mõju. Lahust tuleb hoida hästi suletuna tumedas pudelis, kuna valgus toimib katalüsaatorina tiosulfaadi lagunemisreaktsioonidele.

0,1 n tiosulfaadi lahuse normaalsuse määramine

A. Põhiaineiks kaaliumdikromaat.

Reaktsioon:



$$E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{1}{6} M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 49,037$$

Parajad põhiaine kaalutised (0,12 - 0,17 g) lahustatakse koonilises kolvis ~ 100 ml vees, lisatakse ~ 10 ml kontsentreeritud soolhapet, 2 - 3 g kaaliumjodiidi ja loksutatakse segamiseks; lastakse seista ~ 1 min. ja tiitritakse tiosulfaadi lahusega, kogu aeg hästi segades, kuni veel on märgata joodi värvust lahuses. Lisatakse ~ 10 ml tärgliselahust ja tiitritakse tärglise sinise värvuse kadumiseni. Lõpuks jääb lahus nõrgalt roheline tekkinud Cr^{3+} -ioonide sisalduse tõttu.

Arvutus:

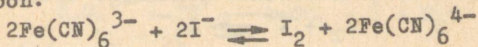
$$n = \frac{a}{49,037 \cdot b}$$

kus: a - põhiaine kaaliumdikromaaadi kaalutis

b - tiitrimiseks kulunud tiosulfaadi lahus ml-tes

B. põhiaineiks kaaliumheksatsüaanoferraat(III).

Reaktsioon:



$$E_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6} = M_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6} = 329,19$$

Ülaltoodud reaktsioon võib toimuda, olenedes tingimustest, mõlemas suunas. Neutraalses lahuses tähleb ta vasakule, happelises lahuses või tsinkioonide juuresolekul aga kvantitatiivselt paremale. Tsinkioonide toimel kõrvaldatakse reaktsiooni tasakaalust heksatsüaanoferraat(II)ioonid raskesti lahustuva kaaliumtsinkheksatsüaanoferraadi(II) tekkimisega:



mis suunabki reaktsiooni kvantitatiivselt paremale.

Parajad põhiaine kaalutised (0,8 - 1,1 g) lahustatakse ~ 50 ml vees, lisatakse ~ 3 g kaaliumjodiidi, ~ 3 g tsinksulfaati ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), segatakse ja tiitritakse hästi segades tiosulfaadilahusega. Veidi enne lõppu lisatakse ~ 5 ml tärkli-selahust ja tiitritakse sinise värvuse kadumiseni. Kui kasutatud tsinksulfaat on rauasooladevaba, siis tiitrimise lõpul süsteemi jääv sade, kaaliumtsinkheksatsüaanoferraat(II), on lumivalge.

Põhiainena kaaliumheksatsüaanoferraat(III) on kaaliumdikromaadiga võrreldes parem, kuna esiteks tiitrimise lõpp on paremini fikseeritav, lõpp puhas valge, dikromaadi korral nõrgalt roheline; teiseks seetõttu, et põhiaine ekvivalentkaal on suurem, mistõttu kaalutise võtmisel ei avalda kaalumisviga mingit mõju.

Arvutus:

$$n = \frac{a}{329,19} \cdot \frac{1000}{b}$$

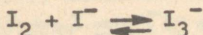
kus: a - põhiaine kaaliumheksatsüaanoferraat(III) kaalutis

b - tiitrimiseks kulunud tiosulfaadi lahus ml-tes

0,1 n joodi-kaaliumjodiidi lahuse valmistamine ja normaalsuse määramine

$$E_{I_2} = 126,92$$

Ühe liitri 0,1 n lahuse valmistamiseks lahustatakse väikeses koonilises kolvis ~ 12,7 g joodi ja ~ 25 g kaaliumjodiidi ~ 50 ml vees. Vees lahustub jood väga vähe, kaaliumjodiidi lahuses aga hästi kompleksioonide tekkimise tõttu:



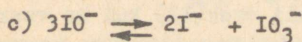
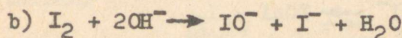
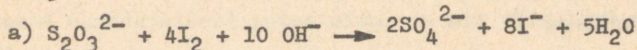
Saadud lahus valatakse töölahuse säilitamiseks ettevalmistatud tumedasse pudelisse ja alles siis lahjendatakse veega liitrini. Joodilahusega tiitrimisel tuleb kasutada klaaskraaniga bürette, kuna kummiga jood märgatavalt reageerib.

Joodilahuse normaalsus määratakse täpse normaalsusega tiosulfaadi lahuse vastu. Selleks pipeteeritakse 20 - 25 ml tiosulfaadi lahust koonilisse kolbi, lisatakse ~ 2 ml tärkli-selahust ja tiitritakse kuni sinise värvuseni. Võib talitada

ka vastupidi - joodilahus pipeteeritakse alla ja tiitritakse tiosulfaadi lahusega. Sel juhul lisatakse tärgliselahus veidi enne lõppu ja tiitritakse kuni sinise värvuse kadumiseni.

Veavõimalusi jodomeetrias

1. Joodilahusega tiitrimisel peab lahus olema neutraalne või happeline, $\text{pH} \leq 7,6$. Leeliseses keskkonnas (ka $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ juuresolekul) kulub joodi kõrvalreaktsioonide:



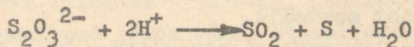
tõttu rohkem.

2. Keskkond ei tohi olla liiga tugevalt happeline, sest tugevalt happelises keskkonnas hapendub jodiidioon vabaks joodiks õhuhapniku toimel.

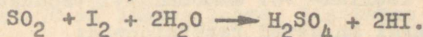
3. Joodi liigset eraldumist hapus keskkonnas soodustavad hele valgus ja vase(I)ioonide katalüütiline toime.

Teise ja kolmanda põhjuse tõttu toimub jodomeetrilistel määramistel hapus keskkonnas alati järelsinistumine, mida ei tule tähele panna.

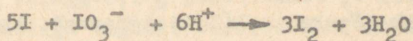
4. Hapus lahuses tiosulfaadiga tiitrides tuleb hästi segada (loksutada) kohe tiitrimise algusest peale, sest tiosulfaat võib tilga sisselangemise kohal, enne kui ta reageerib joodiga, happe toimel laguneda:



tekinud värveldioksiid reageerib aga kaks korda suurema joodihulgaga kui tiosulfaat, millest ta tekkis:



5. Kui kasutatav kaaliumjodiid sisaldab kaaliumjodaati, siis hapendajate määramisel tekib plussviga, kuna hapus keskkonnas vabaneb jodaadisaldusele ekvivalentne hulk joodi:



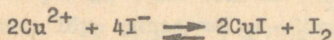
Kasutatava kaaliumjodiidi jodaadi määramiseks lahustatakse ~ 3 g kaaliumjodiidi ~ 50 ml vees, hapustatakse ~ 5 ml

kontsentreeritud soolhappega ja lisatakse ~ 5 ml tärgliselahust. Kui lahus sinistub, sisaldab kasutatav kaaliumjodiid kaaliumjodaati. Tiitritakse tiosulfaadi lahusega kuni valatumiseni ja kulunud tiosulfaadi lahuse tilkade arv võetakse tegelikel määramistel parandusena arvesse.

Mõningaid määramisi

1. Vask(II)ioonide määramine lahuses

Reaktsioon



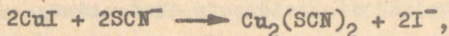
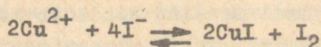
on pööratav ja võimaldab määrata nii vask(II) kui ka vask(I)-ioone. Reaktsiooni juhtimiseks vasakult paremale lisatakse kaaliumjodiidi suure liiaga, mis alandab süsteemi $\text{I}_2 + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{I}^{-}$ oksüdatsiooni potentsiaali ja tõstab süsteemi $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+} + \text{e}^{-}$ oksüdatsiooni potentsiaali raskesti lahustuva vask(I)jodiidi täielikuma väljasadestamise tõttu.

Määramise käik:

a) uuritavast lahusest pipeteeritakse 20 - 25 ml, lisatakse 3 - 4 ml 2 n värvelhapet ja ~ 3 g kaaliumjodiidi, loksutatakse ja tiitritakse otsekohe tiosulfaadiga. Lõpu eel lisatakse ~ 5 ml tärgliselahust ja tiitritakse sinise värvuse kadumiseni. Lõpul jääb süsteemi lillakashall vask(I)jodiidi sade;

b) hinnalise kaaliumjodiidi kulu vähendamiseks ja täpsemate resultaaside saamiseks kasutatakse vask(II)ioonide määramiseks järgmist meetodit.

Uuritavast lahusest pipeteeritakse 20 - 25 ml, lisatakse ~ 5 ml 4 n värvelhapet, ~ 1 ml n kaaliumjodiidi lahust ja 10 ml 10 %-list kaalium- või ammooniumtiosüanaadi lahust. Selle meetodi järgi kulgevad reaktsioonid:

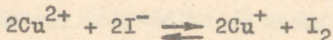


kus sademesse jääb lõpuks vask(I)tiosüanaat, kuna ta on kümme korda raskemini lahustuv kui vask(I)jodiid.

Vaba jood tiitritakse tiosulfaadiga, lõpu eel lisatakse ~5 ml tärgliselahust ja tiitritakse sinise värvuse kadumiseni, kuni nõrgalt lillakashallini.

2. Vask(I)ioonide määramine

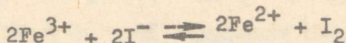
Sade või lahus hapustatakse sool- või väävelhappega, lisatakse 20 ml 10 %-list kaaliumoksaalaadi lahust ja 0,1 n joodilahust liiaga. Oksalaadi ülesandeks on vask(II)ioonide sidumine tasakaalust kompleksesse iooni, millega väheneb $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ süsteemi oksüdatsiooni potentsiaal ja mis võimaldab seetõttu reaktsiooni



kulgemist paremalt vasakule. Liigne jood tiitritakse tiosulfaadiga tagasi.

3. Raud(III) ja raud(II)ioonide määramine

Reaktsioon:



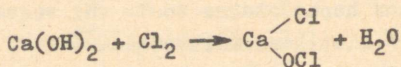
on pööratav ega kulge harilikel tingimustel kvantitatiivselt kummalegi poole, laseb aga end vastavates tingimustes juhtida kvantitatiivselt mõlemale poole.

Fe^{3+} määramisel hapustatakse lahus soolhappega, ~ 3 ml kontsentreeritud soolhapet 50 ml tiitritava lahuse kohta, lisatakse ~ 2 g kaaliumjodiidi ja lastakse suletult seista ~ 3 minutit. Vabanenud jood tiitritakse tiosulfaadiga kuni tärglise sinise värvuse kadumiseni. Soojendatakse siis reaktsiooni lõpuleviimiseks kiiresti ~ 50°C-ni, jahutatakse ja tiitritakse siniseks muutunud lahus edasi tiosulfaadiga kuni värvusetuks.

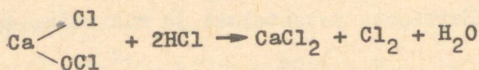
Fe^{2+} määramisel hapustatakse lahus väävelhappega, 20 ml 1 n väävelhapet 50 ml lahuse kohta, lisatakse väikeste annustega (~ 0,25 g) kaupa naatriumvesinikkarbonaati, et õhku kolvist süsihappegaasiga välja tõrjuda. Lisatakse ~ 5 g peenestatud naatriumpürofosfaati, loksutatakse selle lahustumiseni, lisatakse väikese liiaga 0,1 n joodilahust ja liigne jood tiitritakse tiosulfaadiga tagasi. Pürofosfaadi ülesandeks on Fe^{3+} -ioonide sidumine tasakaalust kompleksi, mis suunab reaktsiooni paremalt vasakule.

4. Aktiivse kloori määramine kloorlubjas

Kaalutise võtmisel analüüsiks tuleb arvutada, kui suur on teoreetiliselt aktiivse kloori protsent kloorlubjas. Kloorlubja tootmine toimub kloori toimega kustutatud lubjale:



Kloorlubjale hapetega toimides eraldub vaba kloor:



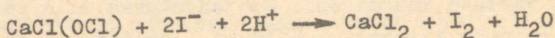
kus ühe mooli kloorlubja kohta eraldub üks mool vaba kloori, mida nimetataksegi aktiivseks klooriks kloorlubjas, ja selle %-line sisaldus on:

$$\frac{\text{Mk}_{\text{Cl}_2} \cdot 100}{\text{Mk}_{\text{CaCl(OCl)H}_2\text{O}}} = \frac{71 \cdot 100}{145} = 48,9 \%$$

Praktiliselt sisaldab kloorlubi 30 - 35 % aktiivset kloori. Üksikkaalutiseks igal määramisel on, kui tiitrida 0,1 n lahustega ja tiitrimiseks kuluks 25 - 35 ml lahust:

$$\frac{145 \cdot (25 - 35) \cdot 48,9}{2 \cdot 10 \cdot 1000 \cdot (30 - 35)} \approx 0,30 - 0,35 \text{ g}$$

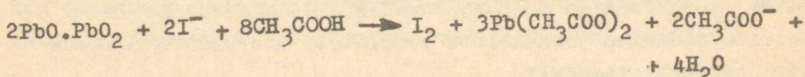
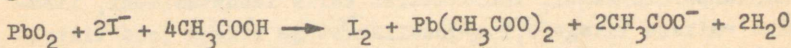
Kloorlubja kaalutisele lisatakse ~10 ml vett, segatakse klaaspulgaga ühtlaseks massiks, lisatakse ~1,5 g kaaliumjodiidi ja 15 ml 2 n soolhapet, segatakse ja lastakse seista ~10 minutit. Eraldunud jood:



tiitritakse tiosulfaadiga.

5. PbO₂ määramine mennikus (Pb₃O₄) või tehnilises PbO₂-s

PbO₂ määramine mennikus või pliidioksiidis põhineb sellel, et hädikhappelises keskkonnas pliidioksiidi või menniku reageerides kaaliumjodiidiga:

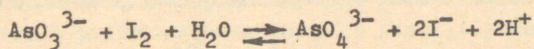


eraldub ekvivalentne hulk joodi, mis tiitritakse tiosulfaadiga. Nii PbO_2 kui ka Pb_3O_4 ekvivalentkaal on pool molekulkaalust, kuna mõlemal juhul tekib kaks grammekvivalenti joodi. Kui tahetakse arvutada puhta plii sisaldust PbO_2 -s või Pb_3O_4 -s, siis esimesel juhul on plii ekvivalentkaal pool aatomkaalust, teisel juhul poolteist aatomkaalu.

Ahhaatuhmris hästi peenestatud ainest tehakse parajad kaalutised, lisatakse 1 - 1,5 g kaaliumjodiidi, 5 ml lahjendatud (1 : 1) äädikhapet, ~ 5 g naatriumatsetaati ja segatakse hästi. Kui süsteemis tekib oranžkollane pliijodiidi sade, tuleb täiendavalt lisada naatriumatsetaati, kuni sade on lahustunud. Eraldunud jood tiitritakse tiosulfaadiga.

6. As^{3+} ja Sb^{3+} määramine

Reaktsioonid:



Et reaktsioon kulgeks kvantitatiivselt paremale, tuleb tasakaalust siduda vesinikioonid. Vaba leelisega seda teha ei saa, sest leelis ise reageerib joodiga. Vesinikioonid neutraliseeritakse naatriumvesinikkarbonaadiga. Antimoni määramisel lisatakse antimonhapete väljasadestamise vältimiseks seignettisoola - kaalium-naatriumtartraati, mis moodustab Sb^{3+} ja Sb^{5+} -ga kompleksühendeid.

Analüüsitavale lahusele, 20 - 25 ml, kui see on happeline, lisatakse naatriumvesinikkarbonaati liiaga ja tiitritakse joodilahusega tärglise juuresolekul. Kui analüüsitav lahus on leelisine ff vastu, siis hapustatakse see soolhappega. Happe liig neutraliseeritakse naatriumvesinikkarbonaadiga ja viimast lisatakse liiaga. Soovitav on tärgliselahus lisada veidi enne lõppu, sest tärglis teataval määral pidurdab reaktsiooni kulgemist.

7. Sulfiidi ja sulfiti määramine

Analüüsitavast lahusest pipeteeritakse kindel maht kindlasse mahusse joodilahusesse, mis on hapustatud soolhappega.

Reaktsioonid:

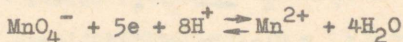


Joodi liig tiitritakse tagasi tiosulfaadiga.

Analüüsitava lahuse lisamisel joodilahusele ei tohi kesk-
kond muutuda leeliseseks, sest leeliseses keskkonnas sulfiid-
ioon osaliselt hapendub sulfaatiooniks ja joodi liig reagee-
rib leelisega. Meetod on rakendatav ka vees lahustumatute,
kuid happes lahustuvate sulfiidide määramisel. Peenestatud sul-
fiidile vees lisatakse liiaga joodilahust, hapustatakse sool-
happega ja joodi liig tiitritakse tiosulfaadiga tagasi.

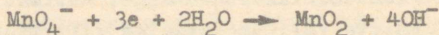
Permanganomeetria

Happelises lahuses reageerib permanganaat võrrandi koha-
selt:



$$E_{KMnO_4} = \frac{1}{5} M_{KMnO_4}$$

Neutraalses ja leeliseses lahuses reageerib permanganaat ha-
pendajana võrrandi kohaselt:



$$E_{KMnO_4} = \frac{1}{3} M_{KMnO_4}$$

Permanganaadilahus, mis on 0,1 n tiitrimiseks happelises
keskkonnas, on tiitrimisel neutraalses ja leeliseses keskkon-
nas:

$$\frac{0,1 \cdot 3}{5} = 0,06 \text{ n}$$

Permanganomeetriliselt määratakse nii taandajad kui ka hapen-
dajad. Taandajad määratakse otsesel tiitrimisel happelises la-
huses juhul, kui taandaja ei lagune ega lendu happelises kesk-
konnas. Kui taandaja happe toimel laguneb, tiitritakse ümber-
pöörduvalt. Hapustatakse kaaliumpermanganaadi lahus ja tiitri-
takse taandajat sisaldava lahusega.

Kasutatakse ka tagasitiitrimise meetodit, kusjuures taan-
dajale kiiresti lisatakse liiaga permanganaadilahust ja liig

tiitritakse tagasi taandajat sisaldava töölahusega, näiteks raud(II)sulfaadi lahusega.

Hapendajate määramisel lisatakse kindlale mahule analüsitavale lahusele kindel maht taandajat sisaldavat töölahust, mida peab olema liiaga, näiteks raud(II)sulfaati, oblikhapet, ja taandaja liig tiitritakse permanganaadiga tagasi.

Permanganomeetriliselt määratakse püsiva valentsiga katioone, kui need annavad raskesti lahustuvaid ühendeid taandaja aniooniga. Määratav katioon tiitritakse kas sademe kaudu või sadestajana kasutatud taandaja liia kaudu. Tavaliselt permanganomeetrilistel määramistel indikaatoreid ei kasutata, kuna permanganaatioonil endal on punakaslilla värvus, tema taandusprodukt hapus keskkonnas - mangaan(II)ioon - on peaaegu värvusetu. Lõpp-punkti tiitrimisel näitab permanganaadi väikesest liiast tekkinud punakaslilla värvus. Neutraalses ja leelises keskkonnas tiitrimisel on lõpp-punkti määramine raskem. Seal tekib pruun mangaandioksiidi sade ja permanganaadi liiast püsima jäänud värvust saab näha alles peale sademe (MnO_2) settimist.

0,1 n kaaliumpermanganaadi lahuse valmistamine

$$Mk = 158,04 \quad Ek = \frac{Mk}{5} = \frac{158,04}{5} = 31,608$$

Ühe liitri 0,1 n lahuse valmistamiseks võetakse ~ 3,2 g kaaliumpermanganaati, lahustatakse ühes liitris vees, lahus aetakse keema ja hoitakse keeval veevannil või nõrgal tulel üks tund. Keetmine on vajalik selleks, et hapendada destilleeritud vees olevaid taandajaid, mis tavalisel temperatuuril aeglaselt hapenduksid ja muudaksid seega lahuse normaalsust. Jahtunult filtreeritakse lahus läbi tiheda portselan- või klaasfiltri. Ei saa kasutada paberfiltrit, kuna paberil on taandav toime permanganaadile. Filtrimine on vajalik taandus-hapendusprotsessis tekkinud sademe, mangaandioksiidi eraldamiseks, mis soodustab kaaliumpermanganaadi lagunemist. Lahust skilitatakse tumedas pudelis, kuna valgus soodustab permanganaadi lagunemist.

Büretil permanganaadilahuse tarvis võivad olla ka kumitoru ja klaaspärl, sest permanganaat kummiga märgatavalt ei reageeri.

Juhul, kui permanganaadilahus enne tiitrimist mõni aeg seisab kummiga ja klaaspärliga büretis, tuleb vahetult enne tiitrimist lahuse osa, mis kummiga kokku puutus, välja lasta. Pudelik ja büretid, mille seintele on sadestunud pruun mangaandioksiidi kiht, puhastatakse soolhappega, millele on lahustamise kiirendamiseks juurde lisatud mõnda taandajat, näiteks vesinikülihapend, naatriumsulfitit, kaaliumjodiidi jm.

Permanganaadilahuse normaalsuse määramine

Põhainetena permanganaadilahuse normaalsuse määramisel kasutatakse oblikhapet - $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ammooniumoksalaati - $(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, naatriumoksalaati - $(\text{COONa})_2$, arseentrioksiidi - As_2O_3 , kaaliumheksatsüaanoferraati (II) - $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, metallilist rauda jt.

Praktikas kasutatakse kõige enam naatriumoksalaati, kuna ta ei sisalda kristallvett, ei ole hügrokoopne ning on püsiv.

$$\text{Mk}(\text{COONa})_2 = 134,00 \quad E_k = \frac{\text{Mk}}{2} = \frac{134,0}{2} = 67,00$$

Parajad kaalutised, 0,2 - 0,3 g, lahustatakse ~ 25 ml vees, lisatakse ~ 20 ml 10%-list väävelhapet ja soojendatakse lahus 70 - 80°C-ni. Keema ei tohi lahus minna, kuna oblikhappe keetmisel kergesti laguneb. Tiitrimise algul lisatakse permanganaadilahust tilgakaupa ja oodatakse, kuni esimeste tilkade toimel punaseks värvunud lahus valastub. Reaktsioonis tekkinud mangaan(II)ioonid on reaktsioonile katalüsaatoriks, ja edasi tiitritakse juba kiiresti kogu aeg hästi segades. Lõpu eel tiitritakse jälle aeglaselt, kuni nõrk roosakas värvus püsima jääb.

Kui lahus tiitrimise kestel liialt jahtub, tuleb seda vahepeal soojendada.

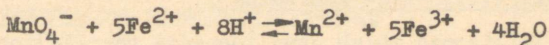
Kui tiitrimisel tekib lahusesse pruun mangaandioksiidi sade, siis on kas hapet liiga vähe lisatud või korraga liiga palju permanganaati lisatud. Ja kui see sade tekib tiitrimise algul või keskel, siis tuleb oodata, kuni sade kaob taandaja liia toimel, vajaduse korral hapet juurde lisada ja edasi tiitrida. Kui aga sade tekib tiitrimise lõpp-perioodil, kus taandajat-oksalaatiooni on lahuses vähe, siis sade enam ei kao ja katse on ebaõnnestunud. On soovitatav kontrollida

vastastikku permanganaadi ja tiosulfaadilahuse töolahuse normaalsusi. Selleks pipeteeritakse 20 - 25 ml permanganaadilahust, hapustatakse sool- või väävelhappega, lisatakse ~2 g kaaliumjodiidi ja tiitritakse eraldunud jood tiosulfaadiga, indikaatoriks tärkliselahus.

Mõningaid määramisi

1. Raud(II)ioonide määramine

Reaktsioon



$$E_{\text{O}_{\text{MnO}_4^-} + 8\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = 1,52 \text{ V}$$

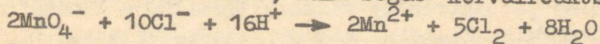
$$E_{\text{O}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}} = 0,76 \text{ V}$$

toimub kvantitatiivselt paremale, kuna tasakaalukonstant reaktsioonile on $1 \cdot 10^{-66}$ (vaata arvutusnäide).

Väävelhappelises keskkonnas toimub reaktsioon küllalt kiiresti ka külmalt. Soojendamisel ja kuumalt tiitrimisel hapendub osa raud(II)ioone õhuhapniku toimel, mispärast tulebki tiitrida tavalisel temperatuuril.

Analüüsitavat lahust pipeteeritakse 20 - 25 ml, hapustatakse 10 ml 2 n väävelhappega ja tiitritakse permanganaadiga kuni nõrgalt roosa värvuseni.

Kui analüüsitav lahus sisaldab kloriidioone, ei ole kirjeldatud meetod kasutatav, kuna segab kõrvalreaktsioon:



Tavaliselt kloriidioon ei ole kuigi tugev taandaja permanganaatioonile ja tiitrida võib ka soolhappelises keskkonnas. Kuid raud(II)ioonide tiitrimisel on lahuses olevad raudioonid katalüsaatoriks ülaltoodud reaktsioonile, ja seda üsna olulisel määral.

Kloriidioonide taandavat toimet saab vältida, kui tiitrida Zimmermanni-Reinhardt'i järgi mangaan(II)ioonide juuresolekul. Mangaan(II)ioonid on antikatalüsaatoriks reaktsioonile, sest mangaan(II)ioonid hapenduvad kergemini kui kloriid-

ioonid. Zimmermanni-Reinhardt'i järgi lisatakse igal tiitrimisel lisandina 6 - 10 ml järgmist lahust, mis ühes liitris sisaldab: 70 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 125 ml kontsentreeritud väävelhapet ja 125 ml 85 %-list forforhapet. Forforhape on selleks, et siduda lahusele kollast värvust andvad raud(III)ioonid värvituteks kompleksioonideks:



mis võimaldab tiitrimisel lõpp-punkti paremini fikseerida.

2. Raud(III)ioonide määramine

Raud(III)ioonid tuleb enne taandada raud(II)ioonideks. Seda võib teha mitme taandajaga, nagu SO_2 , H_2S , Zn, Gd, SnCl_2 , vedelad amalgaamid jt.

A. Taandamine tsinkamalgaamiga

Amalgaami valmistamine: ~ 3 g puhast tsinki granuleeritudna või tolmujul soojendatakse veevannil ~ 100 g elavhõbedaga ja paari ml lahjendatud väävelhappega paari tunni vältel, aeg-ajalt klaaspulgaga segades. Tekkinud amalgaam pestakse veega ja lahutuslehtri abil eraldatakse vedel osa tahkest. Tahke osa säilitatakse. Kui tsingisisaldus vedelas amalgaamis on tarvitamisel vähenenud, lisatakse see tahkele osale, soojendatakse pool tundi veevannil, pestakse veega, lahutatakse tahkest osast, ja amalgaam on uuesti taandamisvõimeline.

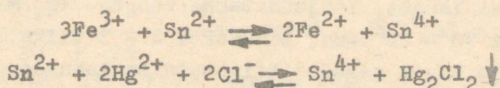
Taandamine ja tiitrimine viiakse läbi 150 - 250 ml mahuga lahutuslehtris, mille saba on ~ 3 cm kraanist allpool ära lõigatud. Amalgaam valatakse lahutuslehtrisse, pipeteeritakse sellesse analüüsitav lahus ja loksutatakse 10 - 15 minuti vältel. Amalgaam eraldatakse enne tiitrimist järgmiselt: lahutuslehter pööratakse sabaga ülespoole, saba täidetakse destilleeritud veega. Samuti täidetakse veega kummitoru pikendusega katseklaas, mis on valmistatud paksuseinalisest 1 cm Ø-ga klaastorust. Veega täidetud katseklaas ühendatakse kummitoru abil lehtri sabaga nii, et ei jääks sisse õhumulle. Nüüd avatakse lehtri kraan. Kummitoru pigistamisega püüda ja

esimese sõrme vahel surutakse vesi üles lahutuslehtrisse, kummitoru lahtilaskmisel tuleb amalgaam lahutuslehtrist alla katseklaasi. Nii korduvalt kummitoru pigistades ja lahti lastes eraldatakse amalgaam. Viimase amalgaamikoguse lehtrist katseklaasi kukkumisel vajutatakse ühenduskummitoru pikalt laiaks, et üles tungiv vesi kraani sulgemisel väldiks lahuse sattumist katseklaasi. Peale amalgaami eraldamist tiitritakse samas lahutuslehtris permanganaadiga nõrgalt roosani. Määramist saab vajaduse korral sama analüüsitava lahuse kogusega korrata, taandades uuesti amalgaamiga ja uuesti tiitrides.

B. Taandamine tina(II)kloriidiga

Raud(III)ioonid taandatakse väikese tina(II)kloriidi liiaga, liig kõrvaldatakse elavhõbeda(II)kloriidiga sadestades ja raud(II)ioonid tiitritakse Zimmermanni-Reinhardti järgi permanganaadiga.

Reaktsioonid:



Täpsemalt on määramise käik ja tehnika järgmised.

Uuritav lahus (või osa sellest) aurutatakse veevannil ~10 ml mahuni ja kuumale lahusele tilgutatakse büretist tina(II)kloriidi ~ 0,5 n lahust seni, kui lahuse kollane värvus kaob, ja veel liiaga kaks tilka. Kokkuaurutamine väikese ruumalani toimub seepärast, et raud(III)ioonide poolt tingitud kollakat värvust lahuses ja selle kadumist tina(II)kloriidi lahuse lisamisel oleks paremini näha. Lisatakse 100 ml läbi-keedetud külma destilleeritud vett ja ühe valanguga ~ 10 ml küllastatud elavhõbe(II)kloriidi lahust. Peab tekkima nõrk, valge, siidine sade. Kui sade on suur ja hallikas, on taandamiseks lisatud tina(II)kloriidi liialt palju. Sel juhul on katse ebaõnnestunud, kuna elavhõbe(I)kloriidi sade suures koguses ja mittekristsalsena reageerib permanganaadiga.

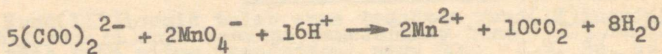
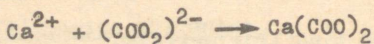
Umbes kahe minuti järel lahjendatakse ~ 500 ml-ni, lisatakse 10 ml Zimmermanni-Reinhardti lahust ja tiitritakse aeglaselt permanganaadiga kuni nõrgalt roosa värvuseni. Et tiit-

rimine toimub suure lahjenduse juures, on kõige parem tiitrida suures portselankausis, kus valgel põhjal on permanganaadi väikesest liiast püsima jäänud värvus hästi näha.

3. Kaltsiumioonide määramine

Kaltsiumioonid sadestatakse oksalaadina ja tiitritakse permanganaadiga oksalaatioonid sademest või kindla hulga oksalaadilahusega sadestamisel liigne oksalaat lahusest.

Reaktsioonid:



A. määramine sademe kaudu

Pipeteeritakse 25 - 50 ml uuritavat lahust, lisatakse ~ 2 ml kontsentreeritud soolhapet, ~ 5 ml ammooniumoksalaadi küllastatud lahust, lahjendatakse veega ~ 200 ml-ni ja soojendatakse 70 - 80°C-ni. Lisatakse 2 - 3 tilka indikaatorit mo või mp ja hästi segades tilgutatakse lahusesse aeglaselt kas büretist või pipetist lahjendatud (1:1) ammooniumhüdrosiidi, kuni värvus muutub kollaseks. Jämekristalse ja hästi filtritava sademe saamiseks on tähtis, et momendil, kus hakkab tekkima kaltsiumoksalaadi püsiv sade, lisatakse ammooniumhüdrosiidi aeglaselt. Lastakse seista 2 - 3 tundi keeval veevannil, filtritakse (kasutades paberit Ø 7 cm, sinine pael) ja pestakse 5 - 6 korda külma veega. Filtrile ei ole vaja viia kogu sadet, vaid niipalju, kuipalju seda filtrimisel ja pesemisel paratamatult kaasa läheb lahuse ja pesuveega. On tähtis, et keeduklaasist, kus sadestumine toimus, ja filtrilt pestaks liigne oksalaat välja. Filter lahtivõetuna kleebitakse sama keeduklaasi seinale, kus toimus sadestamine, uhutakse sade ~ 50 ml veega filtrilt keeduklaasi, lisatakse ~ 20 ml lahjendatud (1:4) väävelhapet ja soojendatakse ~ 80°C-ni. Tiitritakse permanganaadiga kuni nõrgalt roosa värvuseni. Nüüd lukatakse filterpaber keeduklaasi seinalt klaaspulgaga lahusesse, kusjuures permanganaadi värvus lahusest kaob, kuna paberi pooridesse jäänud kaltsiumoksalaat reageerib, ja tiitritakse uuesti kuni nõrgalt roosa värvuseni.

B. Määramine liigse oksalaadi kaudu

20 - 25 ml uuritavale lahusele lisatakse ~ 2 ml kontsentreeritud soolhapet ja täpne maht kindla normaalsusega ammooniumoksalaadi või oblikhappe lahust. Lahjendatakse veega kuni 200 ml. Kui uuritav lahus on ~ 0,1 n, lisatakse 50 ml 0,2 n ammooniumoksalaadi lahust, mis valmistatakse kaalutise lahustamisel kindlas ruumalas. Edasi toimub sadestamine analoogiliselt eelmise meetodiga. Jahtunult valatakse lahus 250 ml mõõtekolbi, loputatakse keeduklaasi 4 - 5 korda vähese veega, mis samuti valatakse kolbi, ja lõpuks täidetakse mõõtekolb kriipsuni. Sadet ei ole vaja viia kolbi. Loksutatakse hästi läbi ja tiitrimiseks filtritakse läbi kuiva filtri kuiva nõusse. Filtraadist pipeteeritakse 50 ml, hapustatakse ~ 20 ml väävelhappega (1:4), soojendatakse ~ 80°C-ni ja liigne oksalaat tiitritakse permanganaadiga.

Arvutus:

$$\frac{50 \cdot 0,2 - 5 \cdot a \cdot n_1}{20 : 25} = \text{mg-ekv. Ca}^{2+}/\text{ml} = n$$

kus: a - oksalaadi liia tiitrimiseks kulunud permanganaadilahuse milliliitrid

n_1 - permanganaadilahuse normaalsus

n - uuritava lahuse normaalsus

Selle meetodi eeliseks on, et välditakse kaltsiumoksalaadi lahustuvusest veega pesemisel tekkivat negatiivset viga. See viga aga ei ole kuigi suur, nagu näitab järgmine arvutus:

$$L_{\text{Ca}(\text{COO})_2} = 2,57 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{Ca}^{2+} = \sqrt{2,57 \cdot 10^{-9}} = 5,06 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni Ca}^{2+}/\text{l}$$

Kui pesta viis korda a 20 ml veega, siis 100 ml pesuvees on:

$$\frac{5,06 \cdot 10^{-5} \cdot 2}{10} = \text{g-ekv. Ca}^{2+}/100 \text{ ml}$$

Kui analüüsitavat lahust võeti 25 ml ja selle normaalsus on ~ 0,1, siis analüüsiks võeti:

$$\frac{25 \cdot 0,1}{1000} = \text{g-ekv. Ca}^{2+}$$

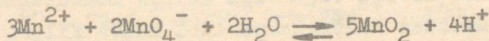
ja vea % on:

$$\frac{5,06 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 1000 \cdot 100}{10 \cdot 25 \cdot 0,1} = 0,4 \%$$

See on maksimaalne kaltsiumoksalaadi lahustuvusest pesemisel tekkinud viga, kuid arvestades asjaolu, et pesemise algul on pesuvees väljapestavat liigset oksalaati, väheneb viga ~0,2 %-ni. Et sademe kaudu määramine on teostatavuselt lihtsam, kasutatakse tehniliste analüüsides puhul seda meetodit.

4. Mangaan(II)ioonide määramine

Reaktsioon:

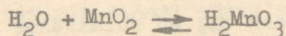


Et reaktsioon kulgeks kvantitatiivselt paremale, tuleb reaktsioonis tekkinud vesinikioonid neutraliseerida. Selleks lisatakse tiitritavale süsteemile tsinkoksiidi, mis seob vesinikioonid tasakaalust:



või tiitritakse atsetaat puhvri juuresolekul.

Et reaktsioonis tekkiv mangaandioksiid on amfoteerne ok-siid, tekivad vesilahuses mangaan(II)ioonidega reageerides manganaadid(IV) vastavalt võrranditele:



Raskesti lahustuvate mangaan(II)manganaatide (IV) teke aeglustab tunduvalt reaktsiooni. Et vältida mangaan(II)manganaatide(IV) teket, viiakse tiitrimine läbi kaltsiumi-, baariumi-, magneesiumi- või tsingisoolade juuresolekul, millistel juhtudel tekivad vastavate soolade raskesti lahustuvad manganaadid(IV).

Määramise käik:

a) analüüsitavast lahusest pipeteeritakse kindel maht seisukolbi mahuga 500 ml, lahjendatakse kuuma veega ~300 ml-ni, lisatakse ~1 g tsinkoksiidi, ~1 g tsinksulfaati ja ~90°C juures tiitritakse permanganaadiga. Et tiitrimisel tekib pruun mangaandioksiidi sade, on permanganaadi liiast tekkivat roosat

värvust lõpptäpi määramiseks raske näha ja seetõttu ei saa kasutada tavalist tiitrimisvõtet - töölahuse pidevat juurdelisamist kuni ekvivalentsuspunktini. Siin toimitakse järgmiselt: esimesel tiitrimisel lisatakse permanganaadilahust 2 ml kaupa. Igakordse lisamise järel loksutatakse ja lastakse sademel settida, et värvust näha. Järgmistel tiitrimistel lisatakse korraga esimesel tiitrimisel orienteeruvalt leitud permanganaadilahuse kogus ja lõpp tiitritakse 1 - 2 tilga kaupa;

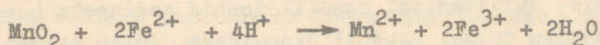
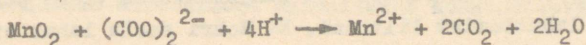
b) analüüsitav lahus lahjendatakse kuuma veega ~ 300 ml-ni, lisatakse ~ 5 g naatriumatsetaati, ~ 1 g tsinksulfaati ja tiitritakse ~ 90°C juures analoogiliselt p. a all kirjeldatuga.

Arvutuste juures tuleb tähele panna, et 0,1 n permanganaat hapus keskkonnas tiitrimisel on leeliseses ja neutraalses keskkonnas tiitrimisel 0,06 normaalne.

5. Mangaandioksiidi määramine pürolusiidis

Pürolusiidi või hausmanniidi kaalutisi käsitletakse väävelhappelises keskkonnas kindla hulga taandaja liiaga, nagu oblikhappega, raud(II)sulfaadiga jt. Taandaja liig tiitritakse permanganaadiga tagasi.

Reaktsioonid:



Määramise käik: keeduklaasidesse kaalutakse ahhaatuhmrisk häästi peenestatud analüüsitavast ainest parajad kaalutised, 0,15 - 0,20 g, lisatakse 50 ml ~ 0,1 n oblikhapet ja ~ 25 ml lahjendatud (1:4) väävelhapet. Hoitakse, aeg-ajalt segades, veevannil ~ 70°C juures, kuni lahustumata jääk on peaaegu valge. Oblikhappe liig tiitritakse permanganaadiga tagasi. Kulub V_2 ml. Taandamiseks kasutatud oblikhapest pipeteeritakse 25 ml, lisatakse ~ 25 ml väävelhapet (1:4), soojendatakse ~ 70°C-ni ja tiitritakse permanganaadiga. Kulub V_1 ml.

Arvutus:

$$\frac{(2V_1 - V_2) \cdot n \cdot \frac{1}{2} \text{MnO}_2 \cdot 100}{1000 \cdot a} = \% \text{MnO}_2$$

kus: $2V_1$ - 50 ml oblikhappelahuse tiitrimiseks kulunud permanganaadilahuse milliliitrid

- V_2 - oblikhappe liia tagasitiitrimiseks kulunud perman-
ganaadilahuse milliliitrid
n - permanganaadilahuse normaalsus
a - analüüsiks võetud aine kaalutis

6. Dikromaatioonide määramine

Väävelhappelises lahuses taandatakse Mohri soola lahuse-
ga liias, liig tiitritakse permanganaadiga tagasi.

Reaktsioon:



Määramise käik: pipeteeritakse 20 - 25 ml uuritavat la-
hust, lisatakse ~ 20 ml (1:4) väävelhapet ja 25 ml 0,2 n Moh-
ri soola lahust. Taandumisel tekkinud kroom(III)ioonide tõttu
on lahus roheline, mis segab lõpptäpi määramist. Et lõpptäpp
oleks paremini näha permanganaadiga raud(II)ioonide liia ta-
gasitiitrimisel, lahjendatakse veega 100 - 150 ml-ni ja tiit-
ritakse sinakasvioletse värvuseni.

Mohri soola - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - lahuse valmistami-
sel lahustatakse ~ 80 g soola ~ 200 ml vees, lisatakse ~ 20 ml
kontsentreeritud väävelhapet ja lahjendatakse veega peale
täielikku lahustumist liitrini. Et Mohri soola lahus ei ole
eriti püsiv, säilitamisel raud(II)ioonid aeglaselt hapendu-
vad õhuhapniku toimel raud(III)ioonideks, tuleb lahuse nor-
maalsus määrata lahuse kasutamise päeval või seda kontrollida.
Mohri soola lahuse normaalsus määratakse täpse normaalsusega
permanganaadilahusega.

Arvutusi:

$$\frac{(V_1 - V_2) \cdot n}{25} = \text{dikromaadilahuse normaalsus}$$

$$\frac{(V_1 - V_2) \cdot n \cdot \frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{25} = \text{g-des } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/1$$

$$(V_1 - V_2) \cdot n \cdot \frac{1}{3} \text{Cr} = \text{mg-des kroomi 25 ml uuritavas lahuses}$$

kus: V_1 - 25 ml Mohri soola lahuse tiitrimiseks kulunud per-
manganaadilahuse milliliitrid

V₂ - Mohri soola liia tagasitiitrimiseks kulunud permanganaadilahuse milliliitrid

n - permanganaadilahuse normaalsus.

IOONVAHETUS - KROMATOGRAAFIA KASUTAMISEST MAHTANALÜÜSIS

Ioonvahetajateks ehk lühidalt ioniitideks nimetatakse ioonaktiivseid rühmi sisaldavaid tahkeid raskesti lahustuvaid aineid, mis astuvad ioonvahetusreaktsioonidesse ioniidiga kokkupuutuvast lahusest. Keemilise iseloomu poolest jagunevad ioniidid kaheks alaliigiks:

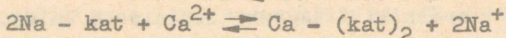
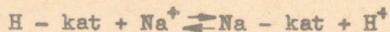
1) kationiidid - sisaldades katioone, mis astuvad vahetusreaktsioonidesse katioonidega kationiidiga kokkupuutuvast lahusest;

2) anioniidid - sisaldades anioone, mis astuvad vahetusreaktsioonidesse anioonidega anioniidiga kokkupuutuvast lahusest.

Kationiitidena kasutatakse kõrgmolekulaarseid orgaanilisi ühendeid, sünteetilisi vaike, mida klassifitseeritakse nendes sisalduvate ioonaktiivsete rühmade järgi:

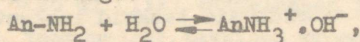
- 1) ioonaktiivseks rühmaks fenoolne ($-\text{OH}$)rühm;
- 2) ioonaktiivseks rühmaks karboksüül ($-\text{COOH}$)rühm;
- 3) ioonaktiivseks rühmaks ω - sulforühm ($-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$);
- 4) ioonaktiivseks rühmaks sulforühm ($-\text{SO}_3\text{H}$) tuumas;
- 5) kationiidid, mis sisaldavad mitut ioonaktiivset rühma.

Praktikas kasutatakse kõige enam tugeva happelise iseloomuga ioonaktiivse sulforühmaga kationiite, kuna neid saab kasutada laia pH piirkonna juures, nii happelises kui ka leelises keskkonnas. Ioonvahetusreaktsioone, kus kationiit sisaldab vahetusvõimelisi vesinik- või naatriumioone, iseloomustavad reaktsioonvõrrandid.

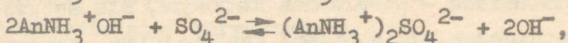
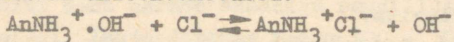


Või üldisemalt, kui juhtida läbi H-kationiidiga täidetud filtri elektrolüüte sisaldavaid lahuseid, siis filtrit läbinud lahus sisaldab katioonidele ekvivalentset vabu happeid. Või kui juhtida läbi Na-kationiidiga täidetud filtri mitmesuguseid soola sisaldavaid lahuseid, siis filtrit läbinud lahus sisaldab ainult naatriumsoolasid.

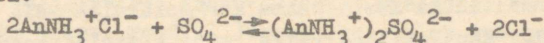
Anioniitidena kasutatakse aluselise iseloomuga sünteetilisi vaike, mis sisaldavad amiino- ($-\text{NH}_2$), imiino- ($>\text{NH}$) rühmi või kvarternaarset lämmastikku ($>\text{N}$). Anioonvahetust amiinorühmaga anioniitide puhul iseloomustavad järgmised reaktsioonivõrrandid, kus esmalt veega reaktsioonis tekib anioniit vahetuva hüdroksiidiooniga:



mille käsitlemisel kloor-, sulfaat- jt. anioone sisaldava lahusega toimuvad anioonvahetused:



kus tekivad kloor- ja sulfaatanioniidid ning lahus sisaldab ekvivalentsetes kontsentratsioonides anioonidele vaba leelist. Või näiteks kui kloriidanioniiti käsitleda sulfaat-ioone sisaldava lahusega, siis toimuvad anioonvahetused kloriid- ja sulfaat-ionide vahel:



Ioonvahetusreaktsioonid on pööratavad. H-kationiidi taastamiseks tuleb käsitleda hapetega, Na-kationiidi taastamiseks naatriumkloriidilahusega, OH-anioniidi taastamiseks naatriumhüdroksiidi lahusega, Cl-anioniidi taastamiseks kas naatriumkloriidi lahusega või soolhappega.

Et ioonvahetusreaktsioonid kulgevad vastavate tingimuste juures praktiliselt ühes suunas, on neid laialdaselt hakatud kasutama analüüsis, näiteks:

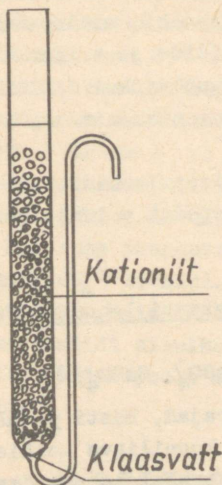
- a) katioonide eraldamiseks anioonidest;
- b) katioonide üksteisest eraldamiseks;
- c) anioonide üksteisest eraldamiseks;
- d) lahuste üldkontsentratsioonide määramiseks;
- e) lahjendatud lahuste kontsentreerimiseks jne.

Allpool on toodud mõningaid näiteid ioonvahetuskromatograafia kasutamise kohta mahtanalüüsis.

1. Naatriumkloriid põhjainena naatriumhüdroksiidilahuse normaalsuse määramisel

Praktikas kasutatakse põhjainena naatriumhüdroksiidilahuse normaalsuse määramisel oblikhapet $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mis ei ole säilitamisel eriti püsiv, kuna ta aeglaselt kaotab osa kristallveest, ja seetõttu tuleb alati kasutada värskelt umberkristallitud oblikhapet. Naatriumkloriid seevastu on säilitamisel täiesti püsiv. Naatriumkloriidi kasutamisel põhjainena on määramise käik järgmine:

Võetakse 20 - 25 g õhkuiva H-kationiiti, käsitletakse destilleeritud veega ~ 1 tund, et kationiidi terad tursuksid lõpliku mahuni, ja valatakse koos veega joonisel nr. 8 kujutatudioonvahetusfiltrisse. Koos veega täitmine on vajalik selleks, et filtris ei jääks kationiidi terade vahele õhku. Pestakse destilleeritud veega neutraalseks indikaatori metüül-oranži või metüülpuna vastu. Põhjaaine naatriumkloriidi kaalutised, 0,12 - 0,16 g, lahustatakse ~ 25 ml destilleeritud vees,



lahus valatakseioonvahetusfiltrisse ja lastaksefiltrist läbi voolata kiirusega kaks tilka sekundis. Keeduklaasi pestakse 4 - 5 korda destilleeritud veega à 20 ml, pesuvesi lastakse läbiioonvahetusfiltri. Filtraadile koos pesuveega (~ 100 ml) lisatakse 3 tilka indikaatorit mo või mp ja tiitritakse naatriumhüdroksiidi lahusegaioonvahetusreaktsioonis:

$\text{H-kat} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na-kat} + \text{HCl}$
tekkimud vaba hape.

Joonis nr. 8. Ioonvahetusfilter.

Arvutus:

$$\frac{a \cdot 1000}{58,454 \cdot b} = n (\text{NaOH})$$

kus: a - põhiline naatriumkloriidi kaalutis

b - tiitrimiseks kulunud naatriumhüdroksiidilahuse milliliitrid

Umbes iga viienda põhiline kaalutisest valmistatud lahuse filtrist läbijuhtimise eel tuleb filter regenereerida. Regenereeritakse ~5%-lise soolhappega, lastes ~100 ml happel voolata läbi filtri kiirusega 2 tilka sekundis, ja pestakse destilleeritud veega neutraalse reaktsioonini mp või mo vastu.

2. Kloriid- ja sulfaatiooni määramine

20 - 25 ml analüüsitavat lahust, milles elektrolüütide kontsentratsioon on $\leq 0,1$ n, lastakse läbi H-kationiidiga täidetudioonvahetusfiltri, pestakse neutraalse reaktsioonini mo või mp vastu ja:

a) kogu filtraat tiitritakse mo või mp juuresolekul $0,1$ n naatriumhüdroksiidi lahusega, millest saadakse kloriidide ja sulfaatide sisalduse summa lahuses. Saadud neutraalsest lahusest määratakse kloriidioonide sisaldus merkurimeetrilisel tiitrimisel või argentomeetrilisel tiitrimisel Mohri järgi;

b) kogu filtraat valatakse mõõtekolbi, millest osa pipeteeritakse üldhappesuse, s.o. kloriidide ja sulfaatide summa määramiseks, tiitrides $0,1$ n naatriumhüdroksiidi lahusega. Teine osa pipeteeritakse kloriidiooni määramiseks, tiitrides argentomeetriliselt Volhardi järgi.

Meetod omab tähtsust eriti sulfaatioonide mahtanalüütilisel määramisel, kuna head otsest meetodit sulfaatioonide mahtanalüütiliseks määramiseks ei ole.

3. Sulfaatioonide määramine raskesti lahustuvates sulfaatides

(BaSO_4 , PbSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4)

Raskesti lahustuva sulfaadi parajad, hästi peenestatud kaalutised $0,2 - 0,3$ g käsitletakse koonilises kolbis ~5 g H-kationiidi ja ~25 ml veega, vahetevahel loksutades, pool tundi ~60°C juures; filtritakse kationiidi eraldamiseks, pestakse veega ja tiitritakse $0,1$ n naatriumhüdroksiidi lahusega.

Raskesti lahustuvad sulfaadid reageerivad H-kationiidiga seetõttu, et nad ei ole absoluutselt lahustumatud. Vesilahuses moodustub tasakaalusüsteem, näiteks baariumsulfaadi puhul:



 tahke faas lahuses lahuses

Tasakaalust baariumioonid vahetuvad vesinikioonide vastu H-kationiidist ja kui liiaga kasutada H-kationiiti, nihkub tasakaal kvantitatiivselt paremale. Lahus sisaldab sulfaati-dele ekvivalentset vaba väävelhapet, mida tiitritakse naatriumhüdroksiidiga.

Analoogiliselt määratakse sulfaadid ka mineraalides.

4. Fosforpentoksiidi määramine fosforiitides, apatiitides ja fosforväärtistes

Parajaid, hästi peenestatud aine kaalutisi käsitletakse ~ 50 ml veega ja H-kationiidi liiaga ~ 60°C juures pool tundi. Kationiit eraldatakse filtrimisega, pestakse ja filtraat koos pesuveega valatakse mõõtekolbi. Pipeteeritakse osa lahust ja tiitritakse 0,1 n naatriumhüdroksiidiga indikaatori mo juuresolekul, kus kesenduvad tugevad happed ja fosforhape kui ühe asendatava vesinikiooniga hape. (Fosforhape kesendub H_2PO_4^- ioonini.) Kulus a ml 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahust.

Teie osa lahusest tiitritakse 0,1 n naatriumhüdroksiidiga indikaatori ff juuresolekul, kus kesenduvad tugevad happed ja fosforhape kui kahe asendatava vesinikiooniga hape. (Fosforhape kesendub HPO_4^{2-} ioonini.) Kulus b ml 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahust. Tiitrimiseks kulunud vahe b - a kaudu arvutatakse fosforpentoksiidi sisaldus, kusjuures ekvivalentkaal fosforpentoksiidile võrdub poole molekulkaaluga.

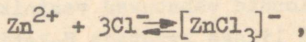
Arvutus:

$$\frac{(b - a) \cdot n \cdot f \cdot \frac{\text{P}_2\text{O}_5}{2} \cdot 100}{1000 \cdot k} = \% \text{P}_2\text{O}_5$$

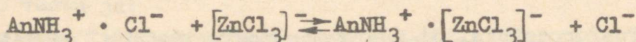
kus - n - naatriumhüdroksiidi lahuse täpne normaalsus,
f - ümberarvutuskoeffitsient terve kolvi ruumala peale,
k - analüüsiks võetud aine kaalutis.

5. Tsink- ja vaskioonide eraldamine ning vaskioonide mahtanalüütiline määramine

Analüüsitav lahus hapustatakse soolhappega, nii et lahus oleks 2 n soolhappe suhtes. Selle happesuse juures moodustavad tsinkioonid kloriidioonidega püsiva kompleksaniooni:



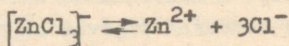
kuna vaskioonid selle happesuse juures veel kompleksanioone ei moodusta. Lahus lastakse läbi Cl⁻-anioonidega täidetud filtriri, kus tsinkkompleksanioonid vahetuvad kloriidioonide vastu anioniidist.



kuna vaskkatioonid läbivad filtri.

Pestakse 2 n soolhappega, kuni proov pesuveest ei anna reaktsiooni kaaliumheksatsüaanoferraat(II)lahusega.

Tsinkioonid pestakse anioniitfiltrist välja 0,5 n soolhappega, kuna selle happesuse juures kompleksanioon ei ole enam püsiv, andes lagunemisel tsinkkatiooni:



Vaskioonide määramiseks anioniitfiltrit läbinud lahusele koos pesuveega lisatakse ~ 2 ml kontsentreeritud väävelhapet, aurutatakse raskete väävelhappeaurude ilmumiseni, lahjendatakse veega ~50 ml-ni ja vaskioonid määratakse tiitrimisel jodomeetriselt.

Meetodit kasutatakse valgevasksulamite analüüsimisel.

1. Mitu grammi kaaliumkloriidi tuleb võtta 2 liitri 0,134 n lahuse saamiseks?
2. 5,6 l gaasilist ammoniaaki lahustati 2,5 l vees. Arvutada lahuse normaalsus, eeldades ammoniaagi täielikku lahustumist ja lahuse ruumala mittesuurenemist.
3. Mitu grammi kaltsiumkloriidheksahüdraati tuleb võtta 250 ml 0,31 n lahuse saamiseks?
4. Mitu milliliitrit 20%-list soolhapet (erikaal 1,1) tuleb võtta 400 ml 1,51 n lahuse saamiseks?
5. Arvutada 96%-lise väävelhappe (erikaal 1,84) normaalsus.
6. Mitu milliliitrit 9,5%-list soodalahust (erikaal 1,1) tuleb võtta 200 ml 0,69 n lahuse saamiseks?
7. Mitu liitrit 0,16 n soodalahust saab 10,6 g kaltsineeritud sooda lahustumisel vees?
8. Kahes liitris 0,33 n lahuses on 35 g ainet. Arvutada aine ekvivalentkaal.
9. Mitu grammi glükoosi tuleb võtta 50 ml 0,1 molaarse lahuse saamiseks?
10. Arvutada lahuse molaarsus, kui 300 ml lahuses sisaldub 6,66 g kaltsiumkloriidi.
11. 0,12 n lämmastikhappe valmistamisel osutus, et tema kontsentratsioon on 2% võrra suurem. Millise mahuni tuleb lisada vett 500 ml lahusele, et saada soovitud kontsentratsiooniga lahus?
12. Millise mahuni tuleb lahjendada 250 ml 7%-list alumiiniumkloriidi lahust (erikaal 1,05), et kloriidioonide kontsentratsioon lahuses oleks 1 g-iooni/l?
13. Mitu milliliitrit 36%-list soolhapet (erikaal 1,18) tuleb lisada 50 ml 8,0 n soolhappele (erikaal 1,13), et saada 10,0 n hape (erikaal 1,16)?
14. Mitu milliliitrit 9,5%-list soodalahust (erikaal 1,10) tuleb lisada 0,96 n soodalahusele (erikaal 1,05), et saada 500 ml 1,35 n lahus (erikaal 1,07)?
15. Mitu grammi vett on vaja välja aurutada 200 ml 3%-lisest soodalahusest (erikaal 1,03), et saada 1,97 n lahus (erikaal 1,10)?

16. Mitu grammi vett tuleb välja aurutada 400 ml 2,22 n väävelhapest (erikaal 1,07), et saada 3,88 n hape (erikaal 1,12)?
17. Mitu grammi vett on vaja välja aurutada 400 ml 0,70 n naatriumhüdroksiidi lahusest (erikaal 1,03), et saada 4,17 n lahus (erikaal 1,16)?
18. Mitu milliliitrit 31,6 %-list äädikhapet (erikaal 1,04) tuleb lisada 50 g 15,4%-lisele äädikhappele (erikaal 1,02), et saada 4,60 n äädikhape (erikaal 1,035)?
19. Mitu milliliitrit 20,1%-list väävelhapet (erikaal 1,14) tuleb lisada 50 ml 2,3 n väävelhappele (erikaal 1,07), et saada 4,0 n väävelhape (erikaaluga 1,12)?
20. Mitu milliliitrit 5,0 n väävelhapet (erikaal 1,150) tuleb lisada 20 g 8%-lisele väävelhappele (erikaal 1,025), et saada 2,8 n väävelhape (erikaal 1,085)?
21. 0,4286 g booraksi tiitrimiseks kulus 24,82 ml soolhapet. Arvutada soolhappelahuse normaalsus.
22. 0,1463 g oblikhappe tiitrimiseks kulus 38,42 ml kaaliumhüdroksiidi lahust. Arvutada kaaliumhüdroksiidi lahuse normaalsus.
23. 25,00 ml 0,0849 n väävelhappe tiitrimiseks kulus 28,40 ml naatriumhüdroksiidi lahust. Arvutada naatriumhüdroksiidi lahuse normaalsus.
24. 120,0 ml analüüsitavaale soolhappele lisati 100,0 ml 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahust. Lahus muutus leeliseks. Liigse leelise neutraliseerimiseks kulus 28,5 ml 0,1542 n soolhapet. Arvutada soolhappe normaalsus.
25. 50,0 ml kaaliumhüdroksiidi lahusele lisati 25,0 ml 0,2 n soolhapet. Lahus muutus happeliseks. Liigse happe neutraliseerimiseks kulus 10,42 ml sama kaaliumhüdroksiidi lahust. Arvutada kaaliumhüdroksiidi lahuse normaalsus.
26. Arvutada booraksi ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kaalutis, et selle tiitrimiseks kuluks 25 ml 0,1 n soolhappelahust.
27. Arvutada oblikhappe kaalutis, et selle tiitrimiseks kuluks 30 ml 0,15 n naatriumhüdroksiidi lahust.
28. Mitu milliliitrit 0,2 n lämmastikhapet kulub teoreetiliselt 5 g kaltsiumkarbonaadi lahustamiseks?
29. 2,8 liitrit gaasilist ammoniaaki juhiti 500 ml vette. Mi-

- tu milliliitrit 3 n soolhapet kulub saadud lahuse neutraliseerimiseks, eeldades ammoniaagi täielikku lahustumist?
30. 0,31 g happe neutraliseerimiseks kulus 34,0 ml 0,1215 n naatriumhüdrosiidi lahust. Leida happe ekvivalentkaal.
31. Arvutada lahuse pH, kui vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on $8,3 \cdot 10^{-9}$, ja vesinikioonide kontsentratsioon, kui lahuse pH on 1,7.
32. Arvutada lahuse pH, kui vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on $3,4 \cdot 10^{-2}$, ja vesinikioonide kontsentratsioon, kui lahuse pH on 8,3.
33. Arvutada lahuse pH kui vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on $2,0 \cdot 10^{-10}$, ja vesinikioonide kontsentratsioon, kui lahuse pH on 4,5.
34. Arvutada lahuse pH, kui vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on $4,8 \cdot 10^{-1}$, ja vesinikioonide kontsentratsioon, kui lahuse pH on 12,3.
35. Arvutada lahuse pH, kui vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on $1,3 \cdot 10^{-12}$, ja vesinikioonide kontsentratsioon, kui lahuse pH on 1,3.
36. Arvutada lahuse pH, kui vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on $8,8 \cdot 10^{-3}$, ja vesinikioonide kontsentratsioon, kui lahuse pH on 8,8.
37. Arvutada lahuse pH, kui vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on $0,4 \cdot 10^{-11}$, ja vesinikioonide kontsentratsioon, kui lahuse pH on 2,2.
38. Arvutada lahuse pH, kui vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on $6,1 \cdot 10^{-2}$, ja vesinikioonide kontsentratsioon, kui lahuse pH on 8,7.
39. Arvutada lahuse pH, kui vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on $3,3 \cdot 10^{-7}$, ja vesinikioonide kontsentratsioon, kui lahuse pH on 5,8.
40. Arvutada lahuse pH, kui vesinikioonide kontsentratsioon lahuses on $4,2 \cdot 10^{-6}$, ja vesinikioonide kontsentratsioon, kui lahuse pH on 13,6.

Milline pH on lahusel tiitrimise ekvivalentsuspunktil, kui tiitriti:

41. 50 ml 0,2 n ammooniumhüdrosiidi 0,1 n soolhappega?

42. 50 ml 0,1 n äädikhapet 0,5 n kaaliumhüdroksiidiga?
43. 25 ml 0,1 n lämmastikhapet 0,05 n ammooniumhüdroksiidiga?
44. 50 ml 0,05 n naatriumhüdroksiidi 0,1 n äädikhappega?
45. 100 ml 0,1 n ammooniumhüdroksiidi 0,5 n soolhappega?
46. 100 ml 0,06 n bensoehapet (C_6H_5COOH) 0,1 n kaaliumhüdrosiidiga?
47. 50 ml 0,3 n soolhapet 0,1 n ammooniumhüdroksiidiga?
48. 50 ml 0,2 n naatriumhüdroksiidi 0,1 n bensoehappega?
49. 25 ml 0,5 n lämmastikhapet 0,3 n ammooniumhüdroksiidiga?
50. 25 ml 0,5 n naatriumhüdroksiidi 0,1 n äädikhappega?
51. 250 ml 0,1 n äädikhappele lisati 5 g naatriumatsetaati. Arvutada lahuse pH, eeldades, et lahuse maht jääb muutmatuks. Kuidas muutub selle lahuse pH, kui lisada 5 ml 0,1 n soolhapet?
52. Mitmeprotsendilise ammooniumsulfaadi lahuse pH on 6,0?
53. Mitu milliliitrit 1,2 n soolhapet tuleb lisada 100 ml 0,1 n naatriumatsetaadi lahusele, et selle pH oleks 5,0?
54. Millise mahuni tuleb lahjendada 8,0 ml 0,05 n äädikhapet, et lahuse pH oleks 4,5?
55. Arvutada naatriumvesinikkarbonaadi lahuse maksimaalne pH.
56. 10 ml NH_3 suhtes 16 %-lisele ammooniumhüdroksiidi lahusele (erikaal 0,936) lisati 10 g ammooniumkloriidi ja lahjendati veega 200 ml-ni. Arvutada lahuse pH.
57. Mitu grammi naatriumatsetaati tuleb lisada 200 ml 0,08 n äädikhappele, et lahuse pH oleks 4,0?
58. 50 ml 0,1 n ammooniumhüdroksiidi lahusele lisati 1,5 g ammooniumkloriidi ja lahjendati veega 100 ml-ni. Arvutada lahuse pH.
59. 50 ml 15,4 %-lisele äädikhappele (erikaal 1,02) lisati 8 g naatriumatsetaati ja lahjendati veega 100 ml-ni. Arvutada lahuse pH. Kui palju 0,1 n soolhapet tuleb lisada, et lahuse pH muutuks 0,1 ühiku võrra?
60. Mitmeprotsendilise naatriumkarbonaadi lahuse pH on 12?
61. 0,62 g tehnilist ammooniumsulfaati käsitleti naatriumhüdrosiidiga ja eraldunud ammoniaak juhiti 100,0 ml 0,1 n soolhappesse. Liigse happesuse neutraliseerimiseks kulus 15,4 ml 0,05 n naatriumhüdroksiidi. Arvutada ammooniumsulfaadi sisaldus tehnilises produktis.

62. 0,2 g tehnilist ammooniumnitraati lahustati vees ja nitraatioonid redutseeriti ammooniumioonideks. Pärast redutseerimist lisati lahusele 20%-list naatriumhüdroksiidi lahust ja keedeti, eraldunud ammoniaak juhiti 100,0 ml 0,12 n soolhappesse. Happe liia neutraliseerimiseks kulus 40,0 ml 0,20 n naatriumhüdroksiidi lahust. Arvutada ammooniumnitraadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
63. 5,0 g tehnilisele soodale lisati 52,5 g 18%-list lämmastikhapet. Liigse happesuse neutraliseerimiseks kulus 23,6 ml 2,5 n naatriumhüdroksiidi lahust. Arvutada sooda protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
64. 8,2 g analüüsitavale väävelhappele lisati 25,0 ml 0,025 n baariumhüdroksiidi lahust. Saadud lahuse neutraliseerimiseks kulus 4,3 ml 0,050 n soolhapet. Arvutada väävelhappe protsentuaalne sisaldus analüüsitavas happes.
65. 1,60 g paekivi lahustati 50,0 ml 0,80 n soolhappes. Liigse happesuse neutraliseerimiseks kulus 15,4 ml 0,65 n naatriumhüdroksiidi lahust. Arvutada kaltsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus paekivis.
66. Lämmastikusisalduse määramiseks keedeti 3,1902 g orgaanilist ainet väävelhappega, mille puhul tekkis ammooniumsulfaat. Saadud lahuse keetmisel naatriumhüdroksiidiga eraldunud ammoniaak juhiti 100,0 ml 0,15 n soolhappesse. Liigse happesuse neutraliseerimiseks kulus 17,6 ml 0,25 n kaaliumhüdroksiidi lahust. Arvutada lämmastiku protsentuaalne sisaldus orgaanilises aines.
67. Süsinikdioksiidi määramiseks õhus juhiti 30 liitrit õhku (normaaltingimustes) läbi 200,0 ml 0,024 n baariumhüdroksiidi lahuse. Pärast õhu läbipuhumist pipeteeriti 25,0 ml selget baariumhüdroksiidi lahust ja neutraliseeriti 0,050 n soolhappega, mida kulus 10,2 ml. Arvutada süsinikdioksiidi mahuprotsent õhus.
68. 3,75 g analüüsitavat lämmastikhapet lahjendati 250,0 ml-ni. 25,0 ml 0,12 n naatriumhüdroksiidi lahuse neutraliseerimiseks kulus 21,0 ml lahjendatud lämmastikhapet. Arvutada lämmastikhappe protsentuaalne sisaldus analüüsitavas happes.
69. 8,2 g analüüsitavat väävelhapet lahjendati 500,0 ml-ni.

- 25,0 ml 0,1 n naatriumhüdroksiidi tiitrimiseks kulus 38,4 ml lahjendatud väävelhapet. Arvutada väävelhappe sisaldus analüüsitavas happes.
70. 0,54 g tehnilise kaaliumkarbonaadi täielikuks neutraliseerimiseks kulus 20,5 ml soolhapet. 15,0 ml sama soolhappe neutraliseerimiseks kulus 18,6 ml 0,3 n naatriumhüdroksiidi lahust. Arvutada kaaliumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
71. 50 g 2,46%-lisele soodalahusele lisati 100 ml 0,1 n soolhapet ja lahus aurutati kuivaks. Arvutada kuivjäägi kaal.
72. 12,4 g 15%-lisele naatriumhüdroksiidi lahusele lisati 50 ml 0,13 n väävelhapet. Lahus aurutati kuivaks ja kuumutati. Arvutada kuumutusjäägi kaal.
73. 50 g 4,6%-lisele lämmastikhappele lisati 50 ml 0,80 n kaaliumhüdroksiidi lahust ja aurutati kuivaks. Arvutada kuivjäägi kaal.
74. 6,9 g 60%-list kaaliumkarbonaadi lahusele lisati 100 ml 0,1 n väävelhapet. Lahus aurutati kuivaks ja kuumutati. Arvutada kuumutusjäägi kaal.
75. 2,5 g 28%-lisele kaaliumhüdroksiidi lahusele lisati 50 ml 0,12 n soolhapet ja lahus aurutati kuivaks. Arvutada kuivjäägi kaal.
76. 2,92 g 20%-lisele soolhappele lisati 50 ml 0,44 n kaaliumkarbonaadi lahust ja aurutati kuivaks. Arvutada kuivjäägi kaal.
77. 5,0 g 98%-lisele väävelhappele lisati 50 ml 3,0 n kaaliumhüdroksiidi lahust. Lahus aurutati kuivaks ja kuumutati. Arvutada kuumutusjäägi kaal.
78. 12 g 17%-lisele kaaliumhüdroksiidi lahusele lisati 100 ml 0,15 n lämmastikhapet ja lahus aurutati kuivaks. Arvutada kuivjäägi kaal.
79. 15 g 24,5%-lisele väävelhappele lisati 50 ml 2,2 n soodalahust. Lahus aurutati kuivaks ja kuumutati. Arvutada kuumutusjäägi kaal.
80. 4,0 g 36,5%-lisele soolhappele lisati 25 ml 3,0 n naatriumhüdroksiidi lahust ja aurutati kuivaks, Arvutada kuivjäägi kaal.

81. 2,0 g oleumi lahjendati veega 250,0 ml-ni. 20,0 ml lahjendatud lahuse neutraliseerimiseks kulus 34,0 ml 0,1 n naatriumhüdrosiidi lahust. Arvutada "vaba" vääveltrioksiidi protsent oleumis.
82. 5,0 g oleumi lahjendati veega 500,0 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud lahuse neutraliseerimiseks kulus 22,0 ml 0,252 n kaaliumhüdrosiidi lahust. Arvutada "vaba" vääveltrioksiidi protsent oleumis.
83. 2,0 g oleumi lahjendati veega 200,0 ml-ni. 25,0 ml 0,2 n kaaliumhüdrosiidi lahuse neutraliseerimiseks kulus 22,5 ml lahjendatud lahust. Arvutada "vaba" vääveltrioksiidi protsent oleumis.
84. 4,0 g oleumi lahjendati veega 500,0 ml-ni. 20,0 ml 0,15 n naatriumhüdrosiidi lahuse neutraliseerimiseks kulus 17,65 ml lahjendatud lahust. Arvutada "vaba" vääveltrioksiidi protsent oleumis.
85. 2,5 g oleumi lahjendati veega 500,0 ml-ni. 40,0 ml lahjendatud lahuse neutraliseerimiseks kulus 28,0 ml 0,16 n kaaliumhüdrosiidi lahust. Arvutada "vaba" vääveltrioksiidi protsent oleumis.
86. 1,0 g oleumi lahjendati veega 200,0 ml-ni. 25,00 ml 0,16 n naatriumhüdrosiidi lahuse neutraliseerimiseks kulus 35,35 ml lahjendatud lahust. Arvutada "vaba" vääveltrioksiidi protsent oleumis.
87. 8,0 g oleumi lahjendati veega 250,0 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud lahuse neutraliseerimiseks kulus 32,9 ml 0,52 n naatriumhüdrosiidi lahust. Arvutada "vaba" vääveltrioksiidi protsent oleumis.
88. 12,0 g oleumi lahjendati veega 500,0 ml-ni. 50,0 ml 0,44 n naatriumhüdrosiidi lahuse neutraliseerimiseks kulus 40,0 ml lahjendatud lahust. Arvutada "vaba" vääveltrioksiidi protsent lahuses.
89. 6,0 g oleumi lahjendati veega 250,0 ml-ni. 25,00 ml lahjendatud lahuse neutraliseerimiseks kulus 45,7 ml 0,3 n naatriumhüdrosiidi lahust. Arvutada "vaba" vääveltrioksiidi protsent oleumis.
90. 16,0 g oleumi lahjendati veega 500,0 ml-ni. 50,0 ml 0,4 n kaaliumhüdrosiidi lahuse neutraliseerimiseks kulus 29,2 ml

lahjendatud lahust. Arvutada "vaba" vääveltrioksiidi protsent oleumis.

91. 0,750 g naatriumkarbonaadi sisaldusega naatriumvesinikkarbonaati lahustati vees ja lahjendati 100,0 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud lahuse tiitrimiseks indikaatori metüüloranži manulusel kulus 22,7 ml 0,1 n soolhapet. Pipeteeriti veel kord 25,0 ml lahjendatud lahust ja lisati 30,0 ml 0,1 n naatriumhüdroksiidi lahust (vesinikkarbonaatide üleviimiseks karbonaatioonideks) ning baariumkloriidi lahust (karbonaatide sadestamiseks). Naatriumhüdroksiidi liia tagasitiitrimiseks kulus 10,0 ml 0,1 n soolhapet. Arvutada naatriumkarbonaadi ja naatriumvesinikkarbonaadi protsentuaalne sisaldus segus.

92. 4,08 g sooda sisaldusega seebikivi lahustati vees ja lahjendati 100,0 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud lahuse tiitrimiseks indikaatori metüüloranži manulusel kulus 17,3 ml 1,37 n soolhapet. Lahjendatud lahusest võeti veel kord 25,0 ml, lisati karbonaatioonide sadestamiseks baariumkloriidi lahust ja tiitriti indikaatori fenoolftaleiini manulusel sama soolhappega, mida kulus 16,6 ml. Arvutada naatriumhüdroksiidi ja naatriumkarbonaadi sisaldus seebikivis.

93. 0,457 g väetiste segu ammooniumnitraadist ja ammooniumsulfaadist lahustati vees ja lisati 25,0 ml 0,25 n naatriumhüdroksiidi lahust. Pärast ammoniaagi väljakeetmist kulus naatriumhüdroksiidi liia tagasitiitrimiseks 12,5 ml 0,1 n soolhapet.

Teine kaalutis (0,523 g) lahustati samuti vees ja nitraatioonid redutseeriti tsiingi abil happelises keskkonnas ammooniumioonideks. Järgnevalt lisati 20%-list naatriumhüdroksiidi lahust, keedeti ja eraldunud ammoniaak juhitati 100,0 ml 0,0825 n väävelhappesse, mille tagasitiitrimiseks kulus 3,2 ml 0,25 n naatriumhüdroksiidi lahust. Arvutada ammooniumnitraadi ja ammooniumsulfaadi protsentuaalne sisaldus väetises.

94. 0,30 g naatriumhüdroksiidi ja naatriumkarbonaadi segu lahustati vees ja lisati 50,0 ml 0,12 n soolhapet. Liigse soolhappe tagasitiitrimiseks kulus 6,8 ml 0,11 n naatriumhüdroksiidi lahust.

- Teine kaalutis (0,26 g) lahustati samuti vees ja karbonaatioonid sadestati baariumkloriidi lahuse abil. Pärast baariumkarbonaadi sademe filtrimist kulus filtraadi tiitrimiseks 22,8 ml 0,12 n soolhapet. Arvutada naatriumhüdrosiidi ja naatriumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus segus.
95. 0,3439 g kustutamata lubjale (sisaldab kaltsiumkarbonaati) lisati 50,0 ml 0,3 n soolhapet ja liigne hape tiitriti tagasi 0,087 n naatriumhüdrosiidiga, mida kulus 33,4 ml. Arvutada kaltsiumoksiidi ja kaltsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus lubjas.
96. 0,2805 g kaaliumkarbonaadi sisaldusega kaaliumhüdrosiidi lahustati vees ja lahjendati 250,0 ml-ni. 50,0 ml lahjendatud lahuse tiitrimiseks indikaatori metüüloranži manulusel kulus 16,85 ml 0,05 n soolhapet. Lahjendatud lahusest pipeteeriti 100,0 ml, lisati karbonaatioonide sadestamiseks baariumkloriidi lahust ja tiitriti indikaatori fenoolftaleiini manulusel 0,069 n soolhappega, mida kulus 23,2 ml. Arvutada kaaliumkarbonaadi ja kaaliumhüdrosiidi protsentuaalne sisaldus algaines.
97. 1,260 g soodat sisaldavat naatriumvesinikkarbonaati lahustati vees ja lahjendati 100,0 ml-ni. Lahjendatud lahusest pipeteeriti 25,0 ml ja tiitriti indikaatori fenoolftaleiini manulusel 0,1 n soolhappega, mida kulus 1,95 ml. Nüüd lisati indikaatorit metüüloranži ja tiitriti edasi. Kokku kulus 37,2 ml 0,1 n soolhapet. Arvutada naatriumkarbonaadi ja naatriumvesinikkarbonaadi protsentuaalne sisaldus algaines.
98. 2,125 g naatriumkarbonaati sisaldavat naatriumhüdrosiidi lahustati vees ja lahjendati 200,0 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud lahuse tiitrimiseks indikaatori fenoolftaleiini manulusel kulus 27,8 ml 0,2 n soolhapet. Nüüd lisati indikaatorit metüüloranži ja tiitriti edasi. Kokku kulus 29,1 ml 0,2 n soolhapet. Arvutada naatriumkarbonaadi ja naatriumhüdrosiidi protsentuaalne sisaldus algaines.
99. 0,816 g ammooniumkloriidi ja ammooniumnitraadi segu lahustati vees, valati destillatsioonikolbi, lisati 20%-list naatriumhüdrosiidi lahust ja eraldunud ammoniaak juhiti

100,0 ml 0,12 n väävelhappesse. Liigse happe tagasitiitrimiseks kulus 20,6 ml 0,084 n naatriumhüdroksiidi lahust. Järgnevalt lisati nitraatioonide redutseerimiseks ammooniumioonideks destillatsioonikolbi tsinki ja eraldunud ammoniaak juhiti 100,0 ml 0,12 n väävelhappesse. Nüüd kulus liigse happesuse neutraliseerimiseks 42,6 ml 0,084 n naatriumhüdroksiidi lahust. Arvutada ammooniumkloriidi ja ammooniumnitraadi protsentuaalne sisaldus segus.

100. 0,4324 g baariumkarbonaati sisaldavat baariumhüdroksiidoktahüdraati asetati destillatsioonikolbi ja lisati 50,0 ml 0,1 n soolhapet. Eraldunud süsinikdioksiid juhiti 100,0 ml 0,032 n baariumhüdroksiidi lahusesse. Liigse baariumhüdroksiidi tagasitiitrimiseks kulus 28,48 ml 0,1 n soolhapet. Destillatsioonikolvis liigse happesuse tagasitiitrimiseks kulus 23,5 ml 0,114 n naatriumhüdroksiidi lahust. Arvutada baariumkarbonaadi ja baariumhüdroksiidoktahüdraadi protsentuaalne sisaldus algaines.
101. 100,0 ml veele lisati 10,0 ml 0,1 n hõbenitraadi lahust. Tagasitiitrimiseks kulus 11,4 ml 0,07 n ammooniumtiotsüanaadi lahust. Arvutada kloriidioonide kontsentratsioon milligrammides ühes milliliitris vees.
102. Mitme grammi naatriumkloriidi tiitrimiseks kulub 25,0 ml 0,1 n elavhõbe(II)nitraadi lahust?
103. 0,1842 g kaaliumheksatsüanoferraadile(II) lisati 50,0 ml uuritavat hõbenitraadi lahust. Pärast hõbeheksatsüanoferraadi(II) sademe eraldamist kulus hõbeioonide tiitrimiseks 12,4 ml ammooniumtiotsüanaadi lahust. 20,0 ml uuritava hõbenitraadi lahuse tiitrimiseks kulus 24,8 ml sama ammoomiumtiotsüanaadi lahust. Arvutada hõbenitraadi lahuse normaalsus.
104. 100,0 ml vee tiitrimiseks kulus 12,5 ml 0,05 n hõbenitraadi lahust. Arvutada kloriidioonide kontsentratsioon grammides ühes liitris vees.
105. Mitme grammi kaaliumbromiidi tiitrimiseks kulub 20,0 ml 0,1 n hõbenitraadi lahust?
106. 2,5 g kaaliumtsüaniidi lahuse tiitrimiseks jääva $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ sademe tekkeni kulus 16,0 ml hõbenitraadi lahust, mille ühes milliliitris on 10 mg hõbeioone. Arvutada kaalium-

- tsüaniidi lahuse kontsentratsioon kaaluprotsentides.
107. 6,0 g tehnilist kaaliumjodiidi lahustati vees 250,0 ml-ni. 15,0 ml lahusele lisati 25,0 ml 0,1 n hõbenitraadi lahust, mille liia tagasitiitrimiseks kulus 9,1 ml 0,055 n ammoooniumtsüaniidi lahust. Arvutada kaaliumjodiidi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
108. 270 mg hõbeiooni sisaldusega lahuse tiitrimiseks kulus 21,5 ml ammooniumtiotsüanaadi lahust. Arvutada ammooniumtiotsüanaadi lahuse normaalsus.
109. Millise elavhõbe(II)nitraadi lahuse normaalsuse puhul ühele milliliitrile vastab kümme milligrammi naatriumkloriidi?
110. 50,0 ml tsinksulfaadi lahuse tiitrimiseks kulus 28,4 ml kaaliumheksatsüaanoferraadi(II) lahust, mis sisaldab ühes milliliitris 10,0 mg kaaliumheksatsüaanoferraati(II). Arvutada tsinksulfaadi lahuse normaalsus.
111. 7,0 g kaaliumperoksodisulfaadi lahust hapustati, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,1 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 42,2 ml. Arvutada kaaliumperoksodisulfaadi protsentuaalne sisaldus lahuses.
112. Mitme grammi arseentrioksiidi tiitrimiseks kulub 25,0 ml 0,1 n joodilahust?
113. 12,0 g happelisele raud(III)kloriidi lahusele lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,1 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 36,8 ml. Arvutada raud(III)kloriidi protsentuaalne sisaldus lahuses.
114. Mitu grammi kaaliumbromaati tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks, lisanud eelnevalt kaaliumjodiidi ja hapet, kuluks 30,0 ml 0,203 n naatriumtiosulfaadi lahust?
115. 2,2145 g arseentrioksiidi lahustati vees ja lahjendati 500 ml-ni. 20,0 ml lahjendatud lahuse tiitrimiseks kulus 26,6 ml joodilahust. Arvutada joodilahuse normaalsus.
116. Mitu grammi kaaliumvesinikjodaati tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks, lisanud eelnevalt kaaliumjodiidi ja hapet, kuluks 40,0 ml 0,1 n naatriumtiosulfaadi lahust?
117. 5,0 g tehnilist vask(II)sulfaatpentahüdraati lahustati vees ja lahjendati 250,0 ml-ni. 20,0 ml lahjendatud lahuse tiitrimiseks, lisanud eelnevalt väävelhapet ja kaa-

liumjodiidi, kulus 15,0 ml 0,1 n naatriumtiosulfaadi lahust. Arvutada vask(II)sulfaatpentahüdraadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

118. Mitu grammi kaaliumdikromaati tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks, lisanud eelnevalt hapet ja kaaliumjodiidi, kuluks 30,0 ml 0,1 n naatriumtiosulfaadi lahust?
119. Mitu grammi kaaliumjodaati tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks, lisanud eelnevalt hapet ja kaaliumjodiidi, kuluks 25,0 ml 0,136 n naatriumtiosulfaadi lahust?
120. Mitu grammi kaaliumheksatsüaanoferraati(III) tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks, lisanud eelnevalt kaaliumjodiidi ja tsinksulfaati, kuluks 20,0 ml 0,1 n naatriumtiosulfaadi lahust?
121. 0,5200 g tehnilist raud(III)sulfaatenneahüdraati lahustati, lahus neutraliseeriti ammoniaagi vesilahusega ja lisati 50,0 ml 0,21 n baariumkloriidi. Tekkinud sade filtriti ja filtraat lahjendati mõõtekolvis 250 ml-ni. Mõõtekolvist pipeteeriti 100,0 ml lahust ja lisati 50,0 ml 0,08 n (jodomeetriliselt määratud) kaaliumkromaati. Tekkinud sade filtriti ja filtraat lahjendati 200,0 ml-ni. Pipeteeriti 50,0 ml lahust, hapustati, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti naatriumtiosulfaadi lahusega, mis 250,0 ml lahuses sisaldab 3,1002 g naatriumtiosulfaatpentahüdraati. Tiitrimiseks kulus 3,50 ml naatriumtiosulfaadi lahust. Arvutada raud(III)sulfaatenneahüdraadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
122. 15,0 g kaaliumsulfaadi lahust lahjendati 250,0 ml-ni. 15,0 ml lahjendatud lahusele lisati 15,0 g 0,8%-list baariumkloriidi lahust ja tekkinud baariumsulfaadi sade filtriti. Filtraadile lisati 50,0 ml kaaliumkromaadi lahust, mis sisaldab 500 ml lahuses 1,6184 g kaaliumkromaati, ja filtriti. Hapustatud filtraadile lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,039 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 38,5 ml. Arvutada kaaliumsulfaadi protsentuaalne sisaldus lahuses.
123. 10,0 g ammooniumsulfaadi lahust lahjendati 500,0 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud lahusele lisati 0,1710 g baariumkloriidihüdraati. Tekkinud baariumsulfaadi sade filtriti ja

filtraadile lisati 0,1556 g kaaliumkromaati. Tekkinud baariumkromaadi sade filtriti, filtraadile lisati 3 g kaaliumjodiidi, hapustati ja tiitriti naatriumtiosulfaadi lahusega, mille 10,0 ml-is on 34,6 mg naatriumtiosulfaatpentahüdraati. Tiitrimiseks kulus 33,4 ml naatriumtiosulfaadi lahust. Arvutada ammooniumsulfaadi protsentuaalne sisaldus lahuses.

124. 1,3450 g tehnilist alumiiniumsulfaat-18-hüdraati lahustati ja lahus neutraliseeriti ammoniaagiga. Tekkinud sade filtriti, filtraat hapustati ja lahjendati 250,0 ml-ni. Pipeteeriti 50,0 ml lahust, lisati 5,0 ml 10,0%-list baariumkloriidi lahust (erikaal 1,092) ja sadestunud baariumsulfaat filtriti. Filtraadile lisati 50,0 ml 0,1 n (jodomeetriliselt määratud) kaaliumkromaati. Tekkinud sade filtriti. Filtraat hapustati, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,12 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 3,5 ml. Arvutada alumiiniumsulfaat-18-hüdraadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
125. 0,2186 tehnilist tetraammooniumtseeriumsulfaatdihüdraati lahustati, eraldati tseerium ja lahus lahjendati 200,0 ml-ni. 50,0 ml lahusele lisati 15,0 ml 0,1 molaarset baariumkloriidi lahust ja tekkinud sade filtriti. Filtraadile lisati 20,0 ml 0,1 molaarset kaaliumkromaadi lahust ja tekkinud sade filtriti. Filtraat hapustati, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,1 molaarse naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 24,0 ml. Arvutada tetraammooniumtseeriumsulfaatdihüdraadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
126. 5,0 sulfaatioone sisaldavat lahust lahjendati 200,0 ml-ni. 25,0 ml lahusele lisati 10,0 ml 0,2 n baariumkloriidi lahust ja filtriti. Filtraadile lisati 10,0 ml 0,1 molaarset kaaliumkromaati ja tekkinud sade filtriti. Filtraat hapustati, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,1 molaarse naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 9,0 ml. Arvutada sulfaatioonide kontsentratsioon g-ioonides ühes liitris lahuses.
127. 1,60 g tehnilist kaaliumalumiiniumsulfaat-12-hüdraati

lahustati ja lahusele neutraliseeriti ammooniumhüdrosiidiga. Tekkinud alumiiniumhüdrosiidi sade filtriti ja filtraat lahjendati 200,0 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud lahusele lisati 10,0 ml 0,8 n baariumkloriidi lahust ja tekkinud sade filtriti. Filtraat lahjendati 100,0 ml-ni. 25,0 ml filtraadile lisati 20,0 ml 0,15 n (jodomeetriliselt määratud) kaaliumkromaati. Tekkinud sade filtriti ja filtraat lahjendati 100,0 ml-ni. 50,0 ml filtraati hapustati, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,05 n naatriumtiosulfaadiga, mida kulus 6,0 ml. Arvutada kaaliumalumiiniumsulfaat-12-hüdraadi sisaldus tehnilises produktis.

128. 1,5462 g tehnilist naatriumsulfaati lahustati vees ja lahjendati 250,0 ml-ni. 20,0 ml lahjendatud lahusest sadestati sulfaatioonid 25,0 ml 0,2 n baariumkloriidi lahusega. Baariumsulfaadi sade filtriti ja filtraadile lisati 25,0 ml 0,28 n (jodomeetriliselt määratud) kaaliumkromaati. Sadestunud baariumkromaat filtriti. Filtraat hapustati, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,09 naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 22,2 ml. Arvutada naatriumsulfaadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
129. 0,6050 g tehnilist hõbesulfaati lahustati vees ja lahjendati 500,0 ml-ni. 20,0 ml lahjendatud lahusele lisati 5,0 ml 0,1 n baariumkloriidi lahust. Tekkinud sade filtriti ja filtraadile lisati 25,0 ml 0,1 n (jodomeetriliselt määratud) kaaliumkromaati. Tekkinud sade filtriti, filtraat hapustati, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,056 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 35,0 ml. Arvutada hõbesulfaadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
130. 5,0 g tehnilist kaaliumvesiniksulfaati lahustati vees ja lahjendati 200,0 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud lahusele lisati 50,0 ml 0,1 n baariumkloriidi lahust ja tekkinud baariumsulfaadi sade filtriti. Filtraadile lisati 25,0 ml 5%-list kaaliumkromaadi lahust ja tekkinud sade filtriti. Sade lahustati happes, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,12 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 12,5 ml.

Arvutada kaaliumvesiniksulfaadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

131. 0,4853 g tehnilist arseen(III)oksiidi lahustati naatriumhüdrosiidis, lahus neutraliseeriti ja lahjendati 250,0 ml-ni. 50,0 ml lahjendatud lahusele lisati 25,0 ml 0,1242 n joodi lahust. Joodi liia tagasitiitrimiseks kulus 14,2 ml 0,0842 n naatriumtiosulfaadi lahust. Arvutada arseen(III)oksiidi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
132. 1,5420 g tehnilist kroom(III)oksiidi loistati naatriumkarbonaadi ja naatriumnitraadi seguga. Loistmisjäák lahustati vees, reaktsioonis tekkinud nitritioonid oksüdeeriti, hapustati ja lahjendati 500,0 ml-ni. Lahjendatud lahusest pipeteeriti 25,0 ml, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,1022 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 16,4 ml. Arvutada kroom(III)oksiidi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
133. 0,2116 g tehnilist mennikut lahustati ja plii-ioonid sadestati pliiikromaadina. Tekkinud sade filtriti, lahustati soolhappega, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,0985 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 23,6 ml. Arvutada plii(II,IV)oksiidi protsentuaalne sisaldus mennikus.
134. 0,5202 g tehnilist kaaliumsulfaati lahustati vees ja lahjendati 250,0 ml-ni. Lahjendatud lahusest pipeteeriti 50,0 ml ja kaaliumioonid sadestati kaaliumheksanitrokoolbaltaadina(III). Tekkinud sade filtriti, lahustati happes, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,0843 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 22,3 ml. Arvutada kaaliumsulfaadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
135. 2,5642 g tehnilist kaaliumvesinikjodaati lahustati vees ja lahjendati 500,0 ml-ni. 20,0 ml lahjendatud lahust hapustati, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,1543 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 18,4 ml. Arvutada kaaliumvesinikjodaadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
136. 500 ml osooni sisaldavat õhku juhiti läbi happelise kaaliumjodiidi lahuse. Reaktsioonil eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 10,4 ml 0,1041 n naatriumtiosulfaadi lahust. Arvutada osooni mahuprotsent õhus.

137. 0,8572 g tehnilist kaaliumjodaati lahustati vees ja lahjendati 250,0 ml-ni. 20,0 ml lahjendatud lahust hapustati, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,0642 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 26,4 ml. Arvutada kaaliumjodaadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
138. 0,3422 g tehnilist mangaan(IV)oksiidi käsitleti kontsentreeritud soolhappega ja reaktsioonil vabanenud kloor juhitati kaaliumjodiidi lahusesse. Reaktsioonil eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 25,2 ml 0,26 n naatriumtiosulfaadi lahust. Arvutada mangaan(IV)oksiidi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
139. 1,4432 g tehnilist magneesiumsulfaatheptahüdraati lahustati vees ja lahjendati 250,0 ml-ni. 50,0 ml lahjendatud lahusest sadestati magneesiumioonid ammooniummagneesiumarseenaadina. Sade filtriti, pesti, lahustati happes, lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,1242 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 18,2 ml. Arvutada magneesiumsulfaatheptahüdraadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
140. 250 cm³ vääveldioksiidi sisaldavat õhku juhitati läbi 100,0 ml 0,0234 n joodi lahuse. Joodi liia tagasitiitrimiseks kulus 12,4 ml 0,0438 n naatriumtiosulfaadi lahust. Arvutada vääveldioksiidi mahuprotsent õhus.
141. Mitu grammi kristallilist oblikhapet tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks kuluks 25,0 ml 0,08 n kaaliumpermanganaadi lahust?
142. Mitu grammi naatriumoksalaati tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks kuluks 30,0 ml 0,05 kaaliumpermanganaadi lahust?
143. Mitu grammi rauda tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks peale lahustumist väävelhappes kuluks 20,0 ml 0,12 n kaaliumpermanganaadi lahust?
144. Mitu grammi arseentrioksiidi tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks kuluks 15,0 ml 0,15 n kaaliumpermanganaadi lahust?
145. Mitu grammi kaaliumtsüaanoferraat(II)trihüdraati tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks kuluks 20,0 ml 0,06 n kaaliumpermanganaadi lahust?

146. Mitu grammi Mohri soola (ammooniumraud(II)sulfaatheksahüdraati) tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks kuluks 20,0 ml 0,1 n kaaliumpermanganaadi lahust?
147. Mitu grammi arseentrioksiidi tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks kuluks 30,0 ml 0,05 n tseeriumsulfaadi lahust?
148. Mitu grammi kaaliumpyrosüferraat(II)trihüdraati tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks kuluks 25,0 ml 0,12 n tseeriumsulfaadi lahust?
149. Mitu grammi antimoni tuleb kaaluda, et selle tiitrimiseks kuluks 25,0 ml 0,20 n kaaliumbromaadi lahust?
150. Mitu grammi kaaliumjodiidi sisaldas lahus, kui happelisele lahusele lisati liiaga kaaliumjodaati. Reaktsioonis eraldunud jood destilleeriti 50 ml 0,05 n naatriumtiosulfaadi lahusesse. Liigse tiosulfaadi tiitrimiseks kulus 12 ml 0,025 n joodi lahust.
151. Raud(II) ja raud(III)oksiidi määramiseks maagis käsitleti 1,4252 g maaki väävelhappega õhu juurdepääsuta ja saadud lahust tiitriti 0,0308 n kaaliumpermanganaadi lahusega, mida kulus 15,3 ml. Teine kaalutis (1,2390) käsitleti samuti väävelhappega ja raud(III)ioonid redutseeriti raud(II)ioonideks. Saadud lahuse tiitrimiseks kulus 36,3 ml 0,1231 n kaaliumpermanganaadi lahust. Arvutada raud(II) ja raud(III)oksiidi protsentuaalne sisaldus maagis.
152. 1,2245 g tehnilist mangaan(II)sulfaattetrahüdraati lahustati vees ja lahjendati 250,0 ml-ni. 50,0 ml lahjendatud neutraalse lahuse tiitrimiseks tsinkhüdrokxiidi manulusel kulus 15,2 ml 0,0402 molaarset kaaliumpermanganaadi lahust. Arvutada mangaan(II)sulfaattetrahüdraadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
153. 1,8120 g tehnilise menniku lahustamiseks lisati hapet ja 50,0 ml 0,12 n oblikhappe lahust. Oblikhappe liia tagasitiitrimiseks kulus 12,5 ml 0,08 n kaaliumpermanganaadi lahust. Arvutada plii(II, IV)oksiidi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.
154. 0,4320 g tehnilist kaltsiumkloriidheksahüdraati lahustati vees ja lahjendati 250,0 ml-ni. 50,0 ml lahjendatud lahusele lisati 25,0 ml 0,1240 n ammooniumoksalaadi la-

hust. Tekkinud kaaltsiumoksalaadi sade filtriti ja filtraat lahjendati 100,0 ml-ni.

25,0 ml filtraadi tiitrimiseks kulus 20,4 ml 0,032 n kaaliumpermanganaadi lahust. Arvutada kaaltsiumkloriidheksahüdraadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

155. 0,8432 g kaaliumkloraadi vesilahust hapustati, käsitleti õhu juurdepääsuta 50,0 ml 0,0842 n raud(II)sulfaadi lahusega. Raud(II)sulfaadi liia tagasitiitrimiseks kulus 28,2 ml 0,0245 n kaaliumpermanganaadi lahust. Arvutada kaaliumkloraadi protsentuaalne sisaldus lahuses.
156. 15,0 ml vesinikperoksiidi lahust lahjendati 500,0 ml-ni. 20,0 ml lahjendatud lahuse tiitrimiseks kulus 40,2 ml 0,208 n kaaliumpermanganaadi lahust. Arvutada vesinikperoksiidi protsentuaalne sisaldus alglahuses, kui lahuse erikaal on 1,08.
157. Kaaliumisisalduse määramiseks mineraalis sadestati kaaliumioonid kaaliumheksanitrokoobaltaadina(III). Tekkinud sade filtriti ja lahustati 25,0 ml happelise 0,1123 n kaaliumpermanganaadi lahuse abil. Seejärel lisati 20,0 ml 0,1253 n ammooniumraud(II)sulfaadi lahust, mille tagasitiitrimiseks kulus 12,2 ml sama kaaliumpermanganaadi lahust. Arvutada kaaliumoksiidi protsentuaalne sisaldus mineraalis, kui mineraali kaalutis oli 0,5242 g.

Kaaliumheksanitrokoobaltaadi(III) oksüdeerimisel kaaliumpermanganaadiga oksüdeerub lämmastik viievalentseks, kuna mangaan ja koobalt redutseeruvad kahevalentseks.

158. Kroomi sisalduse määramiseks terases lahustati 1,5230 g terast happes ja lahust lahjendati 250,0 ml-ni. Pipeteeriti 50,0 ml lahjendatud lahust ja kroom(III)ioonid oksüdeeriti dikromaatioonideks. Nüüd lisati 50,0 ml raud(II)sulfaadi lahust, mille liia tagasitiitrimiseks kulus 14,2 ml 0,0742 n kaaliumpermanganaadi lahust. 20,0 ml raud(II)sulfaadi lahuse tiitrimiseks kulus 23,2 ml sama kaaliumpermanganaadi lahust. Arvutada kroomi protsentuaalne sisaldus terases.
159. 2,4324 g tehnilist kaaliumnitritit lahustati ja lahjen-

dati veega 250,0 ml-ni. 50,0 ml happelisele 0,1042 n kaaliumpermanganaadi lahusele lisati õhu juurdepääsuta 20,0 ml lahjendatud kaaliumnitriti lahust. Kaaliumpermanganaadi liia tagasitiitrimiseks kulus 13,5 ml 0,0948 n naatriumokssalaadi lahust. Arvutada kaaliumnitriti protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

160. 0,4252 g tehnilist kaaliumperoksodisulfaati lahustati ja lahjendati veega 200,0 ml-ni. 50,0 ml lahjendatud lahusele lisati 50,0 ml 0,0652 molaarset raud(II)sulfaadi lahust. Raud(II)sulfaadi liia tagasitiitrimiseks kulus 16,0 ml 0,0320 molaarset kaaliumpermanganaadi lahust. Arvutada kaaliumperoksodisulfaadi sisaldus tehnilises produktis.
161. 0,2023 g raudoksiidi lahustati väävelhappes, raudioonid redutseeriti kahevalentseteks ja tiitriti 0,1242 n kaaliumdikromaadi lahusega, mida kulus 20,4 ml. Milline valem on raudoksiidil — FeO , Fe_2O_3 või Fe_3O_4 ?
162. 1,5150 g babiiti lahustati väävelhappes ja antimon(III)-ioonid tiitriti 0,0184 molaarse kaaliumbromaadi lahusega, mida kulus 28,2 ml. Samas lahuses redutseeriti tina(IV)-ioonid plii abil kahevalentseteks ja tiitriti 0,1701 n joodilahusega, mida kulus 7,18 ml. Arvutada antimoni ja tina protsentuaalne sisaldus babiidis.
163. 1,40 g kloorlupja käsitleti veega ja lahjendati 100 ml-ni. 20,0 ml lahjendatud lahusele lisati 2 g kaaliumjoodiidi, vabanenud joodi tiitrimiseks kulus 25,4 ml 0,0288 molaarsest naatriumarseniidi lahust. Arvutada "aktiivse" kloori protsentuaalne sisaldus kloorlubjas.
164. 0,336 g väävlit sisaldavat sütt põletati ja eraldunud gaasid juhitati 25,0 ml 0,02 n joodilahusesse. Joodi liis tagasitiitrimiseks kulus 20,0 ml 0,01 n naatriumtiosulfaadi lahust. Arvutada väävli protsentuaalne sisaldus söes.
165. 0,3902 g dolomiidi analüüsil sadestati kaltsiumioonid kaltsiumokssalaadina. Sade filtriti, pesti, lahustati väävelhappes ja tiitriti 0,116 n kaaliumpermanganaadi lahusega, mida kulus 25,2 ml. Arvutada kaltsiumoksiidi protsentuaalne sisaldus dolomiidis.
166. Naatriumsulfiti ja naatriumvesiniksulfiti määramiseks

kaalutis 3,65 g lahustati vees ja lahjendati 250 ml-ni. Lahjendatud lahusest pipeteeriti 20,0 ml, lisati 50,0 ml 0,1012 n joodilahust, mille liia tagasitiitrimiseks kulus 16,6 ml 0,1 n naatriumtiosulfaadi lahust.

Lahjendatud lahusest pipeteeriti veel 25,0 ml ja oksüdeeriti vesinikperoksiidiga. Tekkinud väävelhappe tiitrimiseks kulus 21,0 ml 0,1 n naatriumhüdrosiidi lahust.

Arvutada naatriumsulfiti ja naatriumvesiniksulfiti protsentuaalne sisaldus aineses.

167. Naatriumtiosulfaatpentahüdraadi ja naatriumsulfiidenearhüdraadi sisalduse määramiseks lahustati 5,60 g ainet vees ja lahjendati 250,0 ml-ni.

25,0 ml lahjendatud lahusele lisati 50,0 ml 0,12 n joodilahust ja hapet ning joodi liig tiitriti tagasi 0,1 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 22,5 ml.

Lahjendatud lahusest pipeteeriti 25,0 ml ja sulfiidioonid sadestati tsinksulfiidina. Pärast sademe filtrimist kulus filtraadi tiitrimiseks 12,4 ml 0,012 n joodilahust.

Arvutada naatriumtiosulfaatpentahüdraadi ja naatriumsulfiidenearhüdraadi protsentuaalne sisaldus aineses.

168. Naatriumarseniidi lahuse normaalsuse määramiseks lahustati 0,4253 g 1,43 %-lise mangaani sisaldusega terast ja mangaanioonid oksüdeeriti permanganaatioonideks, mille tiitrimiseks kulus 22,5 ml naatriumarseniidi lahust. Arvutada naatriumarseniidi lahuse normaalsus. (Siin Mn^{7+} taandub Mn^{3+} -ni.)

Millise kontsentratsiooniga naatriumarseniidi lahust tuleks mangaani määramistel terastes kasutada, lähtudes kaalutisest 0,1 g, et kulunud milliliitrite arv võrduks mangaani sisaldusega %-des terases?

169. 0,2322 g ainet, mis sisaldab ainult kaaliumkarbonaati, naatriumkarbonaati ja ränidioksiidi, käsitleti soolhappega ja aurutati kuivaks. Kuivjääk käsitleti veega ja filtriti. Sademe kaal oli 0,0139 g. Järelejäänud filtraat tiitriti 0,1 n hõbenitraadi lahusega, mida kulus 36,6 ml. Arvutada kaaliumkarbonaadi, naatriumkarbonaadi ja ränidioksiidi protsentuaalne sisaldus aineses.

170. Tsinkoksiidi sisalduse määramiseks lahustati 0,3420 g

ainet ja käsitleti 25,0 ml 0,0447 molaarse kaaliumheksa-
tsüaanoferraat(II)lahusega, mille liia tagasitiitrimiseks
kulus 9,85 ml 0,08 n tsinksulfaadi lahust.

Arvutada tsinkoksiidi protsentuaalne sisaldus aines.

171. A. Arvutada hõbetsüanoferraadi(III) lahustuvuskorrutis, kui tema küllastatud lahuse kontsentratsioon 25°C juures on $1,3 \cdot 10^{-5}\%$.
- B. Raud(III)fosfaadi lahustuvuskorrutis on $1,3 \cdot 10^{-22}$. Arvutada tema lahustuvus grammides ühes liitris lahuses.
172. A. Arvutada alumiiniumhüdroksiidi lahustuvuskorrutis, kui tema küllastatud lahuse kontsentratsioon 20°C juures on $2,7 \cdot 10^{-4}\%$.
- B. Hõbekarbonaadi lahustuvuskorrutis on $8,2 \cdot 10^{-12}$. Arvutada tema lahustuvus grammides ühes liitris lahuses.
173. A. Arvutada baariumkromaadi lahustuvuskorrutis, kui tema küllastatud lahuse kontsentratsioon 20°C juures on $3,7 \cdot 10^{-4}\%$.
- B. Kaltsiumfosfaadi lahustuvuskorrutis on $2,0 \cdot 10^{-29}$. Arvutada tema lahustuvus grammides ühes liitris lahuses.
174. A. Arvutada kaltsiumoksalaadi lahustuvuskorrutis, kui tema küllastatud lahuse kontsentratsioon 25°C juures on $6,8 \cdot 10^{-4}\%$.
- B. Hõbesulfiidi lahustuvuskorrutis on $6,3 \cdot 10^{-50}$. Arvutada tema lahustuvus grammides ühes liitris lahuses.
175. A. Arvutada magneesiumhüdroksiidi lahustuvuskorrutis, kui tema küllastatud lahuse kontsentratsioon 25°C juures on $6,3 \cdot 10^{-4}\%$.
- B. Hõbekromaadi lahustuvuskorrutis on $1,1 \cdot 10^{-12}$. Arvutada tema lahustuvus grammides ühes liitris lahuses.
176. A. Arvutada plii(II)karbonaadi lahustuvuskorrutis, kui tema küllastatud lahuse kontsentratsioon 25°C juures on $1,1 \cdot 10^{-5}\%$.
- B. Tina(IV)hüdroksiidi lahustuvuskorrutis on $1 \cdot 10^{-56}$. Arvutada tema lahustuvus grammides ühes liitris lahuses.

177. A. Arvutada tsinkhüdroksiidi lahustuvuskorrutis, kui tema küllastatud lahuse kontsentratsioon 25°C juures on $3,2 \cdot 10^{-7}\%$.
- B. Vask(I)sulfiidi lahustuvuskorrutis on $2,5 \cdot 10^{-48}$. Arvutada tema lahustuvus grammides ühes liitris lahuses.
178. A. Arvutada elavhõbe(I)sulfiidi lahustuvuskorrutis, kui tema küllastatud lahuse kontsentratsioon 18°C juures on $5,5 \cdot 10^{-14}\%$.
- B. Tallium(III)hüdroksiidi lahustuvuskorrutis on $6,3 \cdot 10^{-46}$. Arvutada tema lahustuvus grammides ühes liitris lahuses.
179. A. Arvutada vismutsulfiidi lahustuvuskorrutis, kui tema küllastatud lahuse kontsentratsioon 18°C juures on $8,7 \cdot 10^{-13}\%$.
- B. Kaltsiumfluoriidi lahustuvuskorrutis on $4 \cdot 10^{-11}$. Arvutada tema lahustuvus grammides ühes liitris lahuses.
180. A. Arvutada raud(II)sulfiidi lahustuvuskorrutis, kui tema küllastatud lahuse kontsentratsioon 25°C juures on $5,3 \cdot 10^{-8}\%$.
- B. Hõbearsenaadi lahustuvuskorrutis on $1 \cdot 10^{-22}$. Arvutada tema lahustuvus grammides ühes liitris lahuses.
181. Kui suur on kaltsiumoksalaadi lahustuvus 0,05 n ammoniumoksalaadi lahuses? Mitu korda on see lahustuvus väiksem lahustuvusest puhtas vees? $L_{\text{Ca}(\text{COO})_2} = 2 \cdot 10^{-9}$.
182. Segati võrdsed mahud 0,001 n strontsiumkloriidi ja kaaliumsulfaadi lahust. Kas tekib seejuures sadet? $L_{\text{SrSO}_4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$.
183. Arvutada, kas ja kui palju tekib baariumsulfaadi sadet 25°C juures, kui 100 ml küllastatud kaltsiumsulfaadi lahusele lisati 100 ml 0,01 n baariumkloriidi lahust.
- $L_{\text{CaSO}_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$; $L_{\text{BaSO}_4} = 1,08 \cdot 10^{-10}$ (25°C).
184. 100 ml 0,2 m magneesiumsulfaadi lahusele lisati 100 ml 0,1 m ammoniumhüdroksiidi. Kas tekib sadet?

Palju tuleb lisada tahket ammooniumkloriidi, et sade lahustuks?

$$L_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 5,0 \cdot 10^{-12} \quad \text{ja} \quad K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

185. 100 ml lahusele, mis sisaldab 20 mg hõbeioone ja 20 mg plii-ioone, lisati tilgakaupa hästi loksutades kaaliumkromaadid lahust. Milline sade - kas plii-kromaat või hõbekromaat - tekib esmalt? Kas on võimalik üht nendest selektiivselt antud lahusest kromaadina kvantitatiivselt välja sadestada?

$$L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 4,05 \cdot 10^{-12}; \quad L_{\text{PbCrO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$$

186. Arvutada hõbeioonide kontsentratsioon hõbekloriidi küllastatud lahuses, milles kloriidioonide liig (peale hõbekloriidi lahustuvusest tingitud kloriidioonide) on $5 \cdot 10^{-4}$ g-iooni/l. $L_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$.

187. 100 ml küllastatud strontiumsulfaadi lahusele lisati 100 ml 0,001 n baariumkloriidi lahust. Millise mahuni tuleb saadud lahust veega lahjendada, et baariumsulfaadi sade parajasti lahustuks?

$$L_{\text{SrSO}_4} = 2,8 \cdot 10^{-7}; \quad L_{\text{BaSO}_4} = 1,08 \cdot 10^{-10}$$

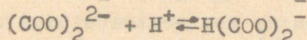
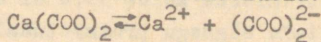
188. Arvutada baariumkarbonaadi lahustuvus 100 ml äädikhappes, kui lõpplahuses äädikhape kontsentratsioon on 0,1 m.

$$L_{\text{BaCO}_3} = 8 \cdot 10^{-9}; \quad K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,3 \cdot 10^{-7}; \quad K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

189. Arvutada kaltsiumoksalaadi lahustuvus lahuses, mille pH = 3. $L_{\text{Ca}(\text{OOC})_2} = 2 \cdot 10^{-9}; \quad K_{\text{H}_2(\text{COOH})_2} = 6,4 \cdot 10^{-5}$

Lahendusel arvestame tasakaalusid:



190. Lahusele, mis sisaldas 0,1 g Ca^{2+} -ioone lisati 20 ml 0,5 n oblikhapet. Kui palju kontsentreeritud soolhapet ($e = 1,19$) tuleb lisada sademe lahustamiseks, kui lahuse üldmaht lõpul on 100 ml?

$$L_{\text{Ca}(\text{OOC})_2} = 2 \cdot 10^{-9}; \quad \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [(\text{COO})_2^{2-}]}{[(\text{COOH})_2]} = 3,8 \cdot 10^{-6}$$

191. Naatriumi ja kaaliumi sisalduse määramiseks mineraalis saadi naatrium- ja kaaliumkloriidi kaalutiseks 66,5 mg. Pärast käsitlemist väävelhappega saadi naatrium- ja kaaliumsulfaadi kaalutiseks 78,4 mg. Arvutada naatrium- ja kaaliumoksiidi protsentuaalne sisaldus mineraalis, kui mineraali kaalutis oli 0,5842 g.
192. 0,5642 g naatriumkloriidi ja kaaliumbromiidi segu lahustati vees, käsitleti väävelhappega ja aurutati kuivaks. Tekkinud sulfaatide kaaluks saadi 0,5761 g. Arvutada naatriumkloriidi ja kaaliumbromiidi protsentuaalne sisaldus segus.
193. Tsiingi ja kaadmiumi määramiseks metallis lahustati 0,8432 g metalli happes. Vastava käsitlemise järel saadi lahus, mis sisaldas ainult tsink- ja kaadmiumioone. Saadud lahust käsitleti väävelhappega ja aurutati kuivaks. Sulfaatide kaalutiseks saadi 0,4457 g. Saadud kuivjääk lahustati vees, lisati ammooniumvesinikfosfaati, tekkinud sade filtriti ja kuumutati. Tsink- ja kaadmiumdifosfaadi kaal oli 0,4223 g. Arvutada tsiingi ja kaadmiumi protsentuaalne sisaldus metallis.
194. 1,250 g kaaliumbromiidi ja kaaliumjodiidi segu lahustati vees ja lisati liias hõbenitraadi lahust. Tekkinud hõbebromiidi ja hõbejodiidi sade kaalus 1,8192 g. Sadet kuumutati vesiniku voolus ning saadi 0,8865 g metallilist hõbedat. Arvutada algsegu protsentuaalne koostis.
195. 0,5652 g kaaliumkloriidi ja kaaliumbromiidi segu lahustati vees, valati 100,0 ml mõõtekolbi ja täideti kriipsuni. 50,0 ml lahuse tiitrimiseks kulus 33,4 ml 0,1 n hõbenitraadi lahust. Arvutada algsegu protsentuaalne koosseis.
196. Plii- ja baariumioonide kontsentratsiooni määramiseks pipeteeriti 50,0 ml lahust ja lisati lahjendatud väävelhappet. Tekkinud sade filtriti ja sadet töödeldi pliiisulfaadi lahustamiseks ammooniumatsetaadiga. Järelejäädud baariumsulfaadi sade kaalus 0,2334 g. Pipeteeriti 25,0 ml lahust ja kaaliumdikromaadi lahuse abil sadestati plii-

- ja baariumioonid vastavate kromaatidena. Tekkinud sade filtriti, lahustati soolhappes ja pärast kaaliumjodiidi lissmist tiitriti eraldunud jood 0,2 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 30,0 ml. Arvutada plii- ja baariumioonide kontsentratsioon g-ioonides ühes liitris lahuses.
197. 2,4000 g mineraali analüüsil leiti naatriumkloriidi, kaaliumkloriidi ja liitiumkloriidi kaalutiseks 0,7200 g. Kloriidid lahustati vees ja lahjendati 250,0 ml-ni. Lahjendatud lahusest pipeteeriti 100,0 ml ja kaaliumioonid sades-tati kaaliumperkloraadina, mille kaalutiseks leiti 0,1807 g. Lahjendatud lahusest pipeteeriti 50,0 ml ja lahust tiitriti 0,1 n hõbenitraadi lahusega, mida kulus 26,2 ml. Arvutata naatrium-, kaalium- ja liitiumoksiidi protsentuaalne sisaldus mineraalis.
198. 0,4803 g mineraali analüüsil leiti naatrium- ja kaaliumsulfaadi kaalutiseks 0,2563 g. Sulfaadid lahustati vees ja sulfaatioonid sadestati baariumkloriidi lahuse abil. Tekkinud sade kaalus 0,3814 g. Arvutada naatrium- ja kaaliumoksiidi protsentuaalne sisaldus mineraalis.
199. Hõbekloriidi ja -bromiidi segu sisaldab 71,26 % hõbedat. Arvutada hõbekloriidi ja -bromiidi protsentuaalne sisaldus segus.
200. 0,1954 g silikaatmineraalis leiti naatrium- ja kaaliumkloriidi kaalutiseks 0,0586 g. Kloriidid lahustati vees ja kloriidioonid sadestati hõbenitraadi lahusega. Tekkinud sade kaalus 0,1368 g. Arvutada naatrium- ja kaaliumoksiidi protsentuaalne sisaldus silikaatmineraalis.

S I S U K O R D

	Lk.
SAATEKS.....	3
ÜLDISI METOODILISI JUHENDEID	4
ANALÜÜTILISE KEEMIA PROGRAMM KÕRGEIMATE ÕPPEASUTUSTE	
KEEMILISE TEHNOLOOGIS ERIALADELE	22
MAHTANALÜÜS.....	22
Sissejuhatus	22
Neutraliseerimis-(kesendus-) meetodid	26
Sadestus- ja kompleksmeetodid	68
Argentomeetria	82
Merkurimeetria	87
Merkuromeetria	89
Kompleksomeetria	90
Hapendus-taandusmeetodid	96
Jodomeetria	107
Permanganomeetria	116
Ioonvahetus-kromatograafia kasutamisest mahtana-	
lүүsis	127
ÜLESANDED	133

Trükkimisele antud 17.VIII 66. Paber 60x84, 1/16
Trükipg. 10. Tingpg. 9,3. Tiraaž 1000
TPI rotaprint, 1966. Tell.325
Hind 30 kop.

Hind 30 kop.

A-27971

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00175438 3