



NX  
L-2447  
TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

Analüütilise keemia kateeder

KVANTITATIIVSE KEEMILISE ANALÜÜSI  
ALUSED JA POOLMIKROANALÜÜSI  
TEHNIKA

Metoodiline juhend

TARTU 1980

Kinnitatud füüsika-keemiateaduskonna nõukogus 23. nov. 1979

Koostanud H. Vahemets

Käesolev metoodiline juhend on koostatud bioloogia-, geoloogia- ja kaubatundmise eriala üliõpilastele kvalitatiivse keemilise analüüsi praktikumide läbiviimiseks. Juhendi esimeses osas käsitletakse keemilise analüüsiga seotud teoreetilisi küsimusi, teises osas tutvustatakse kvalitatiivse poolmikroanalüüsi tehnikat ja töövõtteid. Võrreldes senini kasutatud "Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi praktikumi juhendiga" on sisse viidud muudatusi. Mitmete teoreetiliste küsimuste esitamisel on aluseks võetud nimetatud erialade üldkeemia põhiõpiku (N. Ahmetov, "Anorgaaniline keemia", Tallinn, 1974) seisukohad.

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu  
N

## S a a t e k s

Keemiline analüüs on üheks paljudest uurimismeetoditest mitmes teadusharus, eelkõige muidugi keemias. Nii on keemilise analüüsi tulemused olnud aluseks keemia põhiseaduste formuleerimisel ning teaduslike teooriate püstitamisel keemiliste nähtuste ja protsesside kohta. Keemilise analüüsi meetodeid kasutavad laialdaselt ka paljude teiste erialade uurijad. Praktikast kasutatakse keemilist analüüsi kontrollimeetodina.

Keemilise analüüsi ü l e s a n n e võib olla kahe-  
sugune. Paljudel juhtudel osutub küllaldaseks, kui on selgitatud, missugustest elementidest, elementide rühmadest või ioonidest koosneb uuritav aine. Kui keemiline analüüs on suunatud sellise ülesande lahendamisele, nimetatakse teda k v a l i t a t i i v s e k s analüüsiks. Uuritava aine üksikute koostisosade hulga kindlaksmääramine on kvantitatiivse analüüsi ülesanne. Kvalitatiivne analüüs eelneb kvantitatiivsele analüüsile.

Kvalitatiivse analüüsi praktikumi peamiseks ülesandeks on teoreetiliste teadmiste süvendamine üldises ja anorgaanilises keemias, oskuste ja kogemuste arendamine nende teadmiste praktiliseks rakendamiseks ning üliõpilaste ettevalmistamine keerulisema eksperimendi läbiviimiseks.

Käesoleva meetodilise juhendi koostamisel on kasutatud järgmisi õpikuid ja monograafiaid:

Ahmetov, N. Anorgaaniline keemia. Tln., 1974;

Алексеев В.Н. Качественный химический полумикроанализ. М., 1973;

Алимарин И.П., Архангельская В.Н. Качественный полумикроанализ. М.-Л., 1949;

Тананаев Н.А. Капельный анализ. М.-Л., 1954.

# 1. KVALITATIIVSE POOLMIKRO - ANALÜÜSI ALUSED

---

## 1.1. MÕNED LAHUSTE ISELOOMULIKUD OMADUSED

Enamik analüütilisi reaktsioone viiakse läbi lahustes. Seetõttu on analüütilise reaktsiooni õigeks teostamiseks vaja tunda lahuste üldisi omadusi.

L a h u s t e k s nimetatakse kahest või enamast komponendist koosnevat muutuva koostisega ühefaasilist homogeen-  
set süsteemi, milles iga komponent on jaotunud teise kompo-  
nendi massis molekulide, aatomite või ioonidena.

Tänapäeva lahustuvusetooria aluseks on solvaatide te-  
ooria. Lahustunud aine osakesed on seotud nende läheduses  
asuvate lahusti osakestega. Selliseid ühendeid nimetatakse  
s o l v a a t i d e k s või h ü d r a a t i d e k s (kui  
lahustiks on vesi).

Ainete l a h u s t u v u s e määravad lahusti ja la-  
hustatava aine iseloom. Mõned näited selle kohta. Vedela benseeni  
struktuuri määravad tema mittepolaarsete molekulide  
vahel mõjuvad jõud. Kui benseenile lisada mingit mittepolaar-  
set ainet (näiteks n-heksaani), siis molekulidevahelise toi-  
me iseloom ei muutu. Lahuse struktuuri määravad endiselt dis-  
persioonijõud. Seetõttu lahustub n-heksaan benseenis hästi.  
Kui benseeni lisada polaarset ainet (vett), mille molekulid  
on omavahel seotud vesiniksidemete abil, siis toimub nende  
sidemete purunemine. Vee struktuur rikutakse. Kuna vesinik-  
sidemete katkemiseks vajalikku energiat ei kompenseerita (vee  
ja benseeni molekulide vahel ei teki püsivamaid sidemeid),  
jäävad ained teineteises halvasti lahustuvateks. Etanool, mil-  
le molekulid on omavahel samuti seotud vesiniksidemetega, la-  
hustub vees hästi. Sama aine molekulidevahelised vesiniksi-  
demed katkevad. Moodustuvad uued, püsivamad vesiniksidemed  
vee ja etanooli molekulide vahel.

Keemilise analüüsi praktikas kasutatakse laialdaselt ainetete erinevat lahustuvust ja lahustuvuse sõltuvast temperatuurist.

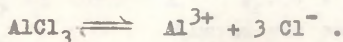
## 1.2. TASAKAALUD HOMOGEENSETES SÜSTEEMIDES

### 1.2.1. Elektrolüütilise dissotsiatsiooniteooria põhiseisukohad

Lahused ja individuaalvedelikud võivad molekulidevahelise toime tõttu dissotsieeruda. Lahusti molekulide poolt põhjustatud ainete lagunemist solvateeritud ioonideks nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks. Ioonideks lagunemise võimalikkuse ja astme määravad lahustuva aine ja lahusti omadused. Eristatakse *i o n i s a t s i o o n i* (ioonide teket) ja *d i s s o t s i a t s i o o n i* (ioonideks lagunemist). Lahusti loob tingimused erilaenguliste ioonide eraldumiseks ja takistab nende ühinemist molekulideks. Mida polaarsem on lahusti, seda kergemini toimub dissotsiatsioon.

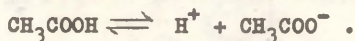
Vesi on hea lahusti polaarsetele ühenditele. Põhjuseks on vee molekulide elektrilised *d i p o o l i d*, mis avaldavad elektrostaatiliselt mõju ümbritsevatele osakestele. Vee molekuli positiivse pooluse poole pöörduvad ümbritsevate ainetete negatiivsed laengud ja vastupidi. Vee molekulide sellise orienteeriva toime tõttu tekivad elektrostaatiliselt tõmbejõud, mis nõrgendavad aine koostisesse kuuluvate ioonide vahelist sidet. Lõppkokkuvõttes viib see ioonhüdraatide moodustumiseni.

*I o o n h ü d r a a t i d e s* on katioonid seotud hüdraatse kestaga doonor-aktseptorsideme abil. Anioonide hüdratatsioonil omavad põhilist tähtsust vesiniksidemed. Tavaliste elektrolüütilise dissotsiatsiooni võrrandite kirjutamisel jäetakse koordinatsioonisfäär ära:



Tugevad elektrolüüdid (mineraalhapped, leelised, enamik vees lahustuvaid sooli) dissotsieeruvad vesilahuses täielikult.

Nõrkade elektrolüütide korral eelneb ionisatsioon dissotsiatsioonile. Nõrgad elektrolüüdid dissotsieeruvad osaliselt:



Selle reaktsiooni tasakaalu iseloomustatakse disotsiatsioonikonstandi abil. Etaan-  
happe dissotsiatsioonikonstant avaldub järgmiselt:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} .$$

Mida suurem on dissotsiatsioonikonstandi arvuline väärtus, seda suuremas ulatuses toimub dissotsiatsioon, s. t. seda tugevam elektrolüüt on dissotsieeruv aine. Dissotsiatsioonikonstandi väärtus oleneb ainest, temperatuurist ja lahustist.

Elektrolüüdi võimet antud tingimustes ioonideks laguneda iseloomustab ka disotsiatsioonias-  
te ( $\alpha$ ). Viimane jäljendab dissotsieerunud molekulide ja lahustunud molekulide arvulist suhet. Elektrolüüti, mille  $\alpha \gg 0,30$ , nimetatakse suhteliselt tugevaks. Väga nõrga elektrolüüdi korral  $\alpha < 0,05$ . Nõrkadeks elektrolüütideks on vesi, divesiniksulfiid, vähelahustuvad ained, süsihape jt.  $\alpha$  arvuline väärtus oleneb lahusti iseloomust, temperatuurist ja lahustatud aine kontsentratsioonist. Ka teiste elektrolüütide esinemine lahuses muudab dissotsiiooniastet. Eriti märgatav on samanimelise iooni mõju. Kui näiteks etaan-  
happe lahusesse lisada vesinikkloriidhapat või mingit etan-  
naati (mõlemad dissotsieeruvad täielikult), siis väheneb tunduvalt etaanhappe dissotsiiooniaste. Samanimelise iooni kontsentratsiooni suurendamise tulemusena nihkub nõrga happe dissotsiatsiooniprotsessi tasakaal vasakule (Le Chatelier' printsiip).

Mitmealuselised happed ja mitmehappelised alused dissotsieeruvad astmeliselt.

Nõrkade hapete ja aluste dissotsiatsioonikonstantide väärtused on toodud keemia käsiraamatutes.

### 1.2.2. Tugevate elektrolüütide teooria põhiseisukohad

Tugevad elektrolüüdid dissotsieeruvad vesilahustes täielikult. Dissotsiatsioonikonstante nende protsesside puhul ei saa kasutada. Lahustunud aine kontsentratsiooni suurenemisel ionide arv lahuses kasvab. Samal ajal tugevneb ka ionide vastastikune elektrostaatiline mõjustamine. Igaioon püüab luua enda ümber vastasnimeliste ionide sfääri. Selle tõttu väheneb ionide keemiline aktiivsus ja liikuvus elektriväljas. Seega ionid ei osale reaktsioonides nende tegelikele kontsentratsioonidele vastavas ulatuses. Reaktsioonide põhjal leitavad kontsentratsioonid on näivad - nad erinevad tegelikest. Seda näivat kontsentratsiooni nimetatakse **a k t i i v - s u s e k s** (a). Iooni aktiivsus sõltub tegelikust kontsentratsioonist (C):

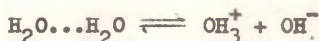
$$a = f \cdot C,$$

kus  $f$  on aktiivsustegur. Ta iseloomustab näiva kontsentratsiooni kõrvalekaldumist tegelikust kontsentratsioonist. Iooni aktiivsustegur oleneb kõikide lahuses leiduvate ionide kontsentratsioonist, laengust, raadiusest, lahusti molekuli polaarsusest ja lahuse temperatuurist. Ainult tugevasti lahjendatud lahustes ( $\leq 10^{-3}$  M)  $f = 1$  ja  $a = C$ .

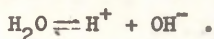
Aktiivsuse mõiste sissetoomine võimaldab kasutada massitoimeseadust ka tugevate elektrolüütide korral.

### 1.2.3. Veeioonkorrutis ja pH mõiste

Puhas vesi on väga nõrk elektrolüüt ja dissotsieerub vähesel määral:



ehk



Vee dissotsiatsioonikonstandi avaldisest

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

tuleneb, et

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{H_2O} \cdot a_{H_2O}$$

Kuna dissotsieerumata osa kontsentratsiooni võib pidada praktiliselt muutumatuks suuruseks, siis  $K_{H_2O} \cdot a_{H_2O}$  on konstant ( $K_w$ ) ja  $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_w$ .

Konstantsetel tingimustel on  $K_w$  jääv suurus ning teda nimetatakse vee ioonkorrutiseks. Toatemperatuuril 22 °C  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ . Temperatuuri tõstmisel  $K_w$  väärtus suureneb.

Puhta vee dissotsiatsioonil tekib ühe  $H^+$ -iooni kohta alati üks  $OH^-$ -ioon. Seega

$a_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$ . Lahused, milles  $a_{H^+} = a_{OH^-}$ , on neutraalsed. Lähtudes vee ioonkorrutisest on selge, et lahuse  $H^+$ - ja  $OH^-$ -ioonide kontsentratsioone ei saa muuta teineteisest sõltumatult. Happelises lahuses on  $a_{H^+}$  suurem kui  $a_{OH^-}$  neutraalses keskkonnas, seega  $a_{H^+} > 10^{-7}$ . Leeliselises lahuses  $a_{H^+} < 10^{-7}$ .

Keskkonna happesust väljendatakse vesiniku ekspanonendi abil:

$$pH = -\log a_{H^+}$$

Analoogiliselt saab väljendada, et  $pOH = -\log a_{OH^-}$ . Vee ioonkorrutise avaldist kasutades saame, et temperatuuril 22 °C  $pH + pOH = 14$ . Lahused, mille  $pH < 7$ , on happelised ja lahused, mille  $pH > 7$ , on aluselised.

#### 1.2.4. Pöörduvad ja mittepöörduvad reaktsioonid.

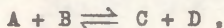
##### Keemiline tasakaal

Kui reaktsiooni käigus tekib gaasiline aine, sade või vees lahustuv vähe dissotsieeruv ühend (kaasa arvatud ka kompleksühend), kulgeb reaktsioon praktiliselt lõpuni. Kõik ülalnimetatud reaktsioonid on pöörduvad - liiguvad samaaegselt kahes

vastassuunas. Keemiline reaktsioon toimub kindla kiirusega, mille mõõduks on reageerivate ainete kontsentratsiooni muutus ajaühikus.

Protsessi algul algreaktsiooni kiirus väheneb, kuna lähteainete kontsentratsioon pidevalt väheneb. Vastassuunalise reaktsiooni kiirus kasvab, sest reaktsiooniproduktide kontsentratsioon järjest suureneb. Kahe vastassuunalise protsessi üheaegse kulgemise tulemusena saabub lõpuks olek, kus mõlema reaktsiooni kiirused võrdsustuvad. Pöörduva reaktsiooni sellist olekut nimetatakse keemiliseks tasakaaluks. Keemiline tasakaal on liikuv ehk dünaamiline. Tasakaalu saabumisel reaktsioonid ei lakka. Võrdses ajavahemikus laguneb mingi kindel arv lähteainete molekule ja tekib kindel arv produktide molekule.

Kui pöörduvat reaktsiooni kirjeldab võrrand

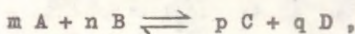


siis algreaktsiooni kiirus  $v_1 = k_1 a_A a_B$  ja vastassuunalise reaktsiooni kiirus  $v_2 = k_2 a_C a_D$ . Kordajad  $k_1$  ja  $k_2$  on nende reaktsioonide kiiruskonstandid. Keemilise tasakaalu korral, kui  $v_1 = v_2$ ,  $k_1 a_A a_B = k_2 a_C a_D$  ja

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{a_C a_D}{a_A a_B}.$$

Et konstandid  $k_1$  ja  $k_2$  on antud temperatuuril muutumatud suurused, siis on konstantne suurus ka nende suhe. Konstanti  $K$  nimetatakse keemilise tasakaalu konstantandiks.

Kui pöörduvat reaktsiooni kirjeldab võrrand



siis

$$K = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n}.$$

Tasakaalukonstandi arvuline väärtus näitab, mitu korda on pärisuunalise reaktsiooni kiirus suurem vastassuunalise reaktsiooni kiirusest antud tingimuste korral.

Keemiline tasakaal püsib seni, kuni tingimused ei muu-

tu. Kui tasakaalus olevale süsteemile lisada mingi hulk reaktsoonist osavõtvat ainet (või kõrvaldada üks reaktsiooniproductidest), muutuvad alg- ja vastassuunaliste reaktsioonide kiirused. Süsteem läheb tasakaalust välja. Mõne aja möödumisel tasakaal taastub, kuid uued kontsentratsioonid erinevad endistest. Tasakaalukonstandi arvuline väärtus seejuures ei muutu. Tasakaalukonstandi väärtus sõltub ainult temperatuurist. Tasakaaluasendi sõltuvust välisingimustest väljendab Le Chatelier' printsiip: kui muuta ühte välisingimust (kontsentratsioon, rõhku või temperatuuri), mille korral süsteem oli keemilises tasakaalus, siis nihkub tasakaal selle reaktsiooni suunas, mis toimib vastu tekkinud muutusele (kõrvaldab tema mõju).

Reageerivate ainete kontsentratsioonimuutustest põhjustatud tasakaalunihkeid kasutatakse laialdaselt kvalitatiivses analüüsis. Nende abil sunnitakse protsesse kulgema soovitud suunas. Näiteks lisatakse mingi iooni täielikuks sadestamiseks lahusesse sadestava iooni liig. Juhul kui sade lahustub hapetes. seotakse reaktsiooni käigus tekkinud  $H^+$ -ioonid mingiks vähedissotsieeruvaks ühendiks. Sademe lahustamisel sunnitakse kulgema mingit uut protsessi, mille käigus seotakse sademe koostisesse kuuluv ioon mõneks vähedissotsieeruvaks hästi lahustuvaks ühendiks (ptk. 1.3.2).

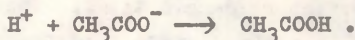
#### 1.2.5. Puhverlahused

Lahuseid, mille pH väärtus muutub teatud hulga vee, tugeva happe või aluse lisamisel vähe, nimetatakse puhverlahusteks. Puhverlahuse koostisosadeks on nõrk hape ja tema sool või nõrk alus ja tema sool. Etanaatpuhverlahuse koostises esinevad näiteks etaanhape ja mingi etanaat, ammooniumpuhverlahuse koostises aga ammoniaakhüdraat koos mingi  $NH_4$ -soolaga.

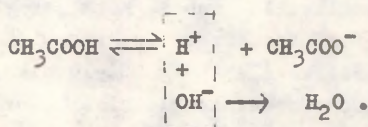
Puhverlahuste võime hoida lahuse pH väärtust praktiliselt konstantsena teatud hulga tugeva happe või aluse lisamisel põhineb sellel, et tema komponendid seovad

lahusesse viidavad või reaktsioonil tekivad  $H^+$ - või  $OH^-$ -ioonid mõneks vähedissotsieeruvaks ühendiks.

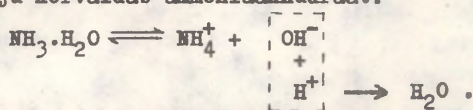
Vaatleme lähemalt mõnda puhverdamisel kulgevat reaktsiooni. Etanaatpuhverlahuses on etanaat kui tugev elektrolyüt täielikult dissotsieerunud. Etanahape kui nõrk elektrolyüt esineb lahuses põhiliselt mittedissotsieerunud kujul. Tugeva happe lisamisel etanaatpuhverlahusesse seovad etanaatioonid  $H^+$ -ioone:



Selle tulemusena tekib tugevast hapest nõrk hape ja pH muutust praktiliselt ei toimu. Tugeva leelise lisamisel etanaatpuhverlahusesse tekib teine vähedissotsieeruv ühend ( $H_2O$ ).  $OH^-$ -ioonide mõju kõrvaldab lahusest etanahape (puhvri teine komponent):



Ammooniumpuhverlahuse korral kõrvaldab lahusesse lisatava  $OH^-$ -ioonide mõju ammooniumi sool:  $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 \cdot H_2O$ .  $H^+$ -ioonide mõju kõrvaldab ammoniaakhüdraat:



Lahuse puhverdusvõimet iseloomustab puhverdu sum a h t u v u s . Mahtuvust happe (aluse) suhtes iseloomustab  $H^+$  ( $OH^-$ ) millimoolide arv, mida võib lisada 1 dm<sup>3</sup> puhverlahusesse, ilma et selle pH väärtus väheneks (suureneks) üle ühe ühiku. Puhverlahuse puhverdusvõime oleneb vastavate komponentide kontsentratsioonist. Puhvri kasutamisel muutub tema mahtuvus happe ja aluse suhtes.

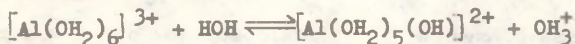
Puhverlahuseid kasutatakse sageli kvalitatiivse analüüsi praktikumis rühmade eraldamisel ja ionide tõestamisel.

#### 1.2.6. Soolade hüdrolyüs

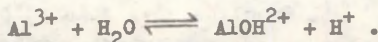
Soola hüdrolyüsiks nimetatakse lahustunud soola ionide reageerimist vee dissotsiatsioonil moodus-

tunud  $H^+$ - ja  $OH^-$ -ioonidega. Hüdroolüüsiga kaasneb keskkonna pH muutumine.

Erinevat tüüpi soolade hüdroolüüsi mehhanism on erinev. Nii võib ioonse sidemega soolade hüdroolüüsi vaadelda kui ionide ja nende hüdraatkihi vahelise polarisatsioonilise mõju tulemust. Hüdraatkihi lagunemise aste ja iseloom sõltuvad katiooni ja aniooni loomusest. Hüdraatkihis asuvad katioonid on seotud vee molekulidega doonor-aktseptorsideme abil. Mida suurem on katiooni laeng ja väiksem tema mõõde, seda märgatavamalt ilmnevad tal omadused olla elektronipaari aktseptoriks: tekib tugevam  $M-OH_2$ -side. Vastavalt sellele polariseerub O-H-side koordineeritud vee molekulides üha tugevamini, mis omakorda tugevdab vesiniksideme moodustumist koordineeritud veemolekulide ja lahusti molekulide vahel. Kõik see võib põhjustada O-H-sideme katkemist koordineeritud veemolekulis ning vesiniksideme muutumist kovalentseks  $OH_3^+$ -iooniks ja metalliiooni sisaldavaks hüdroksoakvakompleksiks. Kooskõlas katioonide aktseptoorse võime järkjärgulise tugevnemisega on võimalik kaks juhtu: a) koordineeritud veemolekulid ei lagune märgatavalt. Selliselt käituvad nõrgad elektronipaaride aktseptorid (leelis- ja leelismuldmetallide katioonid); b) vee molekulid lagunevad pöördvalt. Selle tulemusena tekivad hüdroksoakvakompleksid:



ehk tinglikult



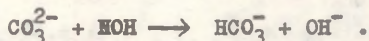
Lahusesse tekib  $H^+$ -ioonide liig. Sellise skeemi järgi hüdroolüüsib hulk kahe- ja kolmelaengulisi katioone, nagu  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ .

Et anioonide hüdratatsioon toimub vesiniksideme arvel, võib aniooni ja vee molekulide polarisatsiooniline mõju põhjustada vesiniksideme muundumist kovalentseks. Seejuures võidakse prooton vee molekuli küljest ära rebida ja liita aniooniga. Mida väiksem on aniooni mõõde ja

suurem tema laeng, seda tugevam elektronipaari doonor ta on ja seda kergemini rebib ta prootoni vee molekuli küljest ära. Sõltuvalt aniooni doonoraktiivsusest esinevad järgmised võimalused:

a) koordineeritud veemolekulide märgatavat lagunemist ei toimu ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ );

b) vee molekulid lagunevad pöördvalt:

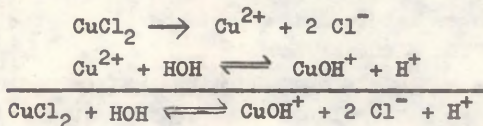


Viimasel juhul muutub lahus hüdrolüüsi tulemusena leeliseliseks. Seda tüüpi reaktsioonid on iseloomulikud keskmise tugevusega doonoritele - kahe- ja mitmelaeangulistele anioonidele ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Soola hüdrolüüsi s u m m a a r n e efekt määratakse nii katiooni kui aniooni iseloomuga. Üldse võib esineda neli erijuhtu.

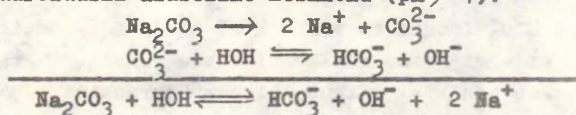
a) Soola dissotsiatsioonile tekkivad katioonid ja anioonid on mõlemad vähe polariseerivad. Sel juhul hüdrolüüsi ei toimu ja lahuse pH = 7. Sellesse rühma kuuluvad tugevatest hapetest ja tugevatest alustest moodustunud soolad.

b) Soola dissotsiatsioonil tekivad keskmiselt polariseeriv kation ja vähepolariseeriv anioon. Sel juhul muutub lahus hüdrolüüsi tõttu happeliseks (pH < 7):



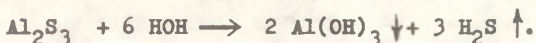
Sellesse rühma kuuluvad nõrkadest alustest ja tugevatest hapetest moodustunud soolad.

c) Sool dissotsieerub nõrgalt polariseerivaks katiooniks ja keskmiselt polariseerivaks aniooniks. Sel juhul tekib hüdrolüüsil aluseline keskkond (pH > 7):

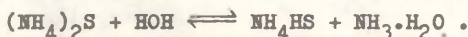


Selle rühma soolad on moodustunud tugevatest alustest ja nõrkadest hapetest.

d) Soola dissotsiatsioonil tekivad katioon ja anioon on mõlemad keskmise polariseeriva toimega. Viimasel juhul toimub soola täielik hüdroolüüs. Reaktsiooni tulemusena moodustuvad vähelahustuv alus ja nõrk hape:



Mitmealuseliste hapete ja mitmehappeliste aluste soolad hüdroolüüsuvad astmeliselt:



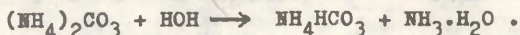
Ioonse sidemega soolade hüdroolüüsil oksüdatsiooniaset ei muutu.

K o v a l e n t s e sidemega soolade ( $\text{SiCl}_4$ ) hüdroolüüs on teistsugune. Enamik neist vees ioonideks ei lagune, mistõttu nende pöördumatu hüdroolüütiline lagunemine toimub vahetult ja on üldiselt väga keerukas. Seda tüüpi hüdroolüüsiga võivad kaasneda polümeerseste komplekside teke ja redoksreaktsioonid.

Soolade hüdroolüüsivõimet antud tingimustes iseloomustab hüdroolüüsiasetus. Viimane väljendab soola hüdroolüüsunud molekulide arvu ja lahustunud molekulide üldarvu suhet. Lahuse lahjendamine ja temperatuuri tõstmine suurendavad soola hüdroolüüsiaset.

Keemilises analüüsis on hüdroolüüsireaktsioonidel suur tähtsus. Aluminaadi hüdroolüüsi kasutatakse näiteks  $\text{Al}^{3+}$ -ioonide tõestamiseks.

Analüüsi seisukohalt pole hüdroolüüs mitte alati soovitatav nähtus. Näiteks hüdroolüüsuvad II ja III r. rühmareaktiivid (vastavalt  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ja  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ) tugevasti:

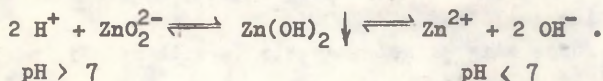


Kuna tekivad  $\text{HCO}_3^-$ -ioonid ei sadesta II r. ja  $\text{HS}^-$ -ioonid III r. katioone, siis ei toimu analüüsil nende rühmade eraldamist. Katioonide analüüsi käigus tuleb rühmareaktiivide hüdro-

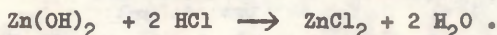
rolüüsi takistada - nihutada selle tasakaalu vasakule. Seda tehakse ammoniaagi vesilahuse lisamisega.

### 1.2.7. Amfoteersus

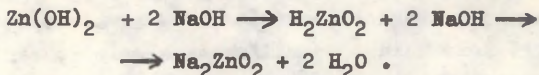
Peale hapete ja aluste on olemas veel ühendid, millel on nii hapete kui aluste omadused. Niisuguseid ühendeid nimetatakse amfoteerseteks ja nähtust ennast amfoteersuseks. Paljude amfoteersete metallide vähelahustuvad hüdrosiidid lahustuvad nii hapete kui leeliste toimel. Sellisteks hüdrosiidideks on  $Al(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_2$  jt. Olenevalt tingimustest võivad nad disotsieeruda kahesuuguselt:



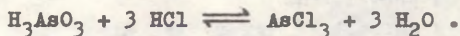
Mõlemal juhul tekivad sool ja vesi. Näiteks  $Zn(OH)_2$  lahustumisel vesinikkloriidhappes tekib tsinkkloriid:



Selles reaktsioonis ilmnevad tsinkhüdrosiidil aluselised omadused.  $Zn(OH)_2$  reageerimisel naatriumhüdrosiidiga moodustub naatriumtsinkaat (ilmnevad happelised omadused):



Amfoteersusena tuleb vaadata ka järgmist tüüpi protsessesse:



Amfoteersust kasutatakse keemilises analüüsis laialdaselt ionide eraldamiseks. Näiteks võib III r. analüüsil leelise liia mõjul viia osa ioone lahusesse. Amfoteersuse tõttu tekivad lahustuvad  $AlO_2^-$ ,  $CrO_2^-$  ja  $ZnO_2^{2-}$ . Mitteamfoteersed katioonid sadenevad nendes tingimustes hüdrosiididena. Lahuse happesuse muutmisel võib  $AsO_3^{3-}$  ja  $AsO_4^{3-}$  ioone üle viia katioonideks ja luua tingimused nende sadenemiseks sulfiididena.

### 1.2.8. Kontrollküsimused

1. Mis on lahus?
2. Mis on solvaat, mis on hüdraat?
3. Millest oleneb tahkete ainete lahustuvus?
4. Tooge näiteid lahustuvuse kasutamise kohta keemilises analüüsis.
5. Mis on ionisatsioon?
6. Mis on elektrolüütiline dissotsiatsioon?
7. Miks lahustab vesi hästi polaarsete aineid?
8. Mis on dissotsiatsiooniate, mis dissotsiatsioonikonstant? Millest nad olenevad?
9. Kirjutage  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja  $\text{H}_2\text{S}$  dissotsiatsioonikonstantide avaldised.
10. Tooge viis näidet tugevate ja viis näidet nõrkade elektrolüütide kohta.
11. Selgitage ionide kontsentratsiooni ja aktiivsuse mõisted.
12. Mida iseloomustab aktiivsustegur?
13. Millise suurusega saab iseloomustada keskkonna happesust?
14. Mis on keemiline tasakaal?
15. Mida iseloomustab reaktsiooni kiirus?
16. Mida iseloomustab reaktsiooni tasakaalukonstant?
17. Tooge kolm näidet keemilise tasakaalu suunamise kohta.
18. Kudas on reaktsioon mittepöörduv?
19. Mis on puhverlahus?
20. Milles seisneb puhverdusmehhanism?
21. Mis on puhverdusmahtuvus?
22. Soolade hüdrolyüüsi mehhanism.
23. Kuidas liigitada sooli hüdrolyüüsi seisukohalt?
24. Mis on hüdrolyüüsiaste?
25. Kirjutada järgmiste soolade hüdrolyüüsi võrrandid ioonsel kujul:  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .
26. Kirjutage võrrandid reaktsioonidele, mis toimuvad fosfaatpuhveris (mille koostisosadeks on  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ja  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) HCl- ja KOH-lahuste lisamisel.

27. Milline pH väärtus on  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$  ja  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  vesilahustel?

28. Kuidas võib hüdrolüüsiprotsesse tagasi tõrjuda?

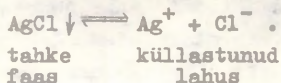
29. Kirjutage võrrandid reaktsioonidele, mis iseloomustavad  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ja  $\text{AsO}_4^{3-}$  amfoteersust.

### 1.3. TASAKAALUD HETEROGEENSETES SÜSTEEMIDES

#### 1.3.1. Lahustuvuskorrutise mõiste

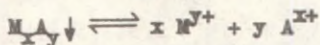
Kõige sagedamini puututakse kvalitatiivse analüüsi käigus kokku selliste heterogeensete süsteemidega, mis koosnevad sademest ja temaga kokkupuutes olevast sama aine küllastatud lahusest. Heterogeense süsteemi osi, mida üksteisest lahutavad eralduspinnad, nimetatakse süsteemi faasideks. Sade ja tema küllastunud lahus on heterogeense süsteemi eri faasid.

Kui mingi raskesti lahustuv sool, näiteks  $\text{AgCl}$ , viia kokkupuutesse veega, siis eralduvad soola pinnalt  $\text{Ag}^+$ - ja  $\text{Cl}^-$  ioonid ja lähuvadioonihüdraatidena lahusesse. Lahustusprotsessiga samaaegselt hakkab toimuma vastassuunaline protsess:  $\text{Ag}^+$ - ja  $\text{Cl}^-$ -ioonid alluvad kristallvõre vastasmärgiliselt laetud ionide külgetõmbele ja moodustavad  $\text{AgCl}$  kristalle. Aine ionide kontsentratsiooni suurenedes aine lahustumiskiirus väheneb ja sadenemiskiirus kasvab. Lõpuks protsesside kiirused võrdsustuvad: süsteemi eri faaside vahel tekib dünaamiline tasakaal (igas ajaühikus läheb lahusesse samasugune hulk ainet, kui seda kristallub sademe pinnale):



Rakendades sellele tasakaalule massitoimeseadust ja võttes arvesse, et tahke faasi aktiivsus lahuses ( $a_{\text{AgCl}}$ ) on konstantne suurus, saame:  $a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = L_p$ . Seega kindlal temperatuuril on raskesti lahustuva elektrolüüdi küllastunud lahuses tema koostisesse kuuluvate ionide aktiivsuste korrutis jääv suurus. Seda suurust nimetatakse lahustuvuskorrutiseks ja tähistatakse sümboliga  $L_p$ .

Kui raskesti lahustuvaks aineks on  $M_xA_y$ , siis tema disotsiatsiooni kirjeldab võrrand



ja lahustuvuskorrutis avaldub järgmiselt:

$$L_{P_{M_xA_y}} = a_M^x \cdot a_A^y.$$

Raskesti lahustuvate ainete lahustuvuskorrutiste väärtused on toodud keemia käsiraamatutes.

### 1.3.2. Sademe teke ja lahustumine

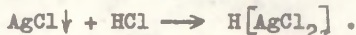
Kui raskesti lahustuva elektrolüüdi  $M_xA_y$  kohal olev lahus ei ole küllastunud, siis  $a_M^x \cdot a_A^y < L_{P_{M_xA_y}}$ . Nendes tingimustes sade lahustub. Lahustumine kestab seni, kuni saabub tasakaal:  $a_M^x \cdot a_A^y = L_{P_{M_xA_y}}$ . Tingimustes, kusioonkorrutis on suurem lahustuvuskorrutisest,  $a_M^x \cdot a_A^y > L_{P_{M_xA_y}}$ , toimub vähelahustuva ühendi  $M_xA_y$  sadenemine. Sademe eraldumine kestab seni, kuni süsteem on uuesti saavutanud tasakaalu.

Ioonide aktiivsust muutes saame esile kutsuda nii sadenemist kui ka sademe lahustumist. Kui me näiteks lisame  $BaSO_4$  küllastunud lahusesse  $BaCl_2$ -lahust (suurendame  $Ba^{2+}$ -ioonide kontsentratsiooni), siis põhjustame täiendava koguse  $BaSO_4$  sademe väljalangemise lahusest. Sademe eraldumine kestab seni, kuni täidetakse tingimus  $a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = L_{P_{BaSO_4}}$ .

S a m a n i m e l i s e iooni lisamine raskesti lahustuva elektrolüüdi lahusesse vähendab sademe lahustuvust. Seda asjaolu kasutatakse ainete täielikumaks sadestamiseks: lahuses kujundatakse sadestava reaktiivlii g. Muude võrdsete tingimuste korral on igasugune ioonide eraldumine seda täielikum, mida vähem lahustuv on ühend, mille koostisesse sadestatav ioon on viidud.  $Pb^{2+}$ -ioone võib sadestada kloriidi, sulfaadi või sulfiidina. Nende lahustuvuskorrutised on järgmised:  $L_{P_{PbCl_2}} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $L_{P_{PbSO_4}} = 2,2 \cdot 10^{-8}$  ja

$L_{\text{PbS}} = 1,1 \cdot 10^{-27}$ . Seega kõige suurema lahustuvusega on pliiikloriid, kõige väiksemaga pliiisulfiid.

Reaktiivi liig sadestamisel ei tohi olla ka liiga suur. Viimasel juhul võib sade hakata lahustuma uue protsessi toimumise tulemusena. Näiteks  $\text{Ag}^+$ -ioonid sadenevad vesinikkloriidhappe toimel:  $\text{Ag}^+ + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{H}^+$ . Vesinikkloriidhappe suure liia korral hakkab sade lahustuma vees hästi lahustuva kompleksühendi moodustumise tõttu:



Sademed võivad lahustuda veel vesiniksoolade moodustumise tulemusena:



ja amfoteersuse tõttu:



Kuid ka juhul, kui nimetatud kõrvalprotsessid ei toimu, ei ole üle 1,5-kordse reaktiivi liia kasutamine otstarbekas. Nendes tingimustes ilmneb nn. s o o l a e f e k t, mis seisneb selles, et lahustes, kus on palju ioone, muutuvad ioonide aktiivsused, mille tõttu sademe lahustuvus suureneb.

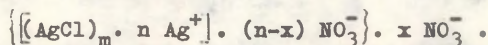
Väga tähtsat osa sadestusreaktsioonide puhul etendab lahuse pH v ä ä r t u s. Raskemetallide hüdroksiidide ja nõrkade hapete soolade täielik sadestamine on võimalik ainult õige pH väärtuse loomisel. Mida väiksem on lahustuvuskorrutis, seda väiksemal sadestava iooni kontsentratsioonil on võimalik sademe teket esile kutsuda. Peale lahustuvuskorrutise on määrava tähtsusega ka vastava nõrga happe dissotsiatsioonikonstantide väärtused. Mida väiksemad viimased on, seda suuremal määral väheneb sadestava iooni kontsentratsioon  $\text{H}^+$ -ioonide mõjul ja seda suurem on täielikuks sadestamiseks vajalik pH väärtus. Süsihape ( $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$ ) on tunduvalt nõrgem kahealuseline hape kui oblikhape ( $K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5}$ ). Seepärast sadenevad  $\text{Ca}^{2+}$ -ioonid  $\text{CaCO}_3$ -na, kui pH = 9, kuid  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ -na, kui pH = 4, olgugi et sadenevate soolade lahustuvuskorrutised on samas suurusjärgus:  $L_{\text{PbCaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ ,  $L_{\text{PbCaC}_2\text{O}_4} = 2,6 \cdot 10^{-9}$ .



### 1.3.3. Kolloidlahused

Kolloidlahuste moodustumine on analüüsil ebasoovitav nähtus. Selle tulemusena ei toimu ainete täielikku sadenemist.

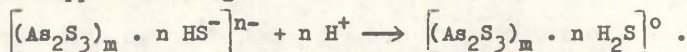
Kolloidosakese tuumaks on mingi vähelahustuva aine molekulide agregaat, näiteks  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$ ,  $[\text{AgCl}]_n$ ,  $[\text{As}_2\text{S}_3]_p$  jt. Need laenguta osakesed adsorbeerivad lahusest samanimelisi ioone ja olenevalt lahuse ja sademe koostisest laaduvad positiivselt või negatiivselt. Kui näiteks sadestada  $\text{AgCl}$  lahusest, milles on liias  $\text{Ag}^+$ -ioone, siis tekivad positiivselt laetud osakesed  $[(\text{AgCl})_m \cdot n \text{Ag}^+]^{n+}$ ;  $\text{Ag}^+$ -ioonid moodustavad primaarse adsorptsioonikihi. Toimub aga sadenemine lahuses, milles on liias  $\text{Cl}^-$ -ioonid, tekivad negatiivse laenguga osakesed  $[(\text{AgCl})_m \cdot p \text{Cl}^-]^{p-}$ ; primaarses adsorptsioonikihis on  $\text{Cl}^-$ -ioonid. Laengu olemasolu tõttu koondab primaarne adsorptsioonikiht enda ümber teatud arvu vastasmärgilisi ioone. Tekib sekundaarne adsorptsioonikiht. Osake kannab küll esialgset laengut, kuid absoluutväärtuselt on see väiksem esialgsest laengust. Primaarses adsorptsioonikihis olevad ioonid seotakse tuumaga suhteliselt tugevasti. Sekundaarne adsorptsioonikiht läheb sujuvalt üle difuusseks adsorptsioonikihiks. Sellist osakest nimetatakse mitselliks. Viimase ehitust kirjeldab järgmine skeem:



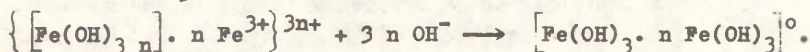
Kolloidosakeste mõõtmed on palju suuremad kui tõelistes lahustes esinevate osakeste mõõtmed.

Kolloidlahused on püsivad seni, kuni dispergeeritud osakestel on olemas laeng. Kui kolloidosakesed mingil põhjusel kaotavad oma elektrilaengu, siis liituvad nad molekulidevaheliste tõmbejõudude mõjul. Seda protsessi nimetatakse koagulatsiooniks. Viimasele järgneb sedimentatsioon: liitunud osakeste väljasadenemine raskusjõu mõjul. Koagulatsiooni saab esile kutsuda lahuste kuumutamise või mingi elektrolüüdi lisamisega.

Üks elektrolüüdi dissotsiatsioonil tekkinudioonidest (katioon või anioon) kõrvaldab kolloidosakese laengu. Näiteks võib  $As_2S_3$  kolloidlahust koaguleerida vähese hulga vesinikkloriidhappe lisamisega:



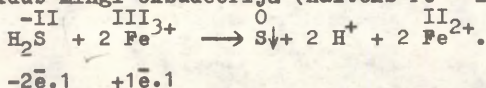
$Fe(OH)_3$  kolloidlahuste positiivset laengut võib kaotada vähese hulga  $NH_3$ -lahuse lisamisega:



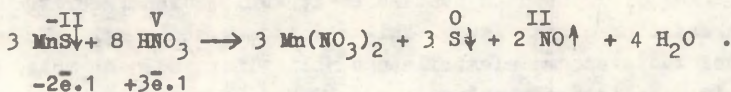
Elektrolüütide koaguleeriv toime kasvab mitselli laengut kompenseeriva iooni laengu suurenemisel.

Koaguleerunud sade sisaldab koaguleeriva elektrolüüdi ioone. Kui sellist sadet pesta puhta veega, siis eemalduvad sademest elektrolüüdiioonid ning sade muutub lahustuvaks. Tekib uuesti kolloidlahus. Sademe lahustumist kolloidlahuse moodustumise tõttu nimetatakse peptisatsiooniks. Sademete pesemisel tuleb peptisatsiooni vältida. Seetõttu pestakse peptiseeruda võivaid sademeid mingi elektrolüüdi lahusega.

Keemilisel analüüsil võivad kolloidlahused moodustuda peamiselt sadestus-, redoks- ja hüdrolüüsireaktsioonidel. Nii võib kolloidne väävel tekkida sulfiidi sadestamisel, kui lahuses leidub mingi oksüdeerija (näiteks  $Fe^{3+}$ -ioonid):



Kolloidse vääveli moodustumisega ollakse hädas ka sulfiidide lahustamisel lämmastikhappes:



#### 1.3.4. Kontrollküsimused

1. Lahustuvuskorruptise mõiste.
2. Sademe tekke ja lahustumise tingimused.

3. Sademe lahustumist mõjustavad faktorid ja protsessid.

4. Milliseid vigu põhjustab sadestava reaktiiviga suure liiga kasutamine sadestamisel?

5. Miks lahustub  $\text{BaCO}_3$  sade etaanhappes, aga ei lahustu väävelhappes?

6. Kuidas mõjustavad temperatuuri muutused sademe teket ja lahustumist?

7. Kirjutage järgmiste ühendite lahustuvuskorruptuste avaldised:  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{MgHPO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{PbCl}_2$ .

8. Millise laenguga kolloidosaakesed tekivad, kui a)  $\text{AlCl}_3$ -lahusesse lisada mõned tilgad lahjendatud  $\text{KOH}$ -lahust ja b) kui  $\text{KOH}$ -lahusesse lisada mõned tilgad  $\text{AlCl}_3$ -lahust?

9. Kirjeldage mitselli ehitust.

10. Mis on koagulatsioon, sedimentatsioon ja peptisatsioon?

11. Tooge 3 näidet kolloidlahuste segava mõju kohta analüüsil.

12. Kuidas vältida kolloidlahuste moodustumist?

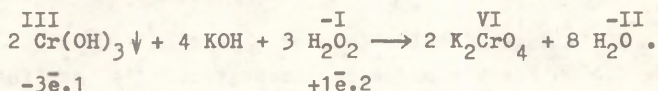
#### 1.4. REDOKSREAKTSIOONID

Redutseerimis-oksüdeerimisreaktsioonideks ehk lühendatult redoksreaktsioonideks nimetatakse niisuguseid reaktsioone, mille käigus elektronid lähevad ühtedelt osakestelt üle teistele. Selle tulemusena muutub oksüdatsioonaste. Oksüdeerija on aatom, ioon või molekul, mis liidab elektrone ja ise seejuures redutseerub. Redutseerija loovutab elektrone ja ise oksüdeerub. Redoksreaktsioonidest võtavad alati samaaegselt osa nii oksüdeerija kui redutseerija. Nende kaalulised kogused on sellised, et oksüdeerija poolt liidetud elektronide üldarv võrdub redutseerija poolt loovutatud elektronide üldarvuga. Seda seaduspärasust kasutatakse redoksvõrrandite tasakaalustamisel. Redoksreaktsiooni tulemusena toimuvad kaks osa-

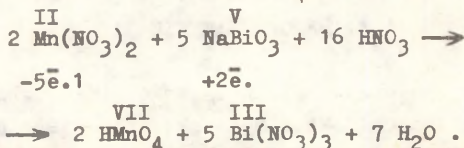
reaktsiooni: oksüdeerumine ja redutseerumine. Reaktsiooni tulemusena tekivad uus oksüdeerija ja redutseerija, kuid viimaste redoksomadused on nõrgemad.

Erinevad oksüdeerijad, aga samuti erinevad redutseerijad on keemilistes reaktsioonides erineva aktiivsusega. Mida kergemini aatom või ioon kaotab elektrone, seda tugevam redutseerija ta on (ja vastupidi). Mitte kõik oksüdeerijad ei saa reageerida mis tahes redutseerijaga. Reaktsiooni võimalikkuse määrab redokspotentsiaalide erinevus.

Redoksreaktsioone kasutatakse laialdaselt ionide eraldamisel ja tõestamisel. Nii näiteks võib  $\text{Cr}^{3+}$ -ioone eraldada  $\text{Fe}^{3+}$ - ja  $\text{Mn}^{2+}$ -ioonidest vesinikperoksiidi abil leeliselises keskkonnas oksüdeerimisel:



Moodustuvad  $\text{CrO}_4^{2-}$ -ioonid värvivad lahuse kollaseks.  $\text{Fe}^{3+}$ - ja  $\text{Mn}^{2+}$ -ioonid moodustavad vähelahustuvad hüdroksiidid (vastavalt  $\text{Fe(OH)}_3$  ja  $\text{Mn(OH)}_2$ ).  $\text{Mn}^{2+}$ -ioonide tõestamiseks võib neid oksüdeerida violetse värvusega  $\text{MnO}_4^-$ -ioonideks:



Redoksreaktsioonid toimuvad ka sulfiidide lahustamisel lämmastikhappes (ptk. 1.3.2).

#### 1.4.1. Redokspotentsiaali mõiste.

##### Redoksreaktsiooni suund

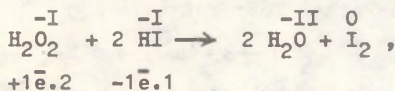
Ainete redoksvõime kvantitatiivseks iseloomustajaks on redokspotentsiaali (E) väärtus:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{oks}}^x}{a_{\text{red}}^y} ,$$

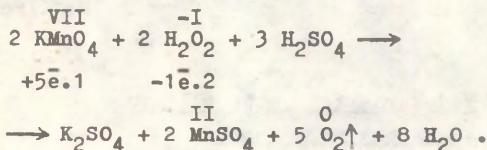
kus  $a_{\text{oks}}$  ja  $a_{\text{red}}$  on oksüdeerunud ja redutseerunud vormide ak-

tiivsused, x ja y - oksüdeerunud ja redutseerunud vormide ees olevad kordajad osareaktsiooni võrrandis, n - elementaarprotsessis üleantavate elektronide arv ja  $E^{\circ}$  - antud süsteemi normaalredokspotentsiaal ( $E$  väärtus tingimustes, kus  $a_{\text{oks}} = a_{\text{red}}$  ja  $a_{\text{H}^+} = 1$ ). Redokspotentsiaali väärtusi väljendatakse voltides. Nagu avaldisest näha, sõltub redokspotentsiaali väärtus süsteemi normaalpotentsiaali väärtusest, aine oksüdeerunud ja redutseerunud vormide kontsentratsioonide suhtest, lahusti loomusest, lahuse koostisest, temperatuurist jm. Kõikide süsteemide redokspotentsiaalide väärtused esitatakse süsteemi  $2 \text{H}^+ + 2 \bar{e} = \text{H}_2$  suhtes. Väärtus  $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ}$  on tinglikult võetud võrdseks nulliga. Normaalredokspotentsiaalide väärtused on toodud keemia käsiraamatutes.

Paljud ained ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  jt.) esinevad redoksreaktsioonides alati oksüdeerijatena, osa aineid ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{KI}$  jt.) aga ainult redutseerijatena. Nende kõrval esineb ka aineid, mis olenevalt keskkonnatingimustest võivad olla nii oksüdeerijad kui redutseerijad. Nii on vesinikperoksiid happelises keskkonnas  $\text{I}^-$ -iooni suhtes oksüdeerija:



kuid kaaliumpermanganaadi suhtes redutseerija:

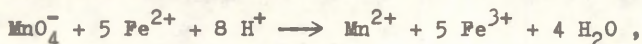


Ainete selline käitumine redoksreaktsioonides on põhjustatud nendes esinevate ionide ja aatomite elektronkatete ehitusest - võimest elektrone liita või loovutada.

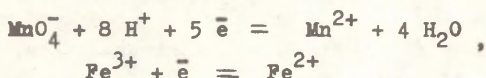
Mida väiksem on süsteemi redokspotentsiaali väärtus, seda tugevam redutseerija on tema redutseeritud vorm (ja nõrgem oksüdeerija tema oksüdeeritud vorm). Normaalredokspotentsiaali väärtuse põhjal võib öelda, et  $\text{F}_2$  on väga tugev ok-

südeerija, kuna  $E^{\circ}_{F_2/2F^-} = 2,85$  V.  $F^-$ -ioon on aga väga nõrk redutseerija.  $H^-$ -ioonid on väga tugevad redutseerijad, sest  $E^{\circ}_{H_2/2H^-} = -2,26$  V. Järelikult  $H_2$  on väga nõrk oksüdeerija.

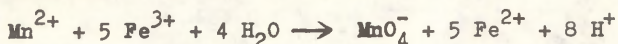
Redokspotentsiaalide väärtuste põhjal saab otsustada ka redoksreaktsiooni suuna üle. Kui soovime näiteks teada saada, kas  $MnO_4^-$ -ioonid on suutelised oksüdeerima  $Fe^{2+}$ -ioone vastavalt võrrandile



tuleb leida vastavate osareaktsioonide



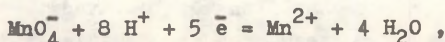
redokspotentsiaalide väärtused ( $E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,52$  V ja  $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$  V). Normaalingimustes saab oksüdeerijaks olla  $MnO_4^-$ , kuna esimese osareaktsiooni  $E^{\circ}$  väärtus on suurem kui teisel osareaktsioonil. Seega on reaktsioon normaalingimustes teostatav. Pöördreaktsioon



ei saa toimuda. Viimasel juhul oleks oksüdeerijaks  $Fe^{3+}$ -ioonid ja redutseerijaks  $Mn^{2+}$ -ioonid, kuid  $E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} < E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ .

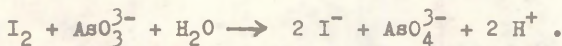
#### 1.4.2. Redoksreaktsioonide sõltuvus keskkonna happesusest

Kui osareaktsiooni võrrandis esinevad  $H^+$ -ioonid, nagu reaktsioonis



siis on selle süsteemi redokspotentsiaali väärtus ka keskkonna happesusest:





Olulist mõju redoksreaktsioonide suunale ja ulatusele avaldavad veel ained, mis moodustavad mõne redoksreaktsioonist osavõtva iooniga kas vähedissotsieeruva või -lahustuva ühendi.

### 1.4.3. Kontrollküsimused

1. Mille poolest erinevad redoksreaktsioonid teistest keemilistest reaktsioonidest?

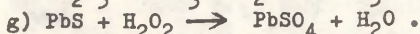
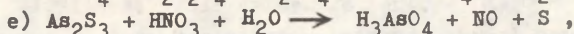
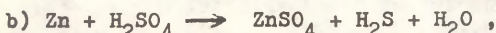
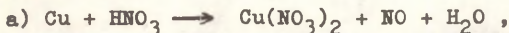
2. Millised järgmistest protsessidest on oksüdeerumise, millised redutseerumise protsessid?  $\text{N} \longrightarrow \text{N}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-} \longrightarrow \text{S}^{6+}$ ,  $2 \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2$ ,  $\text{N}^{3-} \longrightarrow \text{N}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+} \longrightarrow \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^0 \longrightarrow \text{Cl}^-$ ,  $\text{Pb}^{2+} \longrightarrow \text{Pb}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{7+} \longrightarrow \text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

3. Oksüdeerija, redutseerija, oksüdeerumise ja redutseerumise mõisted.

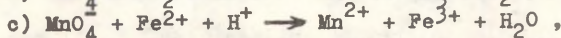
4. Miks esinevad  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  redoksreaktsioonides ainult oksüdeerijatena, kuid  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ja  $\text{MnO}_2$  redoksomadused olenevad reaktsiooni tingimustest?

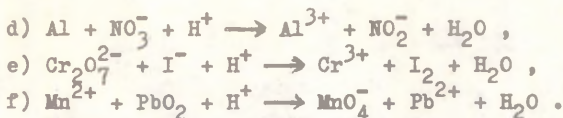
5. Miks esinevad  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaBr}$  redoksreaktsioonides alati redutseerijatena?

6. Leidke koefitsiendid järgmistele redoksreaktsioonide võrranditele:



7. Leidke koefitsiendid allpool toodud reaktsioonidele:





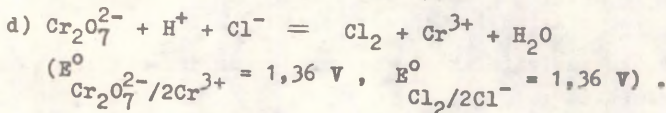
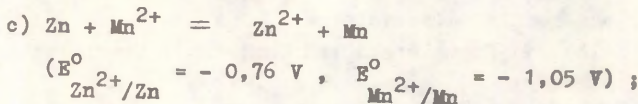
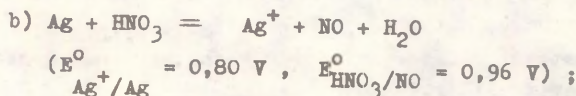
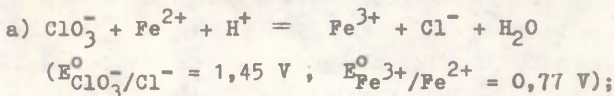
8. Millal oleneb redoksreaktsiooni suund lahuse happesusest?

9. Redokspotentsiaali ja normaalredokspotentsiaali mõisted.

10. Redoksreaktsioonide suunamise võimalused.

11. Tooge näiteid redoksreaktsioonide kasutamise kohta keemilises analüüsis.

12. Kas järgmised redoksreaktsioonid võivad kulgeda normaaltingimustel? Milliste süsteemide redokspotentsiaali väärtus oleneb lahuse happesusest?

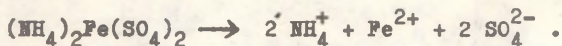


## 1.5. KOMPLEKSÜHENDID

### 1.5.1. Kompleksühendite ehitus

Kõrgemat järku keemilised ühendid jagunevad vastavalt nende dissotsiatsiooni iseloomule kaksiksooladeks ja kompleksühenditeks.

Kaksiksoolad dissotsieeruvad kõigiks neis sisalduvateks ioonideks:

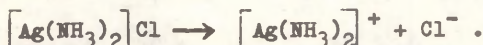


Kompleksühendite dissotsiatsioon toimub kahes järgus.

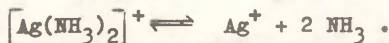
Enamikus kompleksühendites esineb s i s e - ja v ä - l i s s f ä ä r . Kompleksühendis  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$  moodustab sisesfääri  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  ja välissfääri  $\text{Cl}^-$ -ioonid. Kompleksühendi sisesfääri tsentraalaatomit või iooni nimetatakse k o m p l e k s i m o o d u s t a j a k s , selle ümber koordineerunud ioone, aatomeid või aatomite rühmi l i g a n d i d e k s . Vaadeldud kompleksühendis on kompleksimoodustajaks  $\text{Cu}(\text{II})$ , ligandiks  $\text{NH}_3$  molekulid. Kompleksühendite empiirilistes valemites asetatakse kompleksühendi sisesfäär nurksulgudesse. Kompleksi laeng võrdub kompleksimoodustaja ja ligandide laengute algebralise summaga. E l e k t r i l a e n g u järgi jaotatakse kompleksühendid laenguta osakesteks, komplekskatioonideks ja kompleksanioonideks. Esimest tüüpi kompleksidel puudub välissfäär.

Kompleksimoodustumisvõime ilmneb kõige tugevamini perioodilise süsteemi suurte perioodide keskosas paiknevatel elementidel, eriti III r. elementidel.

Kompleksühendid dissotsieeruvad k a h e s j ä r - g u s . Esimeses järgus eralduvad üksteisest kompleksi sise- ja välissfäär:



Protsess kulgeb täielikult. Teises järgus dissotsieerub kompleksi sisesfäär:



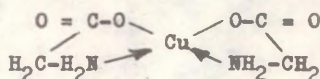
See protsess toimub osaliselt. Mida väiksemal määral toimub viimane dissotsiatsioon, seda püsivam on kompleks. Kompleksi sisesfääri dissotsiatsioonikonstanti nimetatakse kompleksi e b a p ü s i v u s k o n s t a n d i k s .  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  eba- püsivuskonstant avaldub järgmiselt:

$$K_e = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{NH}_3}^2}{a_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}} = 6,8 \cdot 10^{-8} .$$

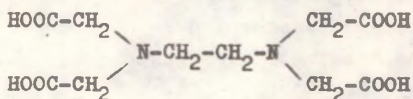
### 1.5.2. Kelaadid (sisekompleksühendid)

Katioonidest ja orgaanilistest reaktiividest moodustunud kompleksühendid kuuluvad tavaliselt kelaatide ehk sisekompleksühendite klassi. Orgaanilise ühendi soolamoodustamisvõime sõltub happeliste omadustega funktsionaalsete rühmade (-COOH, -OH, -NOH, -SO<sub>3</sub>H) sisaldusest tema molekulis. Nende rühmituste H<sup>+</sup>-ioonid asenduvad teatud tingimustes metallide ioonidega. Kui niisuguse rühmituse kõrval sisaldab orgaanilise aine molekul veel teist rühmitust, mis etendab katiooni suhtes ligandi osa, siis võib katioon üheaegselt seonduda kahe erineva funktsionaalse rühmitusega - asendada vesinikku ja seonduda koordinaatiivselt ligandiga. Sel juhul tekivad kelaadid. Kui kelaatides on happeliste rühmade arv võrdne tsentraalaatomi laenguga, siis on kelaat laenguta ja tal puudub välissfäär. Tingituna kahe erineva funktsionaalse rühmituse osavõtust kompleksi moodustamisest on kelaadid alati tsüklilise ehitusega.

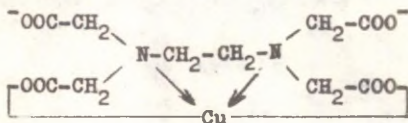
Kelaatide lihtsamaks esindajaks on vaasklükokollaat:



Väga püsivad ja vees hästi lahustuvad on kompleksid, mille moodustab etüleendiamiintetraetaanhape



või tema dinaatriumisool. Cu<sup>2+</sup>-kompleksonaadi struktuuri võib lihtsustatult kujutada järgmiselt:



Kelaatide moodustamiss täielikkus oleneb lahuse happesusest. Tugevalt leeliselistes ja happelistes lahustes kelaadid lagunevad. Esimesel juhul tekivad raskesti lahustuvad hüdroksiidid, teisel juhul orgaaniline aine vähedissotsieeruva happeana.

Kelaatide tekkel põhinevad analüütilised reaktsioonid on suure tundlikkusega. Peale selle ilmnevad kelaatide moodustumisel ioonidel tihti sellised omadused, mis tavaliselt jäävad märkamatuks. Neid omadusi saab kasutada reaktsioonide selektiivsuse suurendamiseks.

### 1.5.3. Kompleksühendite kasutamine analüüsis

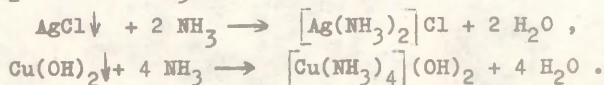
Kompleksühendeid rakendatakse analüüsi kõikidel etappidel.

Paljudel kompleksühenditel on iseloomulik ja sageli väga intensiivne värvus. Seetõttu kasutatakse neid ioonide tõe s t a m i s e l .  $\text{Cu}^{2+}$ -ioonide tõestamisel kasutatakse intensiivse sinise värvusega tetraammiinikompleksi teket:



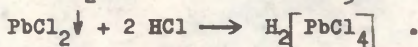
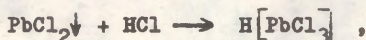
Ioonide segavat mõju on võimalik kõrvaldada m a s k e e r i m i s e t e e l . Maskeerimisel viiakse segavad ioonid mõne püsiva kompleksühendi koostisesse. Maskeerimise korral ei ole vaja segavaid ioone lahusest eemaldada sadestamise või ekstraheerimise teel. Kvalitatiivse analüüsi käigus tuleb sageli maskeerida  $\text{Fe}^{3+}$ -ioone. Selleks kasutatakse fluoriide, fosfaate, tsitraate, tartraate jt. Püsivate komplekside ( $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$  jt.) moodustumise tulemusena muutub  $\text{Fe}^{3+}$ -ioonide kontsentratsioon lahuses niivõrd madalaks, et see ei sega teise iooni tõestamist.

Komplekside moodustamist kasutatakse sageli k a s a d e m e t e l a h u s t a m i s e k s . Püsivate ammiinikomplekside moodustumise tulemusena võib lahustada  $\text{AgCl}$  ja  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  sademeid  $\text{NH}_3$ -vesilahustes:



Kompleksühendite teke võib mõnel juhul analüüsi käiku ka segada. Püsivate komplekside moodustumise tulemusena võib määratava iooni kontsentratsioon lahuses jääda niivõrd väikeseks, et reaktsioonid muutuvad vähetundlikeks. Sellisel juhul võivad analüüsi tulemused viia valedele järeldustele. Nii näiteks moodustavad orgaanilised ühendid, mille molekulis esinevad rühmitused  $-\text{CH}_2\text{OH}$  või  $-\text{CHOH}$  (glütseriin, viin ja sidrunhape), püsivaid kompleksühendeid paljude raskemetallide katioonidega, nagu  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Selle protsessi tagajärjel ei sadene loetletud metallide ioonid leeliselises keskkonnas hüdroksiididena sellise pH väärtuse juures, mis on muidu neile iseloomulik. Kompleksi moodustumisest põhjustatud vea vältimiseks tuleb katioonide analüüsi eel komplekse moodustavad reaktiivid lahusest kõrvaldada. Selleks töödeldakse lahuseid kõrgel temperatuuril oksüdeeriva seguga ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Mõned raskesti lahustuvad ained muutuvad reaktiivi liias lahustuvateks kompleksühendite moodustumise tõttu:



#### 1.5.4. Kontrollküsimused

1. Mis on kompleksühend?
2. Mille poolest erineb kompleksühend kaksikoost?
3. Määrake kompleksiooni ja kompleksimoodustaja laad järgmistes kompleksühendites:  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ ,  $\text{H}[\text{SbCl}_6]$ ,  $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SCN})_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .
4. Kirjutage järgmiste ühendite dissotsiatsiooniprotsesside võrrandid:  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KNa}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ,  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]$ .
5. Kirjutage järgmiste komplekside dissotsiatsiooniprotsesside võrrandid ja ebapüsivuskonstantide matemaatilised avaldised:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{AgCl}_2]^-$ ,  $[\text{PbI}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PbCl}_3]^-$ .
6.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{NO}_3$  ja  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  lahustele lisati KI-lahust. Esimesel juhul sadenes AgI, teisel juhul sadet ei tekkinud. Kuidas selgitate nähtust?

7. Mille poolest erinevad kelaadid tavalistest kompleksühenditest?

8. Milliste ioonide tõestamisel saab kasutada kompleksühendite moodustamist?

9. Milliste ioonide eraldamiseks saab kasutada kompleksühendite moodustamist?

10. Millist segavat mõju avaldab kompleksühendite teke analüüsikäigule?

11. Kuidas on võimalik kasutada kompleksühendite teket reaktsiooni selektiivsuse tõstmiseks?

## 2. KVALITATIIVSE POOLMIKRO- ANALÜÜSI TEHNIKA

---

### 2.1. KVALITATIIVSE ANALÜÜSI MEETODID

Uuritava objekti kvalitatiivne analüüs on võimalik tema koostisosade omaduste alusel. Sõltuvalt sellest, milliseid omadusi kasutatakse aine tunnustena ja missuguste vahenditega neid omadusi uuritakse, võib analüüsimeetodeid jaotada keemilisteks ja instrumentaalseteks.

Keemiliste meetodite korral selgitatakse objekti koostis nn. analüütiliste reaktsioonide abil, mille tulemusena koostis on tuvastatav visuaalselt, ilma abivahenditeta.

Analüütiliste reaktsioonide n.a. sobivad kasutamiseks mitmesugused tundlikud reaktsioonid, mille käigus toimuvad kergesti märgatavad muutused (sademete teke või selle lahustumine, lahuse värvuse muutumine, gaaside eraldumine jt.).

Reaktsiooni tundlikkust iseloomustatakse avastamisminimumi ja piirkontsentratsiooni abil. Avastamisminimumi all mõistetakse aine minimaalset hulka mikrogrammides ( $1 \mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$ ), mida saab avastada antud reaktiiviga antud tingimustes. Viimane ei iseloomusta reaktsiooni tundlikkust täielikult, sest oluline pole üksnes absoluutne hulk, vaid ka kontsentratsioon. Piirkontsentratsiooniks nimetatakse väikseimat kontsentratsiooni, mille juures on antud iooni antud reaktiiviga veel võimalik tõestada.

Lahuses läbiviidavaid reaktsioone, nn. katseklaasireaktsioone kasutatakse kvalitatiivses analüüsis kõige rohkem. Nende eelisteks on teostamise kiirus, suhteline lihtsus, võimalus tingimusi täpsemalt reprodutseerida ja vajaduse korral ka muuta.

Sõltuvalt analüüsiks võetava aine hulgast

eristatakse makroanalüüsi (0,1 g tahket ainet, üle 5 cm<sup>3</sup> lahust), poolmikroanalüüsi (10 - 100 mg ainet, 0,5 - 5 cm<sup>3</sup> lahust), mikroanalüüsi (0,1 - 10 mg ainet, 0,05 - 0,5 cm<sup>3</sup> lahust) ja ultramikroanalüüsi (< 0,1 mg ainet, < 0,05 cm<sup>3</sup> lahust). Loetletud analüüsimeetodid erinevad üksteisest mitte ainult analüüsiks võetava aine koguse, vaid ka ja eelkõige analüüsil kasutatavate tehniliste võtete poolest. Analüüsitava aine koguse vähenemisel muutub analüüsitehnika keerulisemaks.

Kvalitatiivse analüüsi praktikumi läbiviimine poolmikroanalüüsi meetodil loob makroanalüüsi meetodiga võrreldes rea eeliseid: väheneb reaktiivikulu ja suureneb operatsioonide kiirus.

## 2.2. KVALITATIIVSE POOLMIKROANALÜÜSI TÖÖVAHENDID JA TEHNIKA

Igale üliõpilasele kinnitatakse kogu semestriks kindel töökoht, mille korrashoiu eest ta vastutab. Töökoht tuleb üliõpilasel hoida puhas ja vaba kõrvalistest esemetest (portfellid, käekotid, raamatud jm.). Üleriiete toomine laboratooriumi on kategooriliselt keelatud.

Iga üliõpilane varustatakse individuaalse töövahendite komplektiga, kuhu kuuluvad 2 tsentrifuugikatseklaasi (sademete eraldamiseks), 2 tavalist katseklaasi (erireaktsioonide teostamiseks), klaaspulk, väike portselantiigel, alusklaas, leeginõel ja tilgapipett. Nimetatud töövahendite komplekti tagastab üliõpilane semestri lõpus pärast praktiliste tööde sooritamist.

Kvalitatiivne poolmikroanalüüs eeldab rea tehniliste võtete omandamist. Kuna üliõpilased puutuvad nendega kokku esmakordselt, siis tutvustame neid allpool lähemalt.

Nõude puhastamine. Kvalitatiivsel analüüsil kasutavad nõud peavad olema väga puhtad. Ka väikseimad kogused kõrvalisi aineid võivad analüüsi tulemusi oluliselt mõjustada. Nõusid pesta kraaniveega. Sademe eemaldamiseks katseklaasi

seinalt võib kasutada harja või pipeti kummist otsa. Sade-  
mete lahustamiseks kasutada m i n e r a a l h a p p e i d  
järgmises järjekorras: lahjendatud vesinikkloriidhape, kont-  
sentreeritud vesinikkloriidhape, lämmastikhape, kuningvesi.  
Kui happeid on vaja kasutada ka pipeti pesemiseks, siis kal-  
lata need enne katseklaasi või portselantiiglisse. Kont-  
sentreeritud happeid ja kuningvett kasutada ainult t õ m -  
b e all. Jääke mitte kallata valamusse, vaid selleks ots-  
tarbeks olevaisse savinõudesse.

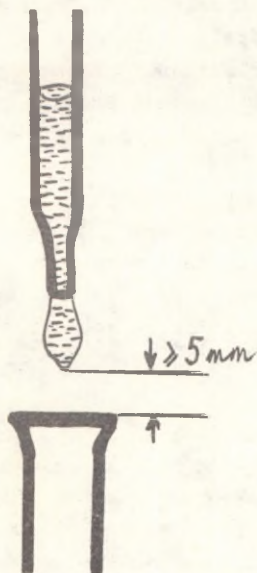
Kraaniveega pestud nõud l o p u t a d a 2 - 3 kor-  
da mõne kuupsentimeetri destilleeritud veega. Mitte unusta-  
da, et nõude loputamist on kasulikum teha mitu korda väi-  
keste hulkadega, kui üks kord suurega. Pipeti lõplikuks pu-  
hastamiseks eemaldada temalt kummivoolik ja voolutada läbi  
pipeti vett. Tilgapipette pesta pärast igakordset kasuta-  
mist.

Reaktiivilahuste võtmine. Reaktiivilahused asuvad töö-  
laual olevates statiivides nummerdatud katseklaasides ja on  
varustatud tilgapipetiga. Töötamise ajal ei ole üliõpilas-  
tel lubatud reaktiivilahuste klaase statiivist välja võtta.  
Analüüsiks vajalikud reaktiivilahused kantakse uuritavasse  
lahusesse reaktiivilahuses asuva pipeti abil. Reaktiivila-  
hust lisatakse uuritavasse lahusesse t i l k h a a v a l .  
Katgoriliselt on keelatud pipetiga puudutada selle nõu  
seinu, millesse reaktiivilahust lisatakse. Lahuse ülekan-  
dmise ajal tuleb hoida reaktiivilahuse pipetti v ä h e m a l t  
0,5 cm k õ r g u s e l k a t s e k l a a s i k o h a l  
(joon. 1). Pärast reaktiivilahuse ülekanmist asetada pi-  
pett tagasi temale ettenähtud kohale. Erinevate reaktiivi-  
lahuste pipettide äravahetamine muudab lahused tarvitamis-  
kõlbmatuks. Pipette ei tohi hoida ka töölaual.

Juhul kui üliõpilane on eksinud esitatud nõuete vastu,  
peab ta viivitamatult puhastama saastatud reaktiivinõud ja  
nende pipetid ning paluma preparaatorit või vanemlaboranti  
täita need puhta reaktiivilahusega.

Katseid tehes tuleb üldjuhul kasutada võimalikult väi-

kesi lahuste koguseid (1 - 2 tilka tõestamiseks, 15 - 20 tilka segu süstemaatiliseks analüüsiks).



Joon. 1. Reaktiivilahuse lisamine uuritavale lahusele.

se lahusesse sobivat hapet või alust, kuid korraka mitte üle ühe tilga.

Lahuste soojendamine. Temperatuuri tõustes kiirenevad keemilised reaktsioonid. Seepärast on reaktsioonide läbiviimisel vaja lahuseid soojendada. Ainult juhul, kui temperatuuri tõus põhjustab sademe märgatavat lahustumist, tuleb sadestamine läbi viia külmalt, isegi jahutades. Lahuste soojendamiseks asetada katseklaas tõmbekapis asuvasse keevava veevanni ja hoida seal mõned minutid. Juhul kui lahuseid on vaja keeta, kasutada gaasipõletileeki. Lahuse energilist keema hakkamist vältida. Katseklaasi ava peab oléma keetmise ajal suunatud naabruses asuvatest inimestes eemale.

Lahuse happesus määratakse universiaallindikaatorpaberi abil. Selleks asetada indikaatorpaberitükk esemeklaasile (mitte laborilauale!) ja viia sinna klaaspulga abil tilk uuritavat lahust. Tekkinud värvust võrrelda indikaatori värvusskaalaga. Universiaallindikaatori abil saab määrata pH väärtusi vahemikus 1 - 10 (täpsusega 0,5-1 pH ühikut).

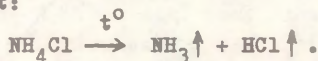
Lahuse happesust on vaja kontrollida iga analüütilise reaktsiooni ja eraldamisreaktsiooni eel.

pH väärtuse muutmise vajadusel lisada analüüsitava-

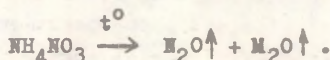
Lahuste kokkuaurutamine (kontsentreerimine). Liialt väikeste kontsentratsioonide korral muutuvad reaktsioonid vähetundlikeks. Seepärast tuleb analüüsi käigus vältida lahuste märgatavat lahjenemist. Pikkadel analüüsikäikudel tuleb analüüsi tundlikkuse suurendamiseks tsentrifugaati aeg-ajalt kokku aurutada. Selleks viia lahus portselantiiglisse ja asetada tõmbekapis asuvale gaasipõletileegiga kuumutatavale asbestvõrgule. Tiiglit lahusega mitte viia otse leegi keskele. Seal on asbest väga kuum ja lahus hakkab energiliselt keema. Toimub p r i t s u m i n e , mille tagajärjeks ei ole üksnes kaod, vaid kõigi nende üliõpilaste tööde ärarikkumine, mis asusid samal asbestvõrgul.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-soolade eemaldamisel nihutada tiigel tahke jäägiga järk-järgult kuumemale asbestvõrgu osale. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-soolade lagunemise tunnuseks on valge s u i t s u eraldumine.

Lenduvate hapete NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-soolad lagunevad termilisel töötlemisel täielikult:



Oksüdeerivate omadustega anioonide korral kulgeb lagunemisel redoksreaktsioon:



Mittelahustuvate hapete soolad lagunevad osaliselt. Nende muutmiseks lenduvateks töödelda tahket jääki mõne tilga k o n t s e n t r e e r i t u d HNO<sub>3</sub>-ga. Mõnekordse sellise töötlemise järel jahutada tiigel toatemperatuurini ja viia siis töölauale.

Kui analüüsikäik nõuab NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-jälgede t ä i e l i k k u lagunemist, siis kontrollida NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-jälgede puudumist tahkes jäägis. Selleks lahustada kübe tahket jääki destilleeritud veega katseklaasis ja lisada juurde Messleri reaktiivi. Reaktsiooni tulemus peab olema negatiivne. Vastasel juhul korrata lagunemist.

Sadestamiseks nimetatakse analüüsitava iooni sademesse viimist mingi reaktiivi toimel. Sadestamiseks vajalikku reaktiivi lisada tilkhaaval, segu klaaspulgaga pidevalt sega-

des. Kui sadestada on vaja kuumast lahusest, siis jälgida, et lahus ei jahtuks oluliselt sadestamise ajal. Jahtumise vältimiseks asetada katseklaas aeg-ajalt keeva veevanni.

Tsentrifugeerimine. Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi korral eraldatakse sade lahusest tsentrifugeerimise teel. Eraldamine põhineb osakeste kiirendatud settimisel tsentrifugeerimisjõu mõjul. Viimane tekib katseklaasi kiirel tiirlemisel tsentrifugeerimise ajal.

Tsentrifugeerimiseks asetada tsentrifugeerikatseklaas koos temas asuva suspensiooniga tsentrifugeerimise ühte hülssi ja vastavalt tasakaalustada teise tsentrifugeerikatseklaasiga, millesse on viidud sama ruumala destilleeritud vett või teise üliõpilase lahust. On väga oluline, et tsentrifugeerimise vastasõlad oleksid hästi tasakaalustatud.

Käsitsentrifugeerimise algul pöörlema aeglaselt käepideme sujuva liigutamise teel ja seejärel kiirendada järk-järgult tema liikumist. 1 - 1,5 minuti pärast eemaldada käepide ja lasta tsentrifugeerimise peatuda. Mingil juhul ei tohi tsentrifugeerimise järsu tõukega liikuma panna ega käega peatada. Samuti jälgida, et tsentrifugeerimise lähedal töötavad üliõpilased ei seaks ohtu ennast ega naabreid. Kui katseklaas tsentrifugeerimise ajal puruneb, siis puhastada hülss korralikult kildudest, pesta puhtaks ja asetada tagasi oma kohale.

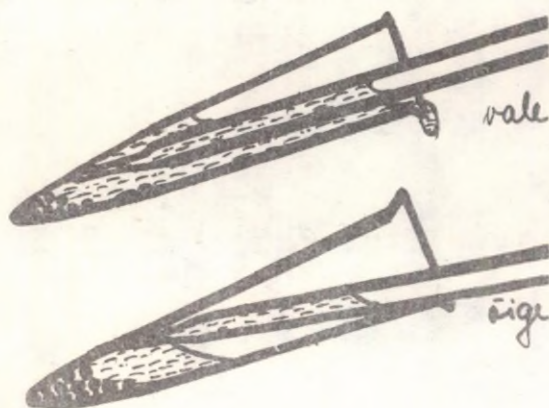
Elektritsentrifugeerimine on käsitsentrifugeerimise efektiivsem. Elektritsentrifugeerimise kasutamise eel tutvuda detailselt tema kasutamise eeskirjadega (asuvad laboris).

Tsentrifugeerimise tulemusena saadakse suspensioonist kaks faasi: sade ja tsentrifugaat. Kui katseklaasi sisepind pole enam päris sile, jääb osa sadet katseklaasi konarustesse ja sel juhul on raske aru saada, kas eraldamine on toimunud täielikult või mitte. Sellisel juhul kallutada katseklaasi.

Sadestustäielikkuse kontrollimine. Enne sademe kohal oleva lahuse eemaldamist kontrollida sadestamise täielikkust. Selleks lisada selgele tsentrifugaadile mõni tilk sa-

destavat reaktiivi. Kui sadet või hägu enam juurde ei teki, on sadenemine toimunud täielikult ja lahust võib hakata sademest eraldama. Kui reaktiivi lisamisel tekkis lahusesse sade või hägu, siis on eraldamine toimunud osaliselt. Viimasel juhul lisada tsentrifugaadile täiendavalt reaktiivilahust, tsentrifuugida ja kontrollida uuesti sadestamise täielikkust. Sademe ja lahuse eraldamise juurde asuda alles pärast täielikku sadestamist.

Lahuse eraldamisel kanda tsentrifugaat tilgapipeti abil teise katseklaasi. Selleks et lahus saaks tungida pipetti, suruda osa õhku pipetist välja: pigistada sõrmede vahel pipeti kummist osa kokku. Pipeti kapillaarne ots viia lahusesse ja seejärel vabastada pipeti kummist osa survest. Välisõhu mõjul tungib osa tsentrifugaati pipetti. Pipeti õige asend tsentrifugaadi võtmisel on näidatud joonisel 2. Kui lahuse-nivoo pipetis enam ei tõuse, kanda lahus pipeti abil teise katseklaasi ja suruda seal pipetist välja. Kirjeldatud operatsiooni korrata seni, kuni tsentrifugaati on katseklaasi jäänud üsna vähe.



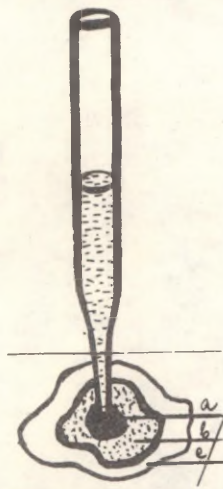
Joon. 2. Tsentrifugaadi eraldamine sademest.

Sadete pesemine. Pärast tsentrifugaadi eraldamist jääb alati väike osa lahust sademe peale. Puhta sademe saamiseks (aga ka lahusesse minevate ionide täielikumaks eraldamiseks) on vaja sadet enne järgnevat töötlemist pesta.

Pesemiseks lisada sademele 8 - 10 tilka destilleeritud vett (või soovitatud elektrolüüdi lahust), segada klaaspulgaga, vajaduse korral soojendada veevannis ja tsentrifuugida. E s i m e n e p e s u v e s i eraldada pipeti abil ja lisada tsentrifugaadile. Sadet pesta veel 2 - 3 korda, kuid neid pesuvei analüüsiks ei kasutata.

Peale katseklaasireaktsioonide kasutatakse ainete keemilisel analüüsil veel teisi reaktsioone. Viimaseid tutvustame lühidalt allpool.

Tilkreaktsioonide aluseks on filterpaberil asetleivad kapillaar- ja adsorptsiooninähtused. Teatavasti on filterpaber poorne, mistõttu tema eripind on suur. Erinevad ioonid adsorbeeruvad filterpaberil erinevalt. Erinevad on ka ionide ja ainete liikumise kiirus filterpaberi kapillaarides. Kui filterpaberitükile kanda tilk uuritavat lahust ja seejärel tilk reaktiivilahust, siis moodustub laik, mille keskele jääb tekkinud sade. Lahustuvad ained liiguvad äärtele, moodustades seal kontsentrilisi ringe (joon. 3).



Joon. 3. Tilkreaktsioon filterpaberil: a - värviline laik (sade), b - lahus (filtraat), c - vesi.

Tilkreaktsioonide läbiviimiseks kasutada poorset filterpaberit. Lahused kanda filterpaberile klaaskapillaari või kapillaarse otsaga pipeti abil. Kapillaari võtta ainult nii palju lahust, et see mahuks kapillaari, kuid ei jääks kapillaari otsa tilgana rippuma. Seejärel puudutada kapillaarotsaga filterpaberit. Moodustub märg laik. Teise kapillaariga lisada reaktiivilahust, kandes selle märja laigu keskele. Toimuva värvimuutuse põhjal teha järeldus analüüsitulemuste kohta.

Mikrokristalloskoopilisi reaktsioone kasutatakse ionide tõestamisel. Nimetatud reaktsioone kasutades otsustatakse mingi iooni esinemise või puudumise üle reaktsioonil tekkivate kristallide kuju, värvuse või suuruse järgi. Mikrokristalloskoopias kasutatakse ainult selliseid reaktsioone, mille tulemusena tekib k r i s t a l l i s a d e .

Mikrokristalloskoopilisi reaktsioone viiakse läbi esemeklaasil. Tekkinud kristalle vaadeldakse mikroskoobi abil (suurendus 80 - 100 korda). Tuleb rangelt jälgida, et mikroskoobi objektiiv ei puutuks reaktsiooniseguga kokku. Vastasel juhul rikneb objektiiv. Selle vea vältimiseks viia objektiiv fokuseerimise eel lahuse tilgale võimalikult lähedale (jälgida kõrvalt vaadates). Mikroskoop fokuseerida tuubuse tõstmisel (vaadata läbi olulaari). Lahused viia esemeklaasile kapillaari või peene otsaga pipeti abil. Tilk peab olema väike ja lame. Tahked reaktiivid lisada klaaspulga abil. Iseloomuliku kujuga kristallid tekivad ainult a e g l a s e l s a d e s t a m i s e l . Seetõttu kasutatakse lahjendatud lahuseid. Reaktsiooni aeglustamiseks viia protsess läbi tingimustes, mis suurendavad kristallide lahustumist: reaktiiv lisada tahkel kujul, tilk aurutada kuivaks ja alles siis niisutada reaktiivilahusega. Hästi väljakujunenud kristallid saadakse ka siis, kui uuritav ja reaktiivilahus asetada esemeklaasile teineteise kõrvale ja ühendada klaaskapillaari abil. Kristalle vaadelda ainult siis, kui nad asuvad lahuses. Tahke jäägi vaatlemisel on pilt moonutatud, kuna esemeklaasile on eraldunud kõikide ainete kristallid.

Leekreaktsioonid. Mitmete metallide lenduvad soolad (eelkõige kloriidid) värvivad gaasipõleti leeki. Nii näiteks värvivad Na-soolad leegi kollaseks, K-soolad violetseks, Ca-soolad telliskivipunaseks, Ba-soolad kollakasroheliseks, Cu-soolad roheliseks või siniseks, Pb- ja Ag-soolad helesiniseks. Leekreaktsioone viiakse läbi leeginõelal. Viimane kujutab endast klaaspulka, mille otsa on joodetud kroomnikkeltraat.

Leekreaktsiooni läbiviimisele võib asuda alles pärast leeginõela hoolikat puhastamist. Leeginõela puhastamine põhineb samuti kloriidide kergel lenduvusel. Leeginõela puhastada otsast mõne sentimeetri pikkuselt. Puhastamisel kasta nõela aegajalt portselantiiglisse võetud 6 M vesinikkloriidhappesse. Hapet on vaja korduvalt vahetada, sest leeginõela puhastamisel lahustuvad nõelal olnud soolad happes. Saastunud happe kasutamisel ei õnnestu nõela täielikult puhtaks saada. Leeginõela puhastamine lõpetada, kui puhtasse 6 M vesinikkloriidhappesse kastetud leeginõel ei värvigi gaasipõleti leeki.

Leekreaktsioonide teostamiseks võib kasutada lahuseid ja tahkeid aineid. Reaktsiooni tundlikkuse suurendamiseks võib lahust tiiglis eelnevalt kokku aurutada. Mõlemal juhul tuleb analüüsitavasse lahusesse lisada mõned tilgad 6 M vesinikkloriidhapet. Reaktsiooni läbiviimise ajal hoida leeginõela leegi oksüdeerivas osas (joon. 4). Selles osas on leegil kõrgeim temperatuur. Et leegi värvumine oleks hästi märgatav, hoida nõela ülemise kolmandiku piirimail.

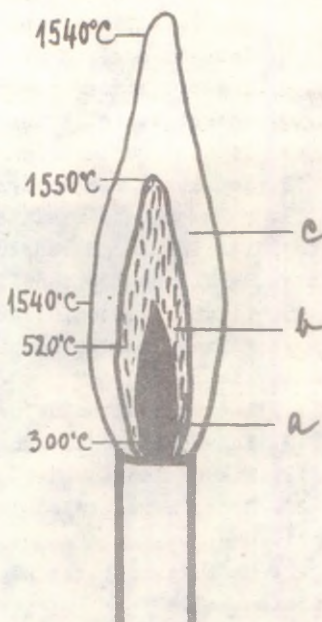
Kuivreaktsioone kasutatakse tavaliselt eelkatsete tegemiseks. Ühe etapina kasutatakse neid ka tahke aine ettevalmistamisel analüüsiks (nn. sulandamisel). Selleks töödeldakse raskesti lahustuvat tahket ainet lahustega koos vahepealse kuumutamisega tahkes olekus. Sulandajaks võib olla ka tahke aine, mille kasutamise tulemusena muutub raskesti lahustuv aine vees, leelistes või hapetes lahustuvaks.

Hõõrumisreaktsioonide kasutamisel hõõrutakse uuritavat

ainet mingi tahke reaktiiviga. Reaktsiooni tulemusena tekib iseloomulik lõhn ja värvus. Kuna enamik hõõrumisreaktsioone toimub õhust adsorbeerunud niiskuse mõjul, siis saab neid kuivreaktsioonideks pidada vaid tingimisi.

Ohutustehnilised nõuded. Analüüsi tehes tuleb üliõpilastel rangelt jälgida kõiki eespool toodud nõudeid, aga samuti ohutustehnika nõudeid (vt. "TRÜ keemiaosakonna praktikumide eeskirjad ja laboratoorsete tööde kord", Tartu, 1969, ptk. 1.3 - 4.1, 4.6, 4.8). Viimaste ignoreerimine võib põhjustada tõsiseid tööõnnetusi (mehhaanilised traumad, põletused, mürgistused).

E s i m e s e s praktikumis instrueerivad üliõpilasi praktikumi juhendavad õppejõud. Instrueerimine vormistatakse vastavas žurnalis. T e i s e praktikumi algul kontrollitakse üliõpilaste ohutustehnikaalaseid teadmisi kirjaliku küsitluse teel. Vajalike teadmiste omandamise korral lubatakse üliõpilastel alustada praktiliste töödega.



Joon. 4. Gaasipõleti leegi skeem: a - gaasi ja õhu segu, b - leegi redutseeriv osa, c - leegi oksüdeeriv osa.

### 2.3. KONTROLLKÜSIMUSED

1. Millel põhinevad keemilised analüüsimeetodid?
2. Millel põhinevad instrumentaalsed analüüsimeetodid?
3. Analüütilistele reaktsioonidele esitatavad nõuded.

4. Kvalitatiivse analüüsi meetodid.
5. Poolmikroanalüüsi meetodi eelised ja puudused.
6. Nõuded reaktiivilahuste kasutamisel.
7. Katseklaaside, pipettide ja leeginõela puhastamine.
8. Lahuste soojendamine ja keetmine.
9. Lahuste kontsentreerimine ja  $\text{NH}_4^+$ -soolade lõhkumine.
10. Sadestustäielikkuse kontrollimine.
11. Tsentrifugimine ja sademete pesemine.
12. Keskkonna reaktsiooni kontrollimine.
13. Miks on vaja kvalitatiivse analüüsi käigus pidevalt kontrollida lahuse pH väärtusi?
  14. Reaktsioonide tundlikkus, selle väljendusviisid.
  15. Tilkreaktsioonid, nende läbiviimise tingimused.
  16. Mikrokristalloskoopilised reaktsioonid, nende läbiviimise tingimused.
  17. Leekreaktsioonid, nende läbiviimise tingimused.
  18. Kuivreaktsioonid, nende kasutamine.
  19. Mis on loistamine?
  20. Hõõrumisreaktsioonid, nende kasutamine.
  21. Ohutustehnika nõuded keemia laboratooriumis.
  22. Ohutustehnilised nõuded mürgiste ja ohtlike ainete-ga töötamisel.
23. Esmaabi õnnetusjuhtumite korral.

## S i s u k o r d

Saateks .....	3
1. KVALITATIIVSE POOLMIKROANALÜÜSI ALUSED .....	4
1.1. Mõned lahuste iseloomulikud omadused .....	4
1.2. Tasakaalud homogeensetes süsteemides .....	5
1.2.1. Elektrolüütilise dissotsiatsiooniteooria põhiseisukohad .....	5
1.2.2. Tugevate elektrolüütide teooria põhiseisukohad .....	7
1.2.3. Veeioonkorrutis ja pH mõiste .....	7
1.2.4. Pöörduvad ja mittepöörduvad reaktsioonid. Keemiline tasakaal .....	8
1.2.5. Puhverlahused .....	10
1.2.6. Soolade hüdrolüüs .....	11
1.2.7. Amfoteersus .....	15
1.2.8. Kontrollküsimumused .....	16
1.3. Tasakaalud heterogeensetes süsteemides .....	17
1.3.1. Lahustuvuskorrutise mõiste .....	17
1.3.2. Sademe teke ja lahustumine .....	18
1.3.3. Kolloidlahused .....	21
1.3.4. Kontrollküsimumused .....	22
1.4. Redoksreaktsioonid .....	23
1.4.1. Redokspotentsiaali mõiste. Redoksreaktsiooni suund .....	24
1.4.2. Redoksreaktsioonide sõltuvus keskkonna happesusest .....	26
1.4.3. Kontrollküsimumused .....	28
1.5. Kompleksühendid .....	29
1.5.1. Kompleksühendite ehitus .....	29
1.5.2. Kelaadid (sisekompleksühendid) .....	31
1.5.3. Kompleksühendite kasutamine analüüsis ..	32
1.5.4. Kontrollküsimumused .....	33
2. KVALITATIIVSE POOLMIKROANALÜÜSI TEHNIKA .....	35
2.1. Kvalitatiivse analüüsi meetodid .....	35
2.2. Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi töövahendid ja tehnika .....	36
2.3. Kontrollküsimumused .....	45

A, T.

28. kell. 13<sup>00</sup>

ОСНОВЫ КВАНТИТАТИВНОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
И ТЕХНИКА ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА.

Методическое руководство.

Составитель Хелви Вахметс.

На эстонском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202 400, Тарту, ул. Пликосли, 18.

Vastutav toimetaja E. Pedak.

Korrektor J. Leanakask.

Paljundamisele antud 5.09.1980.

Formaat 30x42/4.

Kirjutuspaber.

Masinakiri. Rotaprint.

Tingtrükipoognaid 2,79.

Arvestuspoognaid 2,32.

Trükipoognaid 3,0.

Trükiarv 500.

Teil. nr. 914.

Hind 10 kop.

TRÜ trükikoda, ENSV.

202400 Tartu, Pälsoni t. 14.