

V-41154

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

H. KUUS

**VALITUD TÖID  
ANALÜÜTILISE KEEMIA PRAKTIKUMIS**

TARTU 1968

V-41154  
TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

Analüütilise keemia kateeder

H. KUUS

VALITUD TÖID  
ANALÜÜTILISE KEEMIA PRAKTIKUMIS

TARTU 1968

I. Kuus  
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ В ПРАКТИКЕ  
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
На эстонском языке

Тартуский государственный университет  
ЭССР, г. Тарту, ул. Вяиксоя, 18

---

Vastutav toimetaja L. Allsalu  
Korrektor M. Reisma

=====

TRÜ rotaprint 1968. Paljundamisele antud 2. XII 1968.  
Trüki-poognaid 2,25. Tingtrüki-poognaid 2,19. Arvestus-  
poognaid 1,98. Trükiarv 500. Paber 30 x 42. 1/4.

MB 09556. Tell. nr. 736.

Hind 7 kop.

## S a a t e k s

Viimastel aastakümnetel toimunud analüütilise keemia kiire areng on kaasa toonud paljude uute analüüsimeetodite ja -võtete ulatusliku tungimise praktikasse (kompleksonomeetria, ioonvahetus, sadestamine "tekkiva reaktiivi" meetodil jt.). Seetõttu on vajalik, et iga kõrgema haridusega keemik tunneks selliste uute meetodite teoreetilisi aluseid ja omandaks vajalikke kogemusi nende praktiliseks kasutamiseks.

Kahjuks ei ole aga need uued suure praktilise tähtsusega analüüsimeetodid ja -võtted leidnud veel küllaldaselt määral käsitlemist praegu üldkasutatavates analüütilise keemia õpikutes. Ebapiisavas ulatuses on õpikutes käsitletud ka konkreetsete objektide analüüsil vajalikke eeloperatsioone, millest eriti olulisel kohal on proovide lahustamine.

Käesoleva õppevahendi koostamisel seati eesmärgiks täita mõningal määral ülalnimetatud lünki olemasolevates õpikutes ja kergendada üliõpilastel vastavate ainelõikude õppimist.

**NIKLI SADESTAMINE JA KAALANALÜÜTILINE MÄÄRAMINE**  
**DIMETÜÜLGLÜOKSIIMI ABIL**

I. Dimetüülglüoksiimi kui analüütilise reaktiivi omadused

Dimetüülglüoksiimi  $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-CH}_3$  soovitas esmakordselt  
HON NOH

nikli määramiseks kasutada L.A. Tšugajev 1905. aastal. Ka tänapäeval on see reaktiiv jäänud parimaks nikli sadestamisel kasutatavatest reaktiividest (vt. А.П. Крешков "ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ", 1965, том 2, стр. 305), kuna ta on praktiliselt spetsiifilise toimega. Dimetüülglüoksiimi toimel sadenevad peale nikli veel ainult Pd, Pt ja Au (kaks viimast taanduvad reaktiivi toimel elementse seisundini).

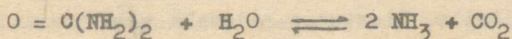
Dimetüülglüoksiimi sadestav toime niklile on tingitud raskesti lahustuva sisekompleksühendi tekkimisest neutraalses või nõrgalt leeliselises keskkonnas. Seejuures liitub ühe nikliiooniga kaks reaktiivi molekuli. Kompleksühendi suure molekulkaalu tõttu on kaalanalüütilise ümberarvutusfaktori väärtus madal ( $F=0,2052$ ) ja sadestada on võimalik väikesi niklikoguseid. Oluliseks eeliseks on ka sademe väga väike lahustuvus vees.

Peale nikli moodustavad kompleksühendeid dimetüülglüoksiimiga veel Cu-, Mn-, Zn- ja Cd-ioonid, kuid need kompleksühendid on vees lahustuvad ja ei sadene. Kuna kompleksühend nikliga tekib neutraalses või nõrgalt leeliselises keskkonnas, siis nendes tingimustes sadenevad hüdroksiididena ning segavad nikli määramist Fe(III), Al, Ti(IV), Cr(III), Sb(III), Bi(III). Nende elementide sadenemise ärahoidmiseks lisatakse lahusele enne neutraliseerimist viinhapet, mis seob nimetatud metallid lahustuvasse kompleksühendisse.

Kui nikli sadestamiseks neutraalsele või nõrgalt leeliselisele lahusele lisada dimetüülglüoksiimi lahust, siis on tekkinud kompleksühendi sade väga mahukas ning peen-kristalne. Sellise sademe järgnev töötlemine on raske, kuna sademe osakesed tungivad läbi filtri pooride ja sademe suure mahu tõttu saab sadestada ainult väikesi niklikoguseid. Ka sadeneb koos kompleksühendiga vees vähelahustuv ülemulgas olev reaktiiv, mille eemaldamine pesemise teel on raske.

Seetõttu on soovitatav nikkeldimetüülglükosiimaadi aeglane sadestamine happelise lahuse pH aeglase ja pideva tõstmise teel. Aeglasel sadestumisel kujunevad välja suured kompleksühendi kristallid, mille filtrimine on lihtne ja mis võtavad filtril vähe ruumi.

Lahuse aeglane ja pidev pH väärtuse tõstmine on soovitatav karbamiidi hüdroolüüsi teel kuumades vesilahustes. Karbamiidi hüdroolüüsil tekib  $\text{NH}_3$  ja  $\text{CO}_2$ :



Ammoniaak reageerib lahuses oleva mineraalhappega, vähendades selle kontsentratsiooni.

Kuna karbamiidi hüdroolüüs toimub aeglaselt ja kogu lahuse ulatuses, siis tagab see ka lahuse pH väärtuse aeglase ja ühtlase tõusu.

**T ö ö m e t o o d i k a .** Niklit sisaldav nõrgalt happeline või neutraalne lahus lahjendatakse 300-ml-ses keeduklaasis veega ruumalani 120-150 ml. Seejärel lisatakse lahusele 1 %-list dimetüülglüoksiimi lahust etanoolis (ligikaudu 1,5-kordses ülemulgas) ja segatakse. Saadud lahus koos helepunase mahuka sademega asetatakse asbestvõrgule ja kuumutatakse peaaegu keemiseni. Kuumale lahusele lisatakse tilkhaaval ja pidevalt segades 2 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kuni peaaegu kogu sade on lahustunud. Väävelhappe lisamine lõpetatakse, kui lahuse pinnale on jäänud veel ainult õhuke punane kompleksühendi kristallikeste kelme.

Sademe lahustamise lõpus tuleb väävelhappe lahust lisada aeglaselt, et vältida väävelhappe lisamist ülehulgas. Kui aga see siiski juhtus ja sade lahustus täielikult, tuleb lahusele lisada mõni tilk 2 n  $\text{NH}_4\text{OH}$  (kuni roosa hägu püsimajäämiseni).

Seejärel lisatakse lahusele 10 ml 25 %-list karbamiidilahust ning kuumutatakse, kuni lahuse pH väärtus tõuseb 5,5-6,0-ni. (Kontroll indikaatorpaberi abil!) Alates karbamiidilahuse lisamise momendist kulub nõutava pH väärtuse saavutamiseks umbes 1 tund kui lahuse temperatuur hoida keemistemperatuuri lähedal.

Pärast nõutava pH väärtuse saavutamist kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades lahusele 1 tilk 2 n  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Sadestumine on täielik, kui  $\text{NH}_4\text{OH}$ -tilga kukkumiskoha juures ei teki sadet. Seejärel kallatakse tellispunase tiheda sademe peal olev lahus pertsjonidena varem ettevalmistatud klaasfiltertiiglile nr. 3 ja lastakse sellest läbi voolata (filtreerumist kiirendatakse vaakuumi abil), püüdes võimalust mööda kogu sademe jätta keeduklaasi. Kui kogu lahus on kallatud filtrile, lisatakse sademele 10 ml kuuma destilleeritud vett, loksutatakse sade sellega segi, lastakse uuesti settida ja pesuvesi kallatakse filtrile. Sademe pesemist dekanteerimise teel korratakse veel kord ja kolmanda pesuvee pertsjoniga alustatakse sademe ülekandmist filtrile. Keeduklaasi seinte külge jäänud sademeosakesed vabastatakse klaaspulga otsa asetatud kummiseibikese abil. Sademe filtrile kandmise järel pestakse sadet kuuma veega, kuni filtraat ei anna enam  $\text{NiSO}_4$  lahusega sadet. Seejärel asetatakse sade koos filtertiigluga kuivatuskappi ja kuumutatakse temperatuuril 120-125° C konstantse kaaluni. Sademe kaalu põhjal arvutatakse niklisisaldus lahuses.

## RAUA KAALANALÜÜTILINE MÄÄRAMINE

Raua kaalanalüütilisel määramisel kasutatakse kõige sagedamini raua sadestamist raud(III)hüdroksiidina  $\text{NH}_4\text{OH}$  toimel. Pärast lahusest eraldamist viiakse  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  kuumutamisele üle raud(III)oksiidiks  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ja kaalutakse sellisel kujul. Raud(III)hüdroksiidi äärmiselt väikese lahustuvuse tõttu võimaldab see meetod määrata ka suhteliselt väikesi rauakoguseid suure täpsusega.

Kuid samal ajal on meetodil olulisi puudusi:

1. Raud(III)hüdroksiid on amorfne ja väga mahukas ning suurepinnaline. Sademe suure pinna tõttu avalduvad äärmiselt tugevalt adsorptsiooninähtused, mis tingivad lahuses leiduvate lisandite ulatusliku kaasasadenemise koos raud(III)hüdroksiidiga. Seetõttu tuleb täpsete tulemuste saamiseks  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  pärast eraldamist tavaliselt happes uuesti lahustada ja teistkordselt sadestada, kuid sageli ei anna ka see võtte tulemusi.

2. Oma sültja konsistentsi tõttu ummistab  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  rutu filterpaberi poorid. Seetõttu on sademe filtrimine ja pesemine väga aeganõudev, eriti suurema  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -koguse puhul. Samal põhjusel ei tungi pesuvedelik ka oluliselt sademe osakeste vahele ja sademe pesemine jääb ebatäielikuks.

3. Raud(III)hüdroksiidil on kalduvus moodustada kolloidlahuseid nii sadestamise käigus kui ka sademe pesemisel.

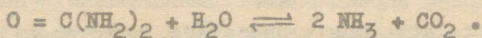
Ülal kirjeldatud asjaolude tõttu saab raua määrata tavalisel sadestamisel  $\text{NH}_4\text{OH}$  abil raud(III)hüdroksiidina ainult pärast kõigi teiste komponentide eraldamist rauast ja määramine annab häid tulemusi ainult väikeste rauakoguste puhul.

Kui aga raud sadestada mitte hüdroksiidina, vaid raskesti lahustuva aluselise soolana ja sadestamine läbi viia väga aeglaselt lahuse pH väärtuse ühtlase ja pideva tõstmis-

se teel, siis on saadud sade väiksemahuline ning tihe ja järelkult ka väikese pinnaga. Sellisel juhul väheneb järevalt lisandite kaasasadenemine ja saadud sade on puhas. Kui lahuse pH väärtust tõsta väga aeglaselt ja ühtlaselt kogu lahuse ulatuses, siis on võimalik raua sadestamine ka selliste metallide juuresolekul, mis sadenevad hüdroksiidide või aluseliste sooladena kõrgema pH väärtuse juures. Nii on sellisel teel võimalik rauda eraldada Cu, Ni, Co, Ca, Mg ja Zn jt. metalloonidest, mis tavalisel sadestamisel  $\text{NH}_4\text{OH}$  abil ei õnnestu. Saadud aluselise rauasoola sade on hästi filtri-  
tav ja pestav.

Lahuses peavad puuduma sellised ühendid, mis moodustavad raud(III)ioonidega kompleksühendeid ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , tartraatioonid, tsitraatioonid, fluoriidioonid) või mis sadestavad teisi lahuses leiduvaid metalle.

Lahuse pH väärtuse aeglane ja kogu lahuse ulatuses ühtlane tõus saavutatakse karbamiidi aeglase hüdrolüüsiga kuumas vesilahuses. Hüdrolüüs toimub võrrandi järgi:



Hüdrolüüsiproduktina tekkiv ammoniaak seob vesinikioone ja kutsub esile lahuse pH väärtuse tõusu.

Sellist sadestamismeetodit, kus sadestav reaktiiv tekitab otse analüüsitava lahuses ja kus selle reaktiivi kontsentratsioon tõuseb ühtlaselt ja reguleeritava kiirusega kogu lahuse ulatuses, nimetatakse sadestamiseks "tekkivate reaktiivide meetodil" ja ka "sadestamiseks homogeensetest lahustest".

**T ö ö m e t o o d i k a .** Analüüsitav lahus, mis sisaldab mitte üle 0,1 g rauda, viiakse üle 200-milliliitrisse kuumuskindlasse keeduklaasi. Lahusele lisatakse 1 ml kontsentreeritud  $\text{HCl}$  ja lahjendatakse destilleeritud veega umbes 150 milliliitriini. Seejärel lisatakse 0,1 ml sipelghapet ja lahus kuumutatakse peasegu keemiseni. Nüüd lisatakse lahusele 10 ml 25 %-list karbamiidilahust ja

edasi tilkhaaval 2 n  $\text{NH}_4\text{OH}$  lahust, kuni tekib nõrk püsiv hägu. Pärast reaktiivide lisamist jätkatakse lahuse kuumutamist, kuni lahuse pH on tõusnud viieni. Siis alustatakse kohe sademe eraldamist lahusest. Algul lastakse raud(III) aluselise formiaadi  $\text{HCOOFe}(\text{OH})_2$  sademel asuv lahus voolata läbi keskmise tihedusega tuhavaba filtri, püüdes võimalust mööda kogu sadet jätta keeduklaasi. Kui kogu sademe peal asuv lahus on filtrile kallatud, lisatakse keeduklaasi 10 ml kuuma destilleeritud vett ja loksutatakse. Pärast settimist kallatakse sademe kohal olev vedelik filtrile. Pesemist dekanteerimise teel korratakse veel 2 korda. Seejärel kantakse sade filtrile ja jätkatakse sademe pesemist filtril, kuni filtraat ei anna enam hägu  $\text{AgNO}_3$  lahuse ühe tilga lisamisel. Kui sadet ei pesta puhtaks kloriidioonidest, võib järgneval sademe kuumutamisel esineda raua kadu kõrgel temperatuuril lenduva  $\text{FeCl}_3$  näol.

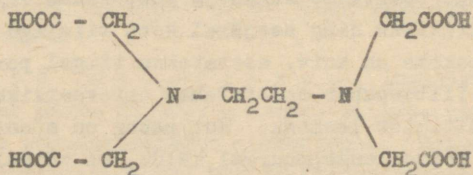
Mõnikord moodustub sadestamise käigus keeduklaasi seintele tihe  $\text{HCOOFe}(\text{OH})_2$  kile, mida klaaspulga abil ei saa eemaldada. Sellisel korral loputatakse keeduklaas koos seintel asuva killega pärast lahtise sademe ülekandmist filtrile puhtaks ja kile lahustatakse mõne ml 2 n  $\text{HCl}$  abil. Pärast kile lahustumist lisatakse saadud lahusele 2 n  $\text{NH}_4\text{OH}$  lahust nõrga ammoniaagilõhna püsijäämiseni. Sadestunud  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  kantakse samale filtrile, kus asub ülejäänud sade. Sadet pestakse kuuma destilleeritud veega kuni kloriidioonide täieliku eemaldumiseni. Filterpaber koos pestud sademega pakitakse kokku ja asetatakse varem ettevalmistatud tiiglisse ning seejärel koos tiigliga kuivatuskappi. Kui pakike on kuiv, asetatakse tiigel portselankolmnurgale ja filterpaber söestatakse ettevaatlikult, vältides paberi süttimist leegiga. Kui paber on söestunud, asetatakse tiigel portselankolmnurgal kaldu, et võimaldada paremat õhu juurdepääsu, ja kuumutatakse gaasipõleti abil kuni söe kadumiseni. Kuna filterpaberi söestumise ja raud(III) aluselise formiaadi lagunemise ajal toimub

raud(III) osaline taandumine, siis lisatakse pärast tiigli jahtumist tiiglisse mõni tilk kontsentreeritud  $\text{HNO}_3$  ja kuumutatakse tõmbekapi all uuesti kuivaks. Seejärel paigutatakse tiigel sademega muhvelahju ja kuumutatakse temperatuuril  $1000^\circ \text{C}$  konstantse kaaluni.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -koguse järgi arvutatakse rauasisaldus või -kogus analüüsitavas lahuses.

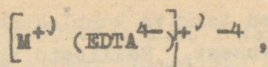
### KOMPLEKSONOMEETRIA

Kompleksonomeetria (trilonomeetria) kuulub mahtanalüüsi kompleksimoodustamismeetodi alameetodite hulka ja on üks tänapäeva kõige olulisemaid mahtanalüüsi meetodeid.

Meetod on rajatud sellele, et etüleendiamiintetra-äädikhape (edaspidi EDTA)

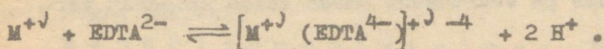


on võimeline moodustama väga püsivaid, vees hästi lahustu-  
vaid ja enamikus värvusetuid sisekompleksühendeid koostisega



kus  $j$  on metalliooni valents ja  $M$  - metallioon. Värviliised on ainult selliste metallide kompleksühendid, mille ioonidel on vesilahustes ka vabal kujul värvus. Kompleksühendeid moodustavad EDTA-ga kõik metallioonid, v.a. Na, K, Rb, Cs ja väärismetallid, EDTA kompleksühendid  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$  ja  $Tl^{4+}$  -ga on aga väga ebapüsivad. Kõiki ülejäänud metallioone on aga võimalik EDTA abil otseselt määrata.

EDTA on neljaaluseline hape ja ta on vees piiratud lahustuvusega. EDTA leelismetallide soolade lahustuvus on aga märgatavalt suurem. Seetõttu kasutatakse analüütilisteks vajadusteks EDTA dinaatriumsoola, mis on tuntud triviaalnimetuste "kompleksoon III" ja "triloon B" all. Reaktsiooni metallioonide ja triloon B vahel saab kirjeldada järgmise üldise võrrandi kaudu:



Sellest on näha, et reaktsiooni täielikkus oleneb lahuse pH väärtusest ja suureneb pH tõusuga. Kõrge happesektsentratsiooni puhul lahuses on reaktsiooni tasakaal nihutatud vasakule.

Kompleksonomeetria kasutatakse peamiselt metallioonide mahtanalüütilisel määramisel, kuid kaudsete võtete abil on võimalik määrata ka paljusid anioone, nagu  $SO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $S^{2-}$  jne. Samuti on kaudsete võtete abil võimalik määrata metallioone, mis EDTA-ga ei reageeri või mis moodustavad ebapüsivaid kompleksühendeid.

#### K a s u t a t a v a d i n d i k a a t o r i d

Kompleksonomeetria on meetod põhiliselt metallioonide määramiseks. Seega saab ekvivalenttäpi kindlaksmääramiseks kasutada ainult selliseid ühendeid, mis muudavad oma värvust seoses metallioonide kontsentratsiooni muutumisega lahuses. Selliste omadustega on värvained, millel on ligandi (kompleksimoodustaja) omadused. Kui ligand-värvaine reageerib

metallooniga, siis on tekking kompleksühendi värvus erinev vaba ligandi värvusest. Selliseid indikaatoreid nimetatakse metallookroomseteks indikaatoriteks. Seejuures peab metallooni ja indikaatori kompleksühend olema väiksema püsivusega kui selle metallooni kompleksühend EDTA-ga. Vastasel korral ei suuda EDTA indikaatorit tema kompleksühendist ekvivalenttapi juures välja tõrjuda ja indikaatori värvimuutust ei toimu või see toimub alles pärast ekvivalenttapi ületamist.

Kuna rõhuv enamik metallookroomsetest indikaatoritest muudab oma värvust ka seoses vesinikioonide kontsentratsiooniga muutusega lahuses, siis tuleb lahuse pH fikseerimiseks kasutada puhversegusid. Enam kasutatavad indikaatorid on järgmised:

**Eriokroom must T** (ka ET-OO, erio T ja solokroom must T) on kolmealuseline hape ja võib seega olenevalt lahuse pH väärtusest omada kolme erinevat värvust:

helepunane	$\rightleftharpoons$	sinine	$\rightleftharpoons$	oranž
pH < 6		6 < pH < 12		pH > 12

Metalloonidega moodustab ta helepunaseid kompleksühendeid pH vahemikus 8-10. Vaba indikaator on sellises keskkonnas sinise värvusega. Ta leiab ulatuslikku kasutamist vee kareduse Ca, Mg, Zn, Cd ja Mn määramisel. Tagasiitiitrimismeetodil saab määrata veel ka Hg, Pb, In, Ga.

Indikaator on vesilahustes ebapüsiv. Seetõttu kasutatakse teda tahkel kujul segatuna NaCl-ga (suhtes 1:200). Sellist segu puistatakse mikrospaatliga tiitrimise eel tiitritavasse lahusesse, kuni värvuse intensiivsus on küllaldane. Indikaatori eriookroom must T olulisemaks puuduseks on asjaolu, et sellised väga levinud elemendid nagu Cu, Fe, Al, Ni ja Co moodustavad temaga palju püsivamaid komplekse kui EDTA-ga. Nende metalloonide juuresolekul kas või tühises kontsentratsiooniga muutub indikaator kasutuskõlbmatuks, kuna ekvivalenttapis ei toimu värvimuutust.

Indikaatorige erikroom must T sarnaste omadustega on ka happeline kroosnimust (happeline kroomtumesinine) ja seda kasutatakse samadel juhtudel ning samades tingimustes.

**K s ü l e n o o l o r a n ž** moodustab nõrgalt happelistes lahustes helepunase värvusega kompleksühendeid paljude metallidega ( $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Br^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Th$ ,  $VO_2^{2+}$ ,  $Fl^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  jne.). Vaba indikaator on nendes tingimustes helekollase värvusega. Indikaator on vesilahuses suhteliselt püsiv. Ta leiab ulatuslikku kasutamist Bi, Pb, Zn, Cd jt. metallide määramisel.

**M u r e k s i i d** moodustab ammoniakaalses lahuses (pH 10) Cu-, Ni- ja Co-ioonidega kollased kompleksühendid, Ga-ioonidega aga NaOH lahuses oranžpunase kompleksi. Vaba indikaator on leeliselises keskkonnas tumesinine. Seda kasutatakse sageli Cu, Ni, Co ja Ca määramisel. Indikaator ei ole vesilahustes püsiv. Seetõttu kasutatakse teda tahkelt segus NaCl-ga.

**M e t ü ü l t ü m o o l s i n i n e**. Moodustab metallioonidega värvilisi kompleksühendeid nii happelises kui ka leeliselises keskkonnas. Happelistes lahustes kasutatakse teda Bi, Zn, Cd ja Pb määramisel (värvimuutus sinisest kollaseks), leeliselistes lahustes Mn, Zn, Cd, Mg, Ca, Sr, Ba määramiseks (värvimuutus sinisest halliks).

**F l u o r e k s o o n** (ehk fluorestsein-kompleksoon või kaltsein). Kuulub fluorestsentsindikaatorite hulka. Tema kasutamine põhineb sellel, et ta moodustab leelismuldmetallidega tugevalt leeliselises keskkonnas fluorestseeruvaid kompleksühendeid. Vaba indikaator leeliselises keskkonnas ei fluorestseeru. Sellele on rajatud fluoreksooni kasutamine kaltsiumi kompleksonomeetrilisel määramisel. Magneesium, mis tugevalt leeliselises keskkonnas sadeneb hüdroksiidina, ei takista kaltsiumi määramist.

Nõrgalt happelises keskkonnas fluorestseerub vaba indikaator. Tema kompleksühendid vase ja mangaaniga aga ei fluorestseeru. Seetõttu kasutatakse fluoreksooni ka vase ja mangaani kompleksonomeetrilisel määramisel. Sellisel juhul lõpetatakse tiitrimine lahuse fluorestsentsi ilmnemise

momendil. Kuna võrreldes teiste indikaatoritega on lahuses ekvivalenttäpi määramiseks vajalik fluoreksooni minimaalne kontsentratsioon väga väike, võimaldab see indikaator määrata ka suhteliselt väikseid metallikontsentratsioone hea täpsusega.

## T i i t r i m i s v ö t t e d k o m p l e k s o n o - m e e t r i a s

Olenevalt määratava elemendi või iooni omadustest ning indikaatorite omadustest võib kompleksnometrias kasutada mitmesuguseid erinevaid määramisvõtteid.

1. O t s e n e t i i t r i m i n e . Otsene tiitrimine on võimalik sellisel juhul, kui määratava metalliooni jaoks on olemas sobiv indikaator, mis seoses määratavate metallioonide kontsentratsiooni järsu langusega muudab ekvivalenttäpis oma värvust. Teiseks tingimuseks on metalliooni ja triloon B vahelise reaktsiooni küllaldane kiirus.

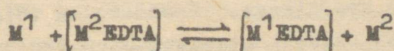
Enne tiitrimist viiakse tiitritava lahuse pH väärtus vajaliku tasemeni happe või aluse lisamise teel.

Kuna metalliooni ja triloon B vahelise reaktsiooni tulemusena vabanevad vesinikioonid, siis lisatakse lahuse pH hoidmiseks vajalikes piirides veel enne tiitrimist puhversegu.

Juhul kui määramine toimub leeliselises keskkonnas, lisatakse metalli hüdroksiidi sadenemise vältimiseks enne pH reguleerimist veel mingisugust ligandit (kompleksimoodustajat), mis seob metallioonid kompleksühendisse. Seda nimetatakse abiligandiks. Abiligandi ja määratava metalli kompleksühend aga peab olema tunduvalt väiksema püsivusega kui EDTA kompleks määratava metalliioonidega. Vastasel korral maskeerib abiligand määratavad ioonid triloon B toime eest. Abiligandina kasutatakse viin- ja sidrunhapet ning nende leelismetalli sooli, samuti ammoniaki ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  määramisel). Viimasel juhul on abiligand juba tavaliselt puhversegu koostises (ammoniaakpuhver) ja seda eraldi lisada ei ole vaja. Kui tiitritavale lahusele on lisatud abiligand ja pH väärtus on fikseeritud, lisatakse indikaator ja tiitritakse indikaatori värvimuutuseni.

2. Tagasitiitrimist kasutatakse juhtudel, kui määratava metalliooni jaoks puudub sobiv indikaator või kui reaktsioon triloon B ja metallioonide vahel toimub aeglaselt. Sellisel juhul lisatakse tiitritavale lahusele täpselt mõõdetud hulk kindla kontsentratsiooniga triloon B lahust ülehulgas. Juhul kui reaktsioon määratava metalli ionide ja triloon B vahel on aeglane, siis kuumutatakse lahus pärast triloon B lisamist keemiseni. Seejärel reguleeritakse pH väärtus vajaliku tasemeni, lisatakse puhverlahus ning tiitritakse indikaator ja triloon B ülehulk tagasi kindla kontsentratsiooniga metallisoolalahuse abil. Indikaator valitakse tagasitiitrimiseks kasutatava soola katiooni järgi. Tagasitiitrimiseks kasutatava soola katioonid peavad triloon B-ga moodustama vähem püsiva kompleksühendi kui määratava metalli ionid. Tagasitiitrimiseks kasutatakse  $ZnSO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$  jt. sooli.

3. Asendustiitrimine leiab kasutamist eelmisega analoogilistel juhtudel. Võtte põhineb määratava metalli ionide ja ülehulgas lisatud mingi teise metalli EDTA kompleksi vahelisel asendusreaktsioonil:



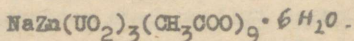
Reaktsioon läheb lõpuni, kui määratava metalli ionid moodustavad triloon B-ga püsivama kompleksi kui väljatõrjutava metalli ionid.

Reaktsiooni tasakaalu saab nihutada paremale ka sellisel teel, et lahusesse lisatakse abiligandit, mis seob väljatõrjutud ionid kompleksühendisse, ei reageeri aga määratava metalli ionidega.

Pärast asendusreaktsiooni lõppemist reguleeritakse lahuse pH, lisatakse indikaator ja otsesel tiitrimisel triloon B lahusega määratakse kindlaks väljatõrjutud ionide kogus.

4. Kaudne määramine. Kaudset määramist kasutatakse juhtudel, kui määratavad ionid ei reagee-

ri triloon B-ga. Kaudsel teel määratakse peamiselt anioone, aga ka leelismetalle. Meetodi olemus seisneb selles, et määratavad ioonid sadestatakse mingi kindla koostisega vähe-lahustuva ühendina. Pärast sademe eraldamist ja pesemist sade lahustatakse ning saadud lahuses määratakse tiitrimisel triloon B lahusega sademe koostises olnud mingi teine kom-ponent, mis määratavate ionidega on stöhhiomeetrilistes su-hetes. Näiteks sulfaatioonide määramisel sadestatakse need  $\text{BaSO}_4$ -na. Miljem lahustatakse sade leeliselises keskkonnas triloon B ülehulga juuresolekul. Seejuures  $\text{Ba}^{2+}$  ioonid reageerivad triloon B-ga. Triloon B ülehulk tiitritakse ta-gaäi mingi metallisoola lahusega.  $\text{Na}^+$  määramisel sadesta-takse  $\text{Na}^+$  tsinkuranüülatsetaadina



Seejärel sade lahustatakse ja lahuses määratakse Zn.

#### T r i l o o n B t ö ö l a h u s e v a l m i s t a m i n e

Müügilolev triloon B on suhteliselt kõrge puh-tusastmega ja püsiva koostisega. Seetõttu on võimalik val-mistada täpselt teada oleva kontsentratsiooniga triloon B lahuseid kindla kaalutise tahke triloon B lahustamise teel. Triloon B suure pinna tõttu sisaldab ta aga märgatavas kogu-ses adsorbeerunud niiskust. Sellest tingitud vigade välti-miseks kuumutatakse triloon B enne kaalutise võtmist tempe-ratuuril  $+ 110^\circ \text{C}$  konstantse kaaluni.

Triloon B lahuse kontsentratsiooni on võimalik kindlaks määrata ka lahuse tiitrimise teel kindla kontsentratsiooniga metallisoolalahusega. Tavaliselt kasutatakse selleks  $\text{ZnSO}_4$  või  $\text{MgSO}_4$  lahust.

Kuna EDTA kompleksühendite koordinaatsiooni arv on alati võrdne ühega, siis on triloon B ekvivalentkaal võrdne mole-kulkaaluga ( $M=336, 220$ ). Samuti on kompleksoneetriselt määratavate metallide ekvivalentkaal võrdne aatomkaaluga.

## Praktilised tööd.

I. Triloon B lahuse valmistamine ja kontsentratsiooni määramine. Tehnilistel kaaludel kaalutakse 0,01 n lahuse saamiseks vajalik kogus triloon B-d ja saadud kaalutis lahustatakse ettearvutatud destilleeritud vee hulgas. Seejärel kaalutakse analüütilistel kaaludel selline kogus puhast metalset tsinki või tsinkoksiidi, et saada 100 ml 0,01 n  $ZnSO_4$  lahust. Kaalutis kantakse kvantitatiivselt üle 100-ml mahutisesse mõõtkolbi ja lisatakse väikeses ülehulgas 2 n  $H_2SO_4$  lahust. Kui kaalutis on lahustunud, lisatakse mõõtkolbi 2/3 kolvi ruumalast destilleeritud vett ja seejärel tilkhaaval 2 n  $NH_4OH$  lahust kuni hägu püsima jäämiseni. Hägu lahustatakse 1-2 tilga 2 n  $H_2SO_4$  lisamisega ja kolb täidetakse kriipsuni.

Nüüd täidetakse bürett varem valmistatud triloon B lahusega. Pipeti abil võetakse 10 ml  $ZnSO_4$  lahust ja viiakse tiitrimisnõusse ning lahjendatakse 50 ml veega. Seejärel lisatakse saadud lahusele 2 ml puhverlahust (pH=10) ja mikrospaatliga happelise kroomtumesinise segu keedusoolaga, kuni lahus omandab läbipaistva helepunase värvuse. Nüüd tiitritakse saadud lahust triloon B lahusega, kuni lahuse värvus muutub siniseks. Tiitrimistulemustest arvutatakse triloon B lahuse normaalsus.

II. Vee kareduse määramine. Tiitrimisnõusse võetakse pipetiga 100 ml analüüsivat vett, lisatakse 2 ml puhverlahust ja küllaldaselt hulgal happelise kroomtumesinise või indikaatori erikroom must T segu keedusoolaga. Seejärel tiitritakse saadud lahust triloon B lahusega kuni sinise värvuse tekkimiseni. Vee karedus väljendatakse soolade milligramm-ekvivalentides 1 l vee kohta.

III. Vase määramine. Tiitrimisnõusse võetakse pipetiga 10 ml analüüsivat lahust, lahjendatakse

see veega 100 ml-ni ja neutraliseeritakse 2 n  $\text{NH}_4\text{OH}$  abil. Lahusele lisatakse mikrospaatliga mureksiidi ja  $\text{NaCl}$  segu. Seejärel tiitritakse triloon B-ga, kuni lahus muutub punakasvioletseks. Nüüd katkestatakse tiitrimine ja lisatakse tiitritavale lahusele tilkhaaval 2 n  $\text{NH}_4\text{OH}$  lahust, kuni lahus omandab kollase värvuse, ja jätkatakse tiitrimist violetse värvuse tekkimiseni tiitritavas lahuses.

IV. M o l ü b d e e n i m ä ä r a m i n e . Analüüsitavast lahusest võetakse 25 ml lahust 200-milliliitrisesse keeduklaasi, lahjendatakse poole võrra veega ja hapustatakse soolhappega ning kuumutatakse keemiseni. Seejärel viiakse 2 n  $\text{NH}_4\text{OH}$  lahusega lahuse pH väärtus kümneni ja sadestatakse  $\text{CaMoO}_4$  aeglaselt 5 ml 5 %-lise  $\text{CaCl}_2$  lahuse abil. Sade eraldatakse 30 minuti pärast filtrimisega läbi tiheda filterpaberi. Sadet pestakse veega, mille pH on  $\text{NH}_4\text{OH}$  lahuse abil viidud kümneni. Seejärel pannakse filterpaber koos sademega tiitrimisnõusse, lisatakse 30 ml puhverlahust (pH=10) ning täpselt mõõdetud kogus kindla kontsentratsiooniga triloon B lahust ja kuumutatakse kuni keemiseni. Kui kogu sade on lahustunud, lisatakse küllaldane kogus happelise kroontumesinise segu keedusoolaga ja tiitritakse triloon B ülehulk tagasi 0,01 n  $\text{MgSO}_4$  lahusega, kuni lahus muutub sinisest punaseks.

V. K a l t s i u m i j a m a g n e e s i u m i m ä ä r a m i n e .

A. Kaltsiumi määramine.

300-milliliitrisesse keeduklaasi mõõdetakse pipeti abil alikvootne osa analüüsitavast lahusest, lahjendatakse dest. veega 100 milliliitrini ja lisatakse 2 ml 20 % list sahharoosilahust. Sahharoos moodustab kaltsiumi ioonidega lahustuva kompleksühendi ja takistab kaltsiumi kaasadenemist magneesiumhüdroksiidiga järgneval lahuse leelistamisel. Pärast sahharoosilahuse lisamist lahus neutraliseeritakse KOH lahuse abil ning lisatakse neutraalsele lahusele 3 ml 5 n KOH lahust vajaliku pH väärtuse loomiseks.

Pärast seda lisatakse mikrospaatli abil natuke fluoreksooni ja  $\text{KNO}_3$  segu ning loksutatakse. Indikaatorit lisatakse, kuni lahus keeduklaasis omandab selgelt märgatava kollase fluorestsentsi kvartslambi all. Nüüd tiitritakse saadud lahust 0,01 n triloon B lahusega, jälgides tiitritava lahuse fluorestsentsi. Ekvivalenttapis toimub fluorestsentsi järsk, kuid lühiajaline kustumine, mis tähistabki tiitrimise lõppmomenti.

Tiitrimistulemuste põhjal arvutatakse uuritava lahuse kaltsiumisisaldus.

Märkus. Naatriumi ionide suur kontsentratsioon lahuses segab kaltsiumi määramist, kuna sellisel juhul on fluorestsentsi kustumine ekvivalenttapis halvasti märgatav.

B. Kaltsiumi ja magneesiumi summa määramine.

Pipeti abil mõõdetakse uus portsjon analüüsitavat lahust 250-milliliitrisesse kolbi, lahjendatakse 100 milliliitriini ja määramine viiakse läbi, nagu kirjeldatud vee kareduse määramise juures.

Tiitrimistulemustest leitakse kaltsiumi ja magneesiumi summa. Lahutades sellest varem leitud kaltsiumi hulga, saame leida magneesiumisisalduse analüüsitavas lahuses.

Täiendav kirjandus:

1. Р. Прибил. Комплексоны в химическом анализе. 1960.
2. R. Pribil. Complexometrie. Bd. I-III. Leipzig, 1962-1963.

## IOONVAHETUS

Kaasajal leiavad paljudes teaduse- ja tehnikaharudes ulatuslikku kasutamist ioonivahetusvaigud ehk ioonidid. Ioniidid on kõrgpolümeersed ühendid, mis sisaldavad oma struktuuris happelisi või aluselisi funktsionaalgruppe. Ioonidid, mis sisaldavad happelisi funktsionaalgruppe ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ), on võimalised nendes funktsionaalgruppides leiduvat dissotsiatsiooni võimalist vesinikku vahetama metallooni vastu:



Samuti on võimalik ühe metallooni vahetamine teise vastu. Selliseid ioonide, mis on võimalised vahetama nendes leiduvaid katioone teiste, lahuses leiduvate katioonide vastu, nimetatakse kationiitideks. Ioniidid, mis sisaldavad aluselisi funktsionaalgruppe, on võimalised nende koostises olevat hüdroksüülooni vahetama teiste anioonide vastu. Selliseid ioonide nimetatakse anioniitideks.

Ioonvahetusprotsess ioonide ja lahuse vahel allub massitoime seadusele. Kui väljendada metallooni  $\text{M}_1^{+v_1}$  ja  $\text{M}_2^{+v_2}$  sisaldust ioonidid  $\bar{C}_{\text{M}_1}$  ja  $\bar{C}_{\text{M}_2}$  kaudu (mg-ekvivalentides 1 g kuiva ioonide kohta) ja vastavate ioonide kontsentratsiooni lahuses  $[\text{M}_1]$  ja  $[\text{M}_2]$  kaudu, siis on kehtiv järgmine seaduspärasus:

$$\frac{\bar{C}_{\text{M}_1}}{\bar{C}_{\text{M}_2}} = K_{\text{M}_1\text{M}_2} \cdot \frac{[\text{M}_1]^{1/v_1}}{[\text{M}_2]^{1/v_2}}$$

Siin  $K_{\text{M}_1\text{M}_2}$  on konstantne arv (vahetuskonstant) ja väljendab antud ioonide selektiivsust katioonide  $\text{M}_1$  ja  $\text{M}_2$  suhtes.

Mida suurem on  $K_{M_1M_2}$  väärtus, seda tugevamini seob ioniit

ioone  $M_1$ , võrreldes ioonide  $M_2$ -ga. Ülaltoodud võrrand näitab ühtlasi, et suurema laenguga ioonid seotakse ioniidis tugevamini kui väiksema laenguga ioonid. Ioniitide võimet vahetada teatud kogus üht liiki ioone teist liiki ioonide vastu, väljendatakse vahetusmahtuvuse kaudu (mg-ekvivalentides 1 g kuiva ioniidi kohta). See on tavaliselt 3-12 mg-ekvivalendi piirides.

Analüütilises keemias kasutatakseioonvahetust väga ulatuslikult ja väga mitmesuguse eesmärgiga:

1. Kõrge puhtusastmega vee saamiseks.
2. Reaktiivide puhastamiseks lisanditest.
3. Määratavate ioonide kontsentreerimiseks määramise eel, kui nende ioonide kontsentratsioon lahuses on liiga madal.
4. Erimärgiliste laengutega ioonide eraldamiseks üksteisest.
5. Samamärgiliste laengutega ioonide eraldamiseks üksteisest.
6. Vee soolasisalduse määramiseks.

Tavaliselt asetatakse ioniit enne kasutamist silindrikujulisse, alt kraaniga varustatud mahutisse (kolonni). Kolonni ülemisse ossa viiakse lahus, millega soovetakseioonvahetust läbi viia. Valgudes piki kolonni allapoole, toimub liikuva lahuse ja liikumatu ioniidi vahel palju kordi korduvioonvahetusprotsess. Sellisel meetodil kasutatakse maksimaalselt ära ioniidi vahetusvõime ja saavutatakse parimad tulemused ioonide eraldamisel üksteisest. Seda tüüpi meetodit nimetatakseioonvahetuskromatograafiaks.

Ioniitide üldiseks omaduseks on nende pundumine veega kokkupuutel. Selle põhjuseks on veemolekulide tungimine ioniidi ahelakujuliste molekulide vahele. Pundumisel suureneb ioniitide maht 1,5-2,5 korda olenevalt ioniidi struktuuri iseärasustest. Seetõttu tuleb kolonnide täitmisel ioniidiga viimasel enne lasta vees punduda.

Kolonni viidud ioniidit tuleb esmakordselt kasutuselevõtmisel puhastada lisanditest.

Ioniitide tootmisel sinna sattunud lisandid (raua jt. metallideioonid ning lahustuvad orgaanilised ained) pestakse ioniidist välja soolhappelahuse ning etanooli kolonnist kestva läbivoolutamise teel. Kui ioniidit on lisanditest puhastatud, tuleb ta eelnevalt küllastada ioonidega, millega soovitakse vahetust teostada. Selleks voolutatakse kolonnist läbi vastavat iooni sisaldava ühendi võrdlemisi kontsentreeritud lahust (1-3n). Seejärel pestakse ioniidit puhtaks destilleeritud vee läbivoolutamise teel. Alles pärast seda on ioniidit kasutamiseks valmis. Töö käigus ja töö vahesegadel tuleb jälgida, et kolonnis asuv ioniidit oleks pidevalt kaetud vedelikuga. Kui lasta kolonnil "kuivaks" voolata, siis tekivad ioniidit massis õhumullid ja tühemikud. Need takistavad ioniidit kontakti lahusega ja sellega lülitub suur osa kolonnist asuvast ioniidist vahetusprotsessist välja. Kolonni efektiivsus väheneb selle tulemusena märgatavalt. "Kuivaks" voolamise takistamiseks on kolonnide äravoolutoru painutatud üles.

Pärastioonvahetusprotsessi teostamist tuleb ioniidist välja tõrjuda sinna viidud ioonid ja seega viia ioniidit tagasi lähteseisundisse. Seda protsessi nimetatakse ioniidit regenereerimiseks.

Ioonvahetuskromatograafia headeks külgedeks on esiteks asjaolu, et sama ioniidit võib kasutada palju kordi, ja teiseks kogu protsessi läbiviimise lihtsus.

## P r a k t i l i s e d t ö ö d

I. Fosfaatioonide eraldamine III rühma katioonide kvalitatiiivse analüüsi eelkationiidit KY -2- ga täidetud kolonni abil.

Töö teostamiseks tuleb kolonnist asuv kationiidit eelnevalt küllastada vesinikioonidega (viia nn. vesinikvormi).

Selleks voolutatakse kolonnist läbi 2 n HCl-lahust, kuni kolonnist väljuva lahuse pH väärtus langeb alla 1,0 + veel täiendavalt ligikaudu 25 ml 2 n HCl. Voolutamiskiirus ei tohi ületada 1-2 tilka sekundis. Seejärel pestakse kolonn happe ülejäägist puhtaks destilleeritud veega läbivoolutamise teel. Vett voolutatakse kolonnist läbi niikaua, kuni kolonnist väljuva lahuse pH tõuseb väärtuseni 3-4. Nüüd viiakse kolonni ülaossa 2-3 ml analüüsitavat lahust, ja kui see on imunud ioniidisse, lisatakse kolonni ülaossa destilleeritud vett seni, kuni vabapeal jälle tugevalt happeliseks muutunud väljavoolava lahuse pH väärtus tõuseb uuesti neljani. Väljavoolavat lahust, mis sisaldab fosforhapet ja teisi happeid, võib kasutada anioonide tõestamiseks (v.a.  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ja mõned teised ebapüsivad anioonid, mida tuleb tõestada eraldi). Pärast seda lisatakse kolonni ülaossa portsjonite kaupa 3 n HCl lahust ioniidis asuvate katioonide väljatõrjumiseks. Esimesed 25-30 ml väljavoolavat lahust kogutakse portselankausikesse ja kontsentreeritakse kokkuaurutamise teel. Saadud lahusest tõestatakse I-III rühma katioonid. Üldse voolutatakse kolonnist läbi umbes 50 ml 2 n HCl-lahust ja seejärel pestakse vaba HCl kolonnist välja destilleeritud veega, nagu on kirjeldatud eespool.

## II. NaCl määramine vees.

Analüüsitav lahus viiakse 100-ml-sesse mõõtkolbi ja täidetakse veega kriipsuni.

A. Töö teostamine kationiit KY-2-ga täidetud kolonni abil.

Kationiit viiakse vesinikvormi nii, nagu eespool kirjeldatud. Vaba HCl pestakse kolonnist välja destilleeritud vee abil. Destilleeritud vett voolutatakse kolonnist läbi seni, kuni väljavoolav lahus ei muuda enam metüüloranži kollast värvust oranžiks. Nüüd viiakse pipeti abil kolonni ülaossa 10 ml analüüsitavat NaCl lahust. Väljavoolav lahus kogutakse 250-ml-sesse koonilisse kolbi. Pärast kogu analüüsitava lahuse imbumist ioniiti lisatakse kolonni ülaossa ligikaudu 50 ml destilleeritud vett ja lastakse sellel voolata samasse

kolbi. Seejärel märgitakse vahapliatsi abil kriipsuga ära vedeliku nivoo kolvis, lisatakse kolbi 1-2 tilka metüül-oranžilahust ja tiitritakse 0,1 n NaOH lahusega kollase värvuseni (võrdluslahus!).

Pärast tiitrimist mõõdetakse tiitritud lahuse algruumala ning sellest lähtudes arvutatakse parandus indikaatorveale (eeldades, et kolonni viidud NaCl lahuse ligikaudne kontsentratsioon on 0,1 n).

Töö lõpetatakse ioniidiga regenereerimisega 2 n HCl abil, nagu näidatud eespool.

B. T ö ö t e o s t a m i n e a n i o n i i t  
ЭДЭ - IO II a b i l . Anioniit viiakse eelnevalt - OH - vormi. Selleks voolutatakse kolonnist läbi 1 n (4 % - list) NaOH lahust (kiirusega mitte üle 2-3 tilga sekundis) seni, kuni väljavoolava lahuse pH väärtus ületab 10 + veel täiendavalt ligikaudu 25 ml 1 n NaOH lahust.

Vaba NaOH ülejääk pestakse kolonnist välja destilleeritud vee abil. Pesemist jätkatakse seni, kuni väljavoolav lahus ei muuda fenoolftaleiini lahust enam punaseks.

Nüüd viiakse kolonni ülaossa 10 ml analüüsitava lahust ja kolonnist väljuvat lahust hakatakse koguma 250-ml-sesse koonilisse kolbi. Kui kogu analüüsitav lahus on imunud ioniidimassi, hakatakse kolonni ülaossa lisama destilleeritud vett (kokku ligikaudu 50 ml). Pärast seda märgitakse vahapliatsi abil kriipsuga vedeliku nivoo kolvis, lisatakse 1-2 tilka fenoolftaleiini lahust ja tiitritakse 0,1 n HCl lahusega roosa värvuse kadumiseni. Eeldades, et kolonni viidud NaCl lahus oli ligikaudu 0,1 n, mõõdetakse tiitritud lahuse algruumala ning arvutatakse parandus indikaatorveale. Kolonnis asuv anioniit regenereeritakse 1 n NaOH lahuse abil, nagu eespool kirjeldatud, ja pestakse puhtaks destilleeritud veega.

Täiendav kirjandus:

О. Самуэльсон. Ионнообменные разделения в аналитической химии. 1966.

## ANALÜÜSITAVATE AINETE LAHUSESSE VIIMINE

Raskused analüüsitavate objektide lahusesse viimisel esinevad peamiselt mitmesuguste kivimite ja mineraalide analüüsil. Metallide ja sulamite lahustamine toimub tavaliselt küllalt kiiresti mitmesuguste mineraalhapete ja nende segude toimel.

Arvestada tuleb ainult seda, et juhul kui metallis või sulamis tuleb määrata fosforit, arseeni, antimoni või väävli, tuleb lahustamiseks tingimata kasutada oksideerivat segu (kuningvesi,  $\text{HNO}_3 + \text{Br}_2$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{KMnO}_4$ ). Vastasel korral võivad esineda nende komponentide suured kaod vesinikühendite  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  ja halogeniidide  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$  lenduvuse tõttu.

Sulameid, kus põhikomponentideks on Al või Zn, võib lahustada ka NaOH lahuse abil, millele on lisatud mõni tilk  $\text{H}_2\text{O}_2$  lahust, kuid lahustamine NaOH abil toimub suhteliselt aeglaselt.

Mineraalide ja kivimite lahustamiseks tuleb eelnevalt hästi peenestatud proov kokku sulatada teatud ühenditega (sulandada). Sulandamisel toimuvate keemiliste reaktsioonide tulemusena muutuvad analüüsitava objekti komponendid vees või mineraalhapetes lahustuvateks.

Mineraalid ja kivimid jagunevad oma keemilise koostise järgi happelisteks ja aluseliseks. Happelised mineraalid ja kivimid sisaldavad põhikomponentidena mitmesuguste metallide raskesti lahustuvaid sooli (silikaadid, karbonaadid, fosfaadid, sulfiidid, sulfaadid jne.).

Aluseliste mineraalide põhikomponentideks on mitmesuguste metallide oksiidid, nagu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  jne.

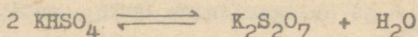
Kumbki proovi liikidest nõuab erinevat sulandamismeetodikat.

Happeliste mineraalide ja kivimite sulandamiseks kasuta-

takse kõige sagedamini veevaba naatriumkarbonaati, kuid ka naatriumvesinikkarbonaati, kaaliumkarbonaati, naatriumperoksiidi ja kaaliumhüdrosiidi. Sulandamise käigus tekivad raskesti lahustuvate soolade asemel hästi lahustuvad leelismetallide soolad.

Juhul kui analüüsitavas objektis sisalduvad sulfiidid, fosfiidid, arseniidid ning on vajalik määrata väevli-, fosfori- või arseenisisaldus proovis, kasutatakse sulandamiseks oksideerivat segu, nagu  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaClO}_4$ . Oksideerijate kasutamine puhtalt, ilma  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lisamiseta ei ole soovitatav, kuna oksideerimisreaktsioon võib toimuda niivõrd tormiliselt, et tekib plahvatus.

Aluselise iseloomuga proovide sulandamiseks kasutatakse kaaliumpürosulfaati või kaaliumvesiniksulfaati. Viimane muutub kuumutamise käigus pürosulfaadiks:



Sulandamisprotsessis muutuvad raskesti lahustuvad oksiidid vees või hapetes lahustuvateks sulfaatideks või pürosulfaatideks.

Karbonaatsete mineraalide ja kivimite (lubjakivi, dolomiit, kaltsiit) lahustamine on suhteliselt lihtne ja toimub lahjendatud HCl abil. Juhul kui karbonaatne proov sisaldab ka märgatavas koguses silikaatseid lisandeid, tuleb pärast soolhappega töötlemist lahustumata jäänud osa sulandada  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  abil. Hapetes lahustuvad ka sulfiidsed mineraalid. Juhul kui väevli määramine nendes ei ole nõutav, lahustatakse sulfiidne proov tavaliselt lahjendatud lämmastikhappe toimel (tõmbe all). Tekkinud väavel eraldatakse filtrimise teel, filter pestakse hoolikalt ja visatakse ära.

Silikaatsete mineraalide lahusesse viimisel kasutatakse sageli ka töötlemist HF ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seguga. Meetod on rajatud sellele, et nimetatud seguga kuumutamisel lagunevad räniühendid gaasilise  $\text{SiF}_4$  tekkega, mis lendub.

Fluor eemaldatakse kuumutamisel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abil kuni valgete väavelhappeaurude eraldumiseni. Seda meetodit kasuta-

takse eriti leelismetallide määramisel, kuna sellisel juhul Na või K soolade sisseviimine ei ole lubatud.

Sulandamine  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ja  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  abil teostatakse plaatinatiiglitel või -kausikestes,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  kasutamisel esineb aga märgatav plaatina söövitumine. Sulandamine  $\text{Na}_2\text{O}_2$  abil teostatakse raud- või nikkeltiiglitel, sulandamine KOH abil - hõbетиiglitel.

## S u l a n d a m i s e m e t o o d i k a

### I. S u l a n d a m i n e $\text{Na}_2\text{CO}_3$ a b i l

Platinatiiglitel kaalutakse tehnilistel kaaludel veevaba  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  selline hulk, et see ületaks 5-6-kordselt analüüsitava proovi kaalutise. Seejärel kaalutakse samasse tiiglitel analüütilistel kaaludel 0,1 kuni 1,0g hästi peenestatud proovi ning segatakse proov naatriumkarbonaadiga klaaspulga abil hoolikalt läbi. Klaaspulk "pestakse" vähese hulga  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -ga hõõrudes üle ning  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lisatakse samasse tiiglitel. Platinatiigel asetatakse suuremasse asbestiga vooderdatud portselantiiglitel, kaetakse kaanega ning asetatakse juba varem 900-1000° C temperatuurini kuumutatud muhvelahju esimesse, jahedamasse osasse. Umbes 15 minuti pärast nihutatakse tiigel ahju kuumemasse tsooni. 20-25 min. möödudes võetakse tiigeli kaas ära ning asetatakse alumine pool ülespoole glasuuritud kiviplaadile ja tiigel võetakse ahjust välja. Kui tiiglitel on ühtlane viskoosne sula mass, mis ei vahuta ega eralda intensiivselt gaasimulle, võib sulandamist lõppenuks lugeda. Enne sula massi tardumist kalutatakse tiiglitel mitmele poole nii, et mass valgub tiiglitel seintele ja tardub seal õhukese kihina. See kiirendab märgatavalt järgnevat sulatise lahustamist. Kui platinatiigel on jahtunud, võetakse ta portselantiiglitel välja, pühitakse väljastpoolt hoolikalt puhtaks ja asetatakse 250-ml-esse puhtasse keeduklaasi, kus sulatis lahustatakse vee või lahjendatud mineraalhape toimel. Esimesel juhul sisaldab saadud lahus metallide hüdroksiidide sadet, teisel

juhul ränihappe sadet. Pärast sulatise lahustumist võetakse plaatinatiigel pintsettide abil keeduklaasist välja ja loputatakse keeduklaasi kohal destilleeritud veega üle.

Üksikute analüüside teostamisel on otstarbekam sulandamist läbi viia mitte mühvelahjus, vaid puhkpõleti leegi kohal, kuna see võimaldab paremini jälgida sulandamiskäiku ja seda soovikohaselt reguleerida.

Sellisel juhul asetatakse plaatinatiigel asbestpappi tehtud avasse ja asbestpapp omakorda statiivirõngale. Asbestpapis olev ava peab olema sellise suurusega, et ligikaudu ainult  $1/3$  tiigli kõrgusest ulatub läbi ava allapoole. Nüüd kaetakse tiigel kaanega, reguleeritakse puhkpõleti leek kõrval parajaks ning alustatakse ettevaatlikult tiigli põhja kuumutamist. Et vältida liiga ägedat gaaside eraldumist ja sellega kaasnevat pritsimist, alustatakse kuumutamist mitte otse põhja alt, vaid ühest servast, kusjuures tiiglit koos asbestpapiga aeg-ajalt keeratakse vertikaaltelje ümber. Aeg-ajalt kergitatakse tiigli kaant ja jälgitakse sulatamiskäiku. Kui äge gaaside eraldumine on lõppenud, juhatakse põleti leek otse põhja alla ja kuumutatakse maksimaalse temperatuuri juures veel 10-15 minutit. Siis lõpetatakse kuumutamine ja asbestpapi servadest kinni hoides kallutatakse tiiglit mitmele poole, selleks et sulatis tarduks õhukese kihina tiigli seintel. Edasi töötatakse nii, nagu on näidatud eespool.

Märkus. Gaasipõleti leek, millega tiiglit kuumutatakse, peab olema oksideeriv. Kategooriliselt on keelatud tiigli kuumutamine tahmava leegiga. Platinatiiglis ei tohi sulandada süsinikku sisaldavaid aineid. Taandatud vormis ühendite sulandamine (sulfiidid) on lubatud ainult oksideerijate ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ) juuresolekul. Platinatiigleid ei tohi võtta metallotstega tangide või pintsettide vahele.

## II. Sulandamine KOH abil

Sulandamine KOH abil toimub tunduvalt kiiremini ja madalamal temperatuuril kui sulandamine  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  abil. Sulandamiseks võetakse hõbetiiglisse analüüritava proovi kaalutisega võrreldes 4-5-kordne kogus tahket KOH. Seejärel asetatakse tiigel asbestiga vooderdatud suuremasse portselantiiglisse ja koos sellega portselankolmurgale statiivirõngal. Hõbetiigel kaetakse kaanega ja alustatakse tiigli kuumutamist alt tavalise gaasipõleti abil (oksdeeriv leek). Kaaliumhüdrosiidi kuumutatakse seni, kuni lõpeb intensiivne veeauru eraldumine ja sellega kaasnev pritsimine. Siis jahutatakse tiigel eksikaatoris toatemperatuurini ja kaalutakse sinna sisse 0,1-1,0 g hästi peenestatud proovi. Pärast seda asetatakse hõbetiigel koos portselantiiglisa uuesti portselankolmurgale ja kuumutatakse gaasipõletiga pärast segu sulamist umbes 15 min. jooksul. Aeg-ajalt kalutatakse tiiglit segamise eesmärgil mitmele poole. Kuumutamisel tuleb jälgida, et segu temperatuur ei tõuseks liiga kõrgele (mitte üle  $700^\circ\text{C}$ ). Õige temperatuuri tunnuseks on sulatise nõrk punane hõõgus. Pärast protsessi lõpetamist kallutatakse tiiglit sula massiga mitmele poole selleks, et sulatis tarduks õhukese kihina tiigli seintel, ja edasi töödeldakse, nagu näidatud eespool.

Märkus. Hõbetiiglis asuvat sulatist ei tohi lahustada lämmastikhappe abil. Ka vävelhappe kasutamine ei ole soovitatav. Kõige parem on sulatis lahustada destilleeritud veega ja alles pärast tiigli eemaldamist vajaduse korral hapustada.

## III. Silikaatide lagundamine HF ja $\text{H}_2\text{SO}_4$ segu abil

Platinatiiglisse kuulatakse 0,1-1,0 g analüüsivat ainet. Seejärel asetatakse platinatiigel suuremasse portselantiiglisse ja lisatakse tiiglisse 5 ml fluorvesinikhapet (tõmbe all!) ning 5 ml 1 : 2 lahjendatud vävelhapet.

Siis asetatakse portselantiiglis asuv plaatinatiigel liivavannile, mille temperatuur on ligikaudu  $120^{\circ}\text{C}$ . Ühe tunni möödudes lisatakse uuesti 5 ml HF ja veel poole tunni möödudes tõstetakse liivavanni temperatuur  $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$ -ni. Kuumutamist jätkatakse, kuni tiiglissee jäävad niisked soolad. Seejärel lisatakse veel 5 ml 1 : 2 lahjendatud väävelhapet, juhtides seda mööda plaatinaspaatlit tiigli seintele ja kuumutatakse uuesti peaaegu kuivaks. Nüüd võetakse tiiglid liivavannilt ära ja lastakse jahtuda. Jahtunud plaatinatiiglissee kallatakse destilleeritud vett ning saadud lahus koos esineda võiva sademega kantakse üle keeduklaasi.

Märkus. Fluorvesinikhappe tugeva toksilise toime tõttu võib kogu protsessi läbi viia ainult hea tõmbe all. Tuleb hoolikalt jälgida, et fluorvesinikhappe piisku ei satuks kätele.

Protsessi kiirendamiseks on soovitatav tiiglis asuvat segu aeg-ajalt plaatinaspaatliga segada.

#### IV. S u l a n d a m i n e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ a b i l

Plaatinatiiglissee kaalutakse tehnilistel kaaludel analüüsitava aine kaalutisega võrreldes 5-6-kordne kogus  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (või selle asemel 6-7-kordne kogus  $\text{KHSO}_4$ ). Sinna juurde kaalutakse analüütilistel kaaludel 0,1-1 g analüüsivat ainet ja segatakse hoolikalt läbi. Tiigel kaetakse kaanega ja asetatakse asbestpapis olevasse avasse (vt. sulandamine  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  abil) stativirõngal. Kuumutamine toimub nii, nagu näidatud eespool. Kuna sulandamise käigus toimub Pt söövitumine, ei tohi temperatuuri tõsta kõrgemale, kui see on vajalik segu sulas olekus hoidmiseks. Segamiseks kallutatakse tiiglit koos asbestpāpiga aeg-ajalt mitmele poole. Umbes 20-30 min. möödudes lastakse sulatisel maha jahtuda ja jahtunud sulatisele lisatakse 2-3 tilka kontsentreeritud  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Seejärel sulatatakse segu uuesti üles ja kuumutatakse umbes 15 min. vältel. Siis lastakse sulatisel jahtuda ja pärast seda lahustatakse destilleeritud vee või lahjendatud (2 n)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abil.

Lähteandmed kirjanduslikuks analüüsiks saab iga üliõpilane juhendavalt õppejõult. Lähteandmed sisaldavad:

- 1) analüüsitava objekti lühikese iseloomustuse;
- 2) objekti kvalitatiivse keemilise koostise ja komponentide ligikaudse sisalduse objektis (suurusjärgu täpsusega);
- 3) määramisele kuuluvate komponentide loetelu.

Kirjandusliku analüüsi ettevalmistavas järgus peab üliõpilane lähemalt tundma õppima määramisele tulevate elementide keemilisi omadusi ja kriitiliselt läbi töötama nende elementide kõik kirjanduses toodud eraldamis- ja määramismeetodid (v.a. need, mis on rajatud erimeetodite kasutamisele, millega eelneva praktikumi käigus ei ole tutvutud).

Kirjanduslike allikate loetelu on toodud tagapool. Pärast kogu kirjandusliku materjali kriitilist läbitöötamist tuleb koostada optimaalne ja argumenteeritud analüüsiskeem. Optimaalse analüüsiskeemi koostamisel tuleb võimalust mööda valida selektiivsemad määramismeetodid. Samuti tuleb pöörata tähelepanu võimalustele määrata mitut elementi järjestikku samast kaalutisest või samast lahusest.

Alles siis, kui eespool kirjeldatud töö on tehtud, võib alustada kirjandusliku analüüsi vormistamist.

Vormistamisel tuleb materjali käsitleda järgmises järjestuses:

1. Objekti iseloomustus ja koostis. Määratavad komponendid.
2. Ülevaade määratavate elementide analüüsi seisukohast olulisematest keemilistest omadustest.
3. Kriitiline ülevaade kirjanduses toodud eraldamismeetoditest elementide kaupa.
4. Kriitiline ülevaade kirjanduses toodud määramismeetoditest elementide kaupa.

5. Soovitatav analüüsiskeem.
6. Analüüsi metoodika.
7. Kasutatud kirjanduse loetelu.

Alajaotuste 2 kuni 4 all tuleb kirjeldada ainult meetodite olemust ilma konkreetset eeskirja toomata. Alajaotustes 2 ja 3 tuleb käsitleda ainult neid meetodeid, mis on põhimõtteliselt kasutatavad määratava elemendi antud sisalduse korral. Iga käsitletav meetod peab olema varustatud kirjandusviitega.

Analüüsiskeemi koostamiseks sobivate meetodite valikul tuleb silmas pidada ka kasutatavate reaktiivide kättesaadavust (konsulteerida juhendajaga).

Alajaotuses nr. 6 tuleb tuua soovitatud skeemi jaoks konkreetsed tööeeskirjad.

Kasutatud kirjanduse loetelus tuleb viited paigutada nende tekstis mainimise järjekorras. Sama allika korduval kasutamisel seda kirjanduse loetelus uuesti ei korrata, vaid viidatakse uuesti numbrile, mille all nimetatud allikas on toodud kirjanduse loetelus. Kirjanduse loetelus tuuakse ära autorite nimed, initsiaalid, teose pealkiri, köide, ilmumiskoht ja - aasta ning lehekülje number. Kui viidatakse ajakirja artiklile, siis tuuakse ära autori nimede järel ajakirja nimetus (võib kasutada ka üldtuntud lühendeid, näiteks (Ж. анализ. х.)). Seejärel tuuakse köite number, lehekülje number ja sulgudes aastakäik. Näide: Быстрицкий Ю.В. Зав. лаб., 24, III4 (1963).

Ajakirja artiklite puhul artikli pealkirja kirjanduse loetelus ära tuua ei ole vaja. Juhul kui originaalartiklit või -raamatut ei ole võimalik kätte saada ja tuginetakse ainult selle sisu referaadile, siis tuleb viites lisada ka ajakirjas "Реферативный Журнал "Химия" " oleva referaadi number ja ajakirja aastakäik.

Näide: Wirtuoz, L.M. Inf. quim. analit., 32, 1128 (1964), РХХ. 22П125 (1965).

Märkus. Ajakirja köite number viites kriipsutatakse alla või kirjutatakse (trükitakse) rasvaselt.

Esitatud kirjandusliku analüüsi hindamisel arvestatakse kirjanduse läbitöötamise täielikkust, argumentatsiooni põhjendatust ja loogilisust, koostatud analüüsiskeemi ratsionaalsust ja töö vormistamise korralikkust.

Kirjandus elementide eraldamise ja määramise meetodite kohta

(Kirjanduslikuks analüüsiks.)

- I. В.Ф. Гиллебранд и др. Практическое руководство по неорганическому анализу . Москва, 1960.
2. Анализ минерального сырья . Под ред. Ю.Н. Книпович и Ю.В. Морачевского. Ленинград, 1959.
3. С.Ю. Файнберг, Н.А. Филиппова. Анализ руд цветных металлов . Москва, 1966.
4. Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе . 1960.
5. В.Д. Конкин, В.И. Жихарева. Комплексометрический анализ . Киев, 1964.
6. Комплексометрия . Москва, 1958.
7. И.М. Кольтгоф и др. Объемный анализ . Том II, III, 1960. Москва, 1961.
8. А.И. Пономарев. Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд . Москва, 1966.
9. Серия "Аналитическая химия элементов". Тома "Аналитическая химия бора", "...кобальта", "...никеля", "...молибдена".
10. Г. Шарло. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений . Москва, 1965.
11. Е. Сендел. Колориметрические методы определения следов металлов . Москва, 1964.
12. А.И. Пономарев. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород . Москва, 1961.

13. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов . Москва, 1963.
14. И.Н. Трейгер, Н.А. Коцеева, А.П. Савранская. Механизация и автоматизация химического контроля металла . Москва, 1966.
15. R. Přibil Komplexometrie, Bd. I-III. Leipzig, 1962-1963.
16. В.В. Степин, Е.В. Силаева и др. Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд . Москва, 1964.
17. "Журнал аналитической химии".
17. "Заводская лаборатория".
19. "Analytical Chemistry". (Ajakiri.)
20. "Analyst". (Ajakiri.)
21. Реферативный журнал "Химия" . Часть "Аналитическая химия".

## S i s u k o r d

Nikli sadestamine ja kaalanalüütiline määramine	
dimetüülglüoksiimi abil . . . . .	4
Raua kaalanalüütiline määramine . . . . .	7
Kompleksonomeetria . . . . .	10
Kasutatavad indikaatorid . . . . .	11
Tiitrimisvõtted kompleksonomeetrias . . . . .	14
Triloon B töölahuse valmistamine . . . . .	16
Praktilised tööd . . . . .	17
Ioonvahetus . . . . .	20
Analüüsitavate ainete lahusesse viimine . . . . .	25
Sulandamise meetodika . . . . .	27
I. Sulandamine $\text{Na}_2\text{CO}_3$ abil . . . . .	27
II. Sulandamine $\text{KOH}$ abil . . . . .	29
III. Silikaatide lagundamine $\text{HF}$ ja $\text{H}_2\text{SO}_4$ segu abil . . . . .	29
IV. Sulandamine $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ abil . . . . .	30
Juhend kirjandusliku analüüsi koostamiseks . . . . .	31
Kirjandus elementide eraldamise ja määramise meeto- dite kohta . . . . .	34

Hind 7 kop.