V. Tali

KVALITATIIVSE POOLMIKROANALÜÜSI PRAKTIKUM

A - 45166

V. TALI

KVALITATIIVSE POOLMIKROANALÜÜSI PRAKTIKUM

EESTI RIIKLIK KIRJASTUS
TALLINN 1960

Jõmm, 26.08.1960. a.

TARTU ÜLIKOOLI
RAAMATUKOGU

EESSÕNA

Kvalitatiivse analüüsi laboratoorsete tööde ülesandeks põllumajanduslikus kõrgemas õppeasutuses on tutvustada üliõpilastele analüüsi põhimeetodeid ja tehnikat ning täiendada ja süvendada keemia põhialuste tundmist.

Käesolev raamat on kvalitatiivse poolmikroanalüüsi laboratoorsete tööde juhendiks Eesti Põllumajanduse Akadeemia üliõpilastele.

Autor ei pidanud vajalikuks käsitleda käesolevas lühikeses praktikumijuhendis analüüsi teooria üldküsimusi, nagu elektrolüütiline dissotsiatsioon, sadestumine ja sademete lahustumine, reaktsioonide tasakaal jne., mida Eesti Põllumajanduse Akadeemias käsitletakse anorgaanilise ja analüütilise keemia kursuse loengutel.

Poolmikromeetodi kasutamine analüütilise keemia praktikumidel on end täiel määral õigustanud. Võrreldes klassikalise makromeetodiga toimub siin tunduv reaktiivide ja materjalide kokkuhoid, analüüs nõuab märksa vähem aega, laboratooriumi saastumine kahjulike gaasidega on peaaegu täielikult välditud. Analüüs toimub töölaual paikneva reaktiivide komplekti juures, mis väldib asjatut liikumist laboratooriumis ning säästab analüüsija energiat. Analüüsiks kasutatavad väikesed ainehulgad nõuavad analüüsijalt suurt hoolikust ja puhtust analüüsioperatsioonide teostamisel, mis valmistab üliõpilast vajalikult ette kvantitatiivseks analüüsiks.

Kvalitatiivses poolmikroanalüüsis säilib täiel määral klassikalise makroanalüüsi pedagoogiline väärtus, kuna tema aluseks on sama analüüsi süstemaatilise käigu skeem.

I. SISSEJUHATUS

Analüütiline keemia on teadus, mille ülesandeks on ainete koostise uurimine. Analüütiline keemia jaguneb kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks analüüsiks. Esimese ülesandeks on tundmatu segu koostisosade kindlakstegemine, kuna teise abil määratakse nende hulgaline sisaldus segus. Enamasti eelneb kvalitatiivne analüüs kvantitatiivsele, kuna kvantitatiivse määramise meetodi valikul on oluline teada kõiki segu koostisaineid.

Kvalitatiivne analüüs hõlmab nii orgaanilisi kui ka anorgaanilisi ühendeid. Käesolevas raamatus vaadeldakse ainult anorgaaniliste ühendite analüüsi, kuna orgaaniliste ainete analüüsi käsitletakse orgaanilise keemia kursuses.

Anorgaaniliste ühendite kvalitatiivne analüüs tugineb teoreetilistele alustele, mida omandatakse esimesel õppesemestril anorgaanilise ja analüütilise keemia loengutel ja anorgaanilise keemia laboratoorsetel töödel. Kvalitatiivse analüüsi praktikumil kordab üliõpilane varemõpitut, õpib tundma uusi reaktsioone ja süvendab oma teadmisi keemia teoorias ja praktikas, omandades analüüsiks vajalikud oskused.

Keemilise analüüsi ulatusliku kasutamise tõttu tootmispraktikas, sealhulgas põllumajanduslikus tootmises, on analüütilisel keemial suur rakenduslik tähtsus.

Olenevalt analüüsiks kasutatava aine hulgast ja analüüsitehnikast tuntakse kvalitatiivse analüüsi makro-, mikro- ja poolmikromeetodeid. Kvalitatiivsel makroanalüüsil kasutatakse võrdlemisi suuri ainehulki, enamasti 0,5—1,0 g (20—100 ml). Mikroanalüüsil kasutatavad ainehulgad on umbes 100 korda väiksemad. Mikroanalüüsiks vajatakse spetsiaalseid seadmeid, analüüsi käik on keerukas ja analüüsitehnika väga täpne. Makro- ja mikroanalüüsi äärmuslike piiride vahel asub poolmikroanalüüsi valdkond. Uuritava aine hulk on selle meetodi

puhul 20—25 korda väiksem makroanalüüsil kasutatavast (umbes 25—50 mg tahket ainet, või 1—4 ml lahust). Seadmed on võetud nii makro- kui ka mikrotehnikast, mille kõrval kasutatakse ka mõnesid uusi seadmeid, mis on loodud poolmikromeetodi tarvis. Enamik analüütilisi operatsioone toimub väikesemõõtmelistes katseklaasides.

Mõnikord on otstarbekas tavaliste katseklaasides teostatavate reaktsioonide kõrval kasutada ka mõningaid spetsiaalseid meetodeid, nagu näiteks *mikrokristalloskoopiat* ja *tilkanalüüsi*. Mikrokristalloskoopilised reaktsioonid viiakse läbi objektiklaasil ja otsitava elemendi olemasolu üle otsustatakse eralduvate kristallide kuju ja värvuse järgi, vaadeldes viimaseid mikroskoobis. Tilkreaktsiooniks kantakse tilk uuritavat lahust ja tilk reaktiivilahust filterpaberiribale. Tekkinud laigu värvuse järgi otsustatakse otsitava elemendi esinemise üle.

Enamikul juhtudel puuduvad võimalused elementide otseseks määramiseks tahkes aines, mille tõttu eelnevalt analüüsile aine lahustatakse vees või sobivas happes. Selle tõttu toimub aine koostise analüüs vesilahuses.

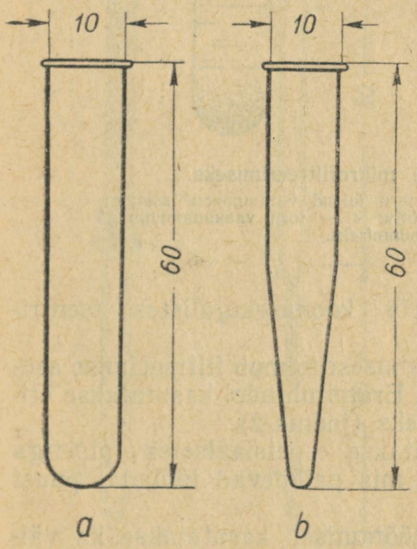
Anorgaanilised ühendid on vesilahuses alati suuremal või väiksemal määral dissotsieerunud ioonideks, mistõttu analüüs seisneb ioonide määramises. Analüüsiks kasutatakse reaktsioone, mille kulgemisega kaasub mingi *väliselt märgatav muutus*, nagu lahuse värvuse muutumine (värvusreaktsioonid), sademe teke või lahustumine (sadestusreaktsioonid) ja gaaside eraldumine. Enamasti kasutatakse *värvus- ja sadestusreaktsioone*.

Analüütiliste reaktsioonide puhul on vaja luua reaktsiooni kulgemiseks vajalikud tingimused (sobiv temperatuur, keskkonna pH jt.), vastasel korral ei või pidada reaktsiooni tulemusi usaldusväärseteks. Ka peab uuritava aine hulk olema küllaldane reaktsiooni kulgemiseks.

Analüütilised reaktsioonid peavad olema küllalt tundlikud. Reaktsiooni tundlikkust väljendatakse iooni *avastatava miinimumiga* või *piirlahjendusega*. Avastatav miinimum on vähim aine hulk, mida antud reaktsioon võimaldab lahuses tõestada. Aine hulka väljendatakse seejuures grammi miljondikosades — mikrogrammides (μg), mida sageli tähistatakse kreeka tähega γ (10^{-6}g = 0,001 mg = 1 μg ehk 1 γ). Piirlahjendus näitab, millise vähima aine kontsentratsiooni juures annab

reaktsioon veel positiivse tulemuse. Piirlahjendust väljendatakse suhtena 1 : *G*, kus *G* on lahustikogus kaaluosades ühe kaaluosa avastatava aine või iooni kohta lahuses.

Reaktsiooni tundlikkuse kõrval on olulise tähtsusega ka selle spetsiifilisus. Spetsiifiliseks nimetatakse reaktsiooni, mis võimaldab iooni tõestada uuritavas lahuses teiste ioonide manulusel (näiteks NH_4^+ iooni tõestamine kuumutades leelisega). Spetsiifilisi reaktsioone tuntakse vähe. Enamasti kasutatakse selektiivseid reaktsioone, mis annavad sama tulemuse mitme iooniga. Selektiivsete reaktsioonide kasutamiseks on välja töötatud kindel analüüsi süstemaatiline käik, mille kohaselt iga iooni tõestamisele asutakse alles pärast kõigi tõestamist segavate ioonide eelnevat kindlakstegemist ja lahusest eemaldamist. Seega kasutatakse analüüsi süstemaatilises käigus reaktsioone ioonide tõestamiseks (erireaktsioonid) ja nende eraldamiseks üksteisest. Viimased põhinevad peamiselt eraldatavate ioonide analoogiliste ühendite erineval lahustuvusel.



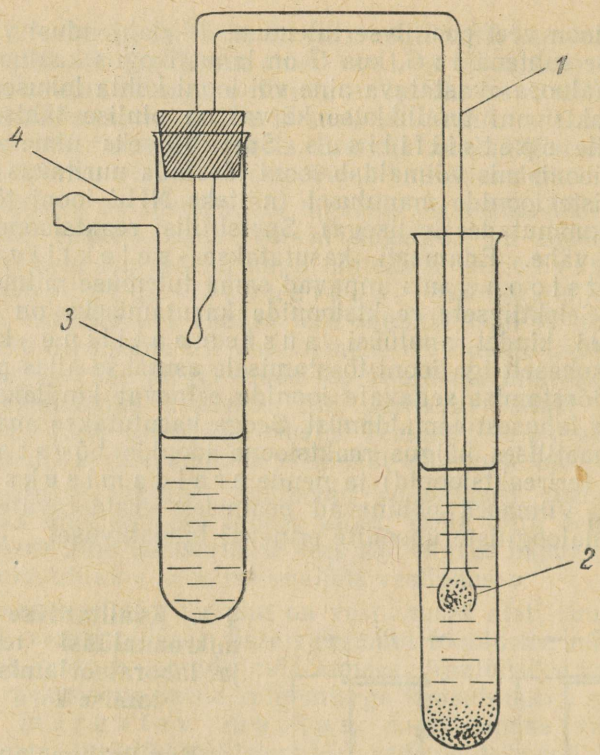
Joonis 1. Katseklaasid.
a — silindriline poolmikrokatseklaas;
b — koonusekujuline tsentrifuugiklaas.

§ 1. Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi tehnika ja laboratooriumis töötamise kord

Kvalitatiivse analüüsi poolmikromeetodil on võrreldes makromeetodiga rida iseloomulikke jooni, milledest olulisemad on järgmised:

1. Analüüsiks vajatakse väikest uuritava aine hulka (0,025—0,050 g tahket ainet või 1—4 ml vedelikku), mis märgatavalt kiirendab tööd ja hoiab kokku reaktiive.

2. Reaktsioonid viiakse läbi tavalistest katseklaasidest väikesemamõõtmelistes, nn.



Joonis 2. Seade mikrofiltreerimiseks.
1 — filtreerimistoru; *2* — toru laiend vatitampooni asetamiseks; *3* — filtraadi vastuvõtja; *4* — toru vaakuumpumbaga ühendamiseks.

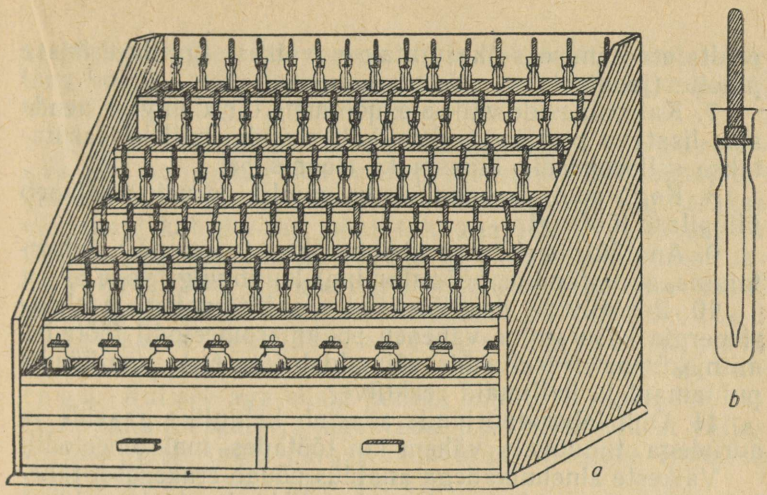
poolmikrokatseklaasides või koonusekujulistes tsentrifuugiklaasides (joonis 1).

3. Sademe eraldamine lahusest toimub filtreerimise asemel tsentrifugeerimise teel. Erandjuhtudel kasutatakse eriseadmeid mikrofiltreerimiseks (joonis 2).

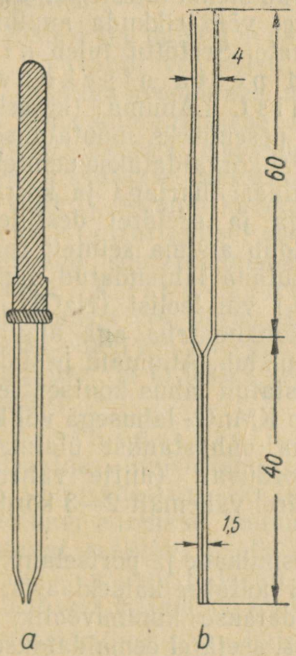
4. Kõiki reaktiive hoitakse spetsiaalsetes pipetiga varustatud katseklaasides, mis paiknevad töölaual puust alusel (joonis 3).

5. Poolmikromeetodil töötamisel kasutatakse ka väikeste mõõtmetega uuriklaase, tiigleid, aurustuskausse ja pesupudeleid.

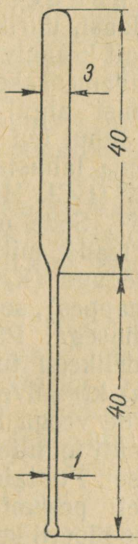
6. Vedelike tõstmiseks ühest anumast teise või sademe



Joonis 3. Reaktiivide komplekt (*a*) ja pipetiga varustatud reaktiiviklaas (*b*).



Joonis 4. Pipetid.
a — reaktiivide ja lahuste lisamiseks; *b* — lahuse sademelt eraldamiseks.



Joonis 5. Klaaspulk vedelike segamiseks.

pealt eraldamiseks kasutatakse väikesi gradueerimata pipette (joonis 4).

7. Katseklaaside väikeste mõõtmete tõttu on vaja nende sisu lisatava reaktiiviga hoolikalt segada, milleks kasutatakse sellekohaseid klaaspulki (joonis 5).

8. Kogu poolmikroanalüüsiks vajalik varustus paikneb üliõpilase töölaual.

9. Analüütilisteks operatsioonideks (nagu näit. lahustamine, aurustamine, hõõgutamine) kulub väga vähe aega.

10. Reaktiivide, destilleeritud vee, filterpaberi ja elektrienergia kasutamine väheneb poolmikromeetodil töötades mitmekümnekordselt, mis võimaldab kasutada analüüsiks puhtamaid ja kallimaid reaktiive.

11. Õhk laboratooriumis saastub kahjulike gaaside ja aurudega tunduvalt vähem kui töötades makromeetodil.

Väikeste ainehulkadega analüüs nõuab erakordset tähelepanelikkust ja kõigepealt eeskujulikku korda ja puhtust töös.

Kasutatavad anumad peavad olema täiesti puhtad. Juba vähene mustus anuma seintel võib rikkuda analüüsi ja põhjustada ebaõigeid resultaate. Seetõttu tuleb klaas- ja portselananumaid pesta otsekohe pärast nende kasutamist. Anuma (katseklaasi, keeduklaasi, uuriklaasi jne.) pesemiseks loputatakse teda korduvalt kraaniveega, seejärel kõrvaldatakse seintele jäänud sademeosakesed katseklaasi harjaga ja korratakse loputamist algul kraaniveega ja seejärel destilleeritud veega. Juhul kui sade eemaldub anuma seintelt raskesti, võib tema lahustamiseks kasutada lahjendatud mineraalhappeid (HCl, HNO_3, H_2SO_4) või leelisi (NaOH, KOH, NH_4OH). Seda on otstarbekohane teha aga ainult siis, kui on teada, milles sade lahustub. Anumaid pestakse ka kroomseguga ($K_2Cr_2O_7$ küllastatud lahus kontsentreeritud väävelhappes), sooja leelisese $KMnO_4$ lahusega või kuuma seebilahusega. Pärast anuma puhastamist ülalmainitud pesuvedelikega tuleb teda korduvalt (mitte vähem kui 5 korda) kraaniveega ja seejärel vähemalt 2—3 korda destilleeritud veega loputada.

Samuti toimitakse ka klaaspulkade ja portselanplaatide pesemisel. Puhtaid klaaspulki hoitakse katseklaasis.

Pipeti pesemiseks eemaldatakse kummivoolik. Algul hoitakse pipetti kraanivee joas, seejärel eemaldatakse seintele jäänud saastained rullikeeratud filterpaberi abil. Sel teel puhastatud pipette loputatakse algul kraaniveega ja

seejärel destilleeritud veega. Puhtale pipetile asetatakse taas voolik, mille kokkupigistamise teel surutakse pipeti otsast välja sinna pidama jäänud vesi.

Poolmikromeetodi üksikute operatsioonide tehnika erineb makromeetodil kasutatavaist võtteist. Mingi reaktsiooni läbiviimiseks tilgutatakse väkesesse katseklaasi mõni tilk analüüsitavat lahust ja lisatakse sobiva temperatuuri ja keskkonna pH juures tilkhaaval reaktiivi. Reageerivaid vedelikke segatakse hoolikalt klaaspulgaga. Reaktiivi saastumise vältimiseks tuleb jälgida, et reaktiivi tilgutamisel pipeti ots ei puutuks kokku katseklaasi seintega. Kui see aga siiski juhtub, siis tuleb pipett viivitamata puhtaks pesta ja kuivatada. Reaktiivianumast väljavõetud pipett tuleb pärast kasutamist otsekohe samasse reaktiivianumasse tagasi asetada.

Mõned reaktsioonid on otstarbekas läbi viia uuriklaasil (sademe tekke jälgimiseks) või portselanalusel (värvusreaktsioonid).

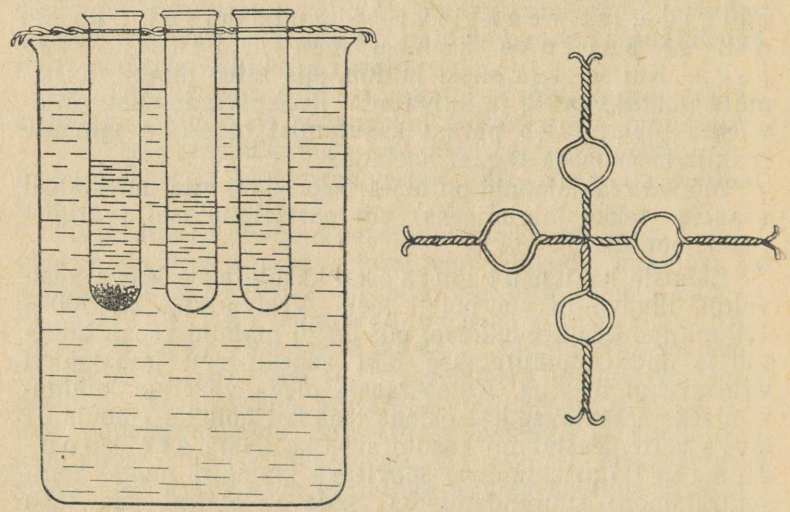
Lahuste kuumutamiseks kasutatakse keeva vesivanni, liivavanni või põleti leeki. Vesivanniks on 100—150 ml mahuga keeduklaas, mis on $^3/_4$ mahuni veega täidetud ja mida kuumutatakse läbi asbestvõrgu gaasipõleti vähendatud leegiga. Katseklaasis oleva vedeliku kuumutamiseks asetatakse katseklaas traadist hoidjas (joonis 6) keeva vette. Vesivanni kasutatakse ka lahuste kondamisel (aurustamisel soovitava mahuni) nende kontsentratsiooni suurendamiseks. Seda on otstarbekas teha uuriklaasil. Kuivaksaurustamine toimub aga portselankausis või tiiglis liivavannil. Katseklaase kuumutatakse põleti mikroleegil, hoides katseklaasi leegist sellisel kaugusel, et ei tekiks keemistakistusi ega lahuse väljapritsimist.

Sadestusreaktsioone viiakse läbi väikestes katseklaasides. Suuri katseklaase kasutatakse ainult katioonide väljasadestamiseks rühmareaktiividega. Sadestamine toimub enamasti kuumast lahusest. Sadestamiseks kasutatavat reaktiivi lisatakse lahusele tilkhaaval, segades reaktsioonisegu pidevalt klaaspulgaga. Sade eraldatakse lahusest enamasti käsitsentrifuugi abil.

Käsitsentrifuugil on hülsid katseklaaside paigutamiseks. Katseklaaside purunemise vältimiseks paigutatakse hülsside põhja vatti. Sademe eraldamiseks lahusest aseta-

takse kahte vastasasuvasse hülsisse ühesuguse suurusega katseklaasid, mis on täidetud samasuguse hulga vedelikuga. Kui on vaja eraldada sade lahusest ainult ühes katseklaasis, siis valatakse vastasasuvasse katseklaasi tasakaalustamiseks samasugune hulk vett. Selle nõude täitmata jätmine võib muuta tsentrifuugi tarvitamiskõlbmatuks.

Tsentrifuug pannakse käima sujuvalt. Seejärel viiakse paari vändapöördega tsentrifuugi tiirlemine maksimaal-



Joonis 6. Vesivannina kasutatav keeduklaas traadist hoidjaga.

sele kiirusele ja vabastades käepideme, lastakse tsentrifuugil vabalt tiireldes seisma jääda (mitte pidurdada!). Praktiliselt piisab sademe eraldamiseks lahusest umbes pooleminutilisest tsentrifugeerimisest.

Võttes katseklaasi tsentrifuugi hülsist välja, lisatakse sademel olevale selgele vedelikule 1—2 tilka sadestamiseks kasutatud reaktiivi ja jälgitakse, kas veel tekib sadet või hägu. Sademe või häo tekkimise korral lisatakse veel 2—3 tilka sadestusreaktiivi ja tsentrifugeeritakse uuesti. Operatsiooni korratakse seni, kuni sadestumine on täielik.

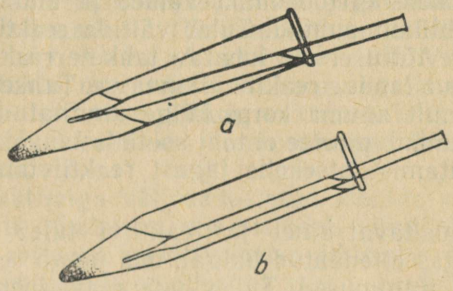
Kui sade on eraldunud tiheda massina, siis valatakse

vedelik sademelt ära, kobeda sademe korral aga eemaldatakse see pipetiga (joonis 7).

Saadud lahust nimetatakse tsentrifugaadiks. Tsentrifugeerimine võimaldab seega sademe eraldamist lahusest, ilma et oleks vajalik lahuse filtreerimine. See kiirendab tunduvalt analüüsi käiku.

Mõned sademed eralduvad lahusest tsentrifugeerimisel väga raskesti (näit. sulfiidid) ja neid tuleb eraldada filtreerimise teel.

Eraldatud sadet, kui teda kasutatakse järgnevaks analüüsiks, tuleb hoolikalt pesta. Halvasti pestud sade põhjustab ebatäpsusi edasisel analüüsil. Sademe pesemine on



Joonis 7. Tsentrifugaadi eraldamine sademelt.
a — õige; *b* — vale.

üsna raske ülesanne, sest sade on tsentrifugeerimise tõttu enamasti tihe ja ta kinnitub tugevasti katseklaasi seintele ja põhjale. Sademe pesemiseks lisatakse katseklaasi, millest on pipetiga eraldatud emalahus, kuni $^1/_4$ katseklaasi mahust destilleeritud vett (või vastava elektrolüüdi lahust). Sadet segatakse hoolikalt klaaspulga abil ja tsentrifugeeritakse. Praktiliselt puhta sademe saamiseks piisab enamasti kahe- kuni kolmekordsest pesemisest.

Ainult hästi pestud sadet võib kasutada edasiseks analüüsiks, lahustades teda sobivas lahustis (happes, aluses või soolalahuses). Sademe täielikuks lahustamiseks vajalik lahustihulk lisatakse sademele tilkhaaval, segu pidevalt klaaspulgaga segades. Kui osutub vajalikuks lahustada ainult osa sademest, siis suspendeeritakse sade pärast pesuvee eemaldamist vedeliku jäägis, juhtides sinna pipe-

tist õhujoa. Sama pipetiga võetaksegi osa suspensioonist ja kantakse teise katseklaasi, kus see lahustatakse sobivas lahustis.

Töötamise kord kvalitatiivse analüüsi laboratooriumis.

1. Laboratoorse töö juurde võib asuda alles pärast põhjalikku tutvumist eeskirjadega ja vastava teoreetilise materjali omandamist.

2. Kõigepealt tutvutakse poolmikroanalüüsiks kasutatava reaktiivide komplektiga.

Töökoht seatakse töökorda, eemaldades laualt kõik tööks mittevajalikud seadmed ja anumad.

3. Jälgitakse, et töökoht, seadmed ja anumad oleksid alati eeskujulikult puhtad. Tuleb vältida reaktiivide saastumist, mille tõttu ei ole lubatav tahkete reaktiivide jääkide tagasipuistamine reaktiivianumasse. Tahkeid reaktiive võetakse ainult anuma korgi külge kinnitatud spaatliga. Reaktiivianumate pipette ei tohi asetada lauale; need tuleb pärast kasutamist otsekohe tagasi reaktiivianumale paigutada.

4. Analüüsitavat ainet ja reaktiivi tuleb analüüsiks võtta eeskirjas ettenähtud hulgal, mis tagab reaktsiooniks optimaalsed tingimused. Tuleb luua reaktsiooniks vajalik keskkonna pH, mida kontrollida sobiva indikaatoriga.

5. Kõik analüüsil saadavad lahused ja sademed tuleb varustada sedeliga, millele kantakse vajalikud andmed. See võimaldab teostada samaaegselt mitut analüütilist operatsiooni ja vajaduse korral mõnda neist korrata.

6. Kvalitatiivse analüüsi laboratoorsetel töödel toimub üksteise järel kolme liiki tööülesannete täitmine:

1) ioonide erireaktsioonide teostamine; 2) tuntud keemilise koostisega lahuse või tahke aine analüüs ja 3) analüütiline kontrolltöö (tundmatu koostisega aine analüüs). Kontrolltöö tegemisele võib asuda alles pärast tutvumist ioonide reaktsioonidega ja tuntud koostisega aine analüüsi.

Reaktsioonide tulemused tuleb kanda laboratoorsesse protokolli. Mustandmärkmeid pidada ei ole lubatav, sest ümberkirjutamisel võivad tekkida vead. Protokolli kantakse: a) analüüsitava objekti nimetus, b) kasutatava reaktiivi nimetus, c) reaktsiooni võrrand ja d) reaktsiooni väline efekt (sademe eraldumine, selle vär-

vus, kristalne või amorfne olek, lahustuvus, lahuse värvuse muutumine, eralduvate gaaside omadused jne.).

Süstemaatilise analüüsi teostamisel tuleb protokolli kanda ka analüüsi skeem ja resultaadid.

7. Töö juures tuleb täita kõiki laboratoorse töö ohutuse nõudeid.

§ 2. Katioonide klassifikatsioon ja rühmareaktiivid

Anorgaaniliste ainete kvalitatiivne analüüs jaguneb kahte ossa — katioonide analüüsiks ja anioonide analüüsiks.

Katioonide tõestamiseks lahuses jagatakse nad analüüsi käigus rühmadesse. Üksikud katioonide rühmad eraldatakse nn. rühmareaktiivide abil. Viimased on sellised reaktiivid, mis sadestavad samaaegselt ainult kõiki antud rühma katioone. Rühmareaktiividena kasutatakse soolhapet, väävelvesinikku, ammooniumsulfiidi ja ammooniumkarbonaati.

Rühmareaktiiviga väljasadestatud ioonide sade lahustatakse uuesti. Lahuses, mis sisaldab ainult ühe rühma katioone ja mis on seetõttu palju lihtsama koostisega, jagatakse keemilistelt omadustelt sarnanevad ioonid veel alarühmadesse ja lõpuks lahuses, mis sisaldab mingi alarühma katioone, tõestatakse need, kasutades selleks sobivaid erireaktsioone.

Katioonid jagatakse viide rühma.

Esimesse analüütilisse rühma kuuluvad leelismetallide, s. o. perioodilise süsteemi esimese rühma pea-alarühma elementide katioonid. Ükski eelmainitud rühmareaktiividest ei sadesta esimese rühma katioone ja nad jäävad lahusesse pärast kõigi teiste rühmade eraldamist.

Teise analüütilisse rühma kuuluvad leelismuldmetallide, s. o. perioodilise süsteemi teise rühma pea-alarühma elementide katioonid. Nende sulfiidid lahustuvad vees, karbonaadid aga mitte, mistõttu teise rühma katioonid sadestuvad ammooniumkarbonaadiga. Magneesium, sõltuvalt sadestamise tingimustest, võib sattuda kas teise või esimesse rühma.

Kolmandasse analüütilisse rühma kuuluvad perioodilise süsteemi kolmanda rühma ja neljanda perioodi üleminekuelemendid, välja arvatud vask. Kolman-

dat analüütilist rühma iseloomustab see, et siia kuuluvate katioonide sulfiidid on vees lahustumatud, kuid lahustuvad lahjendatud mineraalhapetes. Kolmanda rühma katioonid sadestuvad ammooniumsulfiidi või väävelvesiniku toimel ammoniakaalses keskkonnas.

Neljandasse analüütilisse rühma kuuluvad perioodilise süsteemi neljanda perioodi element vask ja viienda ning kuuenda perioodi elemendid. Erandiks on metallid, mille sulfiidid on happelise iseloomuga (arseen, antimon ja tina).

Neljanda rühma katioonide sulfiidid ei lahustu vees ega ka lahjendatud hapetes ja sadestatakse seetõttu lahjendatud soolhappelisest lahusest väävelvesinikuga.

Viiendasse analüütilisse rühma kuuluvad elemendid perioodilise süsteemi neljandast (tina) ja viiendast rühmast (arseen, antimon), mille sulfiidid on happelise iseloomuga.

Viienda rühma katioonid, nagu neljanda rühma katioonidki, sadestatakse väävelvesinikuga happelisest keskkonnast. Viienda rühma katioonid eraldatakse neljanda rühma katioonidest ammooniumpolüsulfiidiga või leelismetallide sulfiididega, milledes viienda rühma sulfiidid lahustuvad (SnS ei lahustu leelismetallide sulfiididdes, tema lahustamiseks tuleb kasutada ammooniumpolüsulfiidi või ta eelnevalt oksüdeerida).

Tabel 1

Katioonide klassifikatsioon

Rühm	Rühmareaktiiv	Katioonid
Esimene	Rühmareaktiiv puudub	K^{+}, Na^{+}, NH_4^{+}, Mg^{++}
Teine	$(NH_4)_2CO_3$	Ba^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}
Kolmas	$(NH_4)_2S$ või H_2S ammooniumhüdroksüüdi juuresolekul	Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Ni^{++}, Co^{++}
Neljas	H_2S soolhappelises keskkonnas I alarühm sadestub HCl toimel	I alarühm (kloriidid ei lahustu vees): Ag^{+}, Hg_2^{++}, Pb^{++} II alarühm (kloriidid lahustuvad vees): Hg^{++}, Pb^{++}, Bi^{+++}, Cu^{++}, Cd^{++}
Viies	H_2S soolhappelises keskkonnas (järgneva sulfiidide lahustamisega ammooniumpolüsulfiidis, Na_2S-s või K_2S-s)	As^{+++}, As^{+++++}, Sb^{+++}, Sb^{+++++}, Sn^{++}, Sn^{++++}

Tabelis 1 on antud katioonide jagunemine analüütilistesse rühmadesse.

Tuginedes eespool kirjeldatud katioonide klassifikatsioonile kasutatakse järgmist katioonide süstemaatilise analüüsi skeemi.

Uuritavale lahusele lisatakse lahjendatud soolhapet. Sadestuvad AgCl, Hg_2Cl_2 ja $PbCl_2$ ($PbCl_2$ võrdlemisi suure lahustuvuse tõttu vees ja lahjendatud soolhappes jääb osa pliid lahusesse).

Pärast kloriidide sademe eraldamist juhitakse lahusesse väävelvesinikku. Happelises keskkonnas sadestuvad IV ja V rühma sulfiidid. Sadet töödeldakse leelismetalli sulfiidi lahusega, mille juures IV rühma sulfiidid jäävad lahustumatuks, V rühma sulfiidid aga lahustuvad.

Uuritav lahus, mis sisaldab kõiki katioone

+ HCl

Sade	Lahus
AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$	I—V rühma katioonid, välja arvatud Ag^+, Hg_2^{2+} ja suuremalt osalt Pb^{2+} + + H_2S

Sade	Lahus
IV ja V rühma katioonide sulfiidid + Na_2S	I, II ja III rühma katioonid + NH_4OH + + NH_4Cl + $(NH_4)_2S$

Sade	Lahus
IV rühma katioonide sulfiidid	V rühma katioonid

Sade	Lahus
III rühma katioonide sulfiidid ja hüdroksüüdid	I ja II rühma katioonid + $(NH_4)_2CO_3$ + + NH_4OH + NH_4Cl

Sade	Lahus
II rühma katioonide karbonaadid	I rühma katioonid

Pärast IV ja V rühma katioonide sulfiidide eraldamist muudetakse lahus ammooniumhüdroksüüdiga leeliseseks ja lisatakse ammooniumsulfiidi. Viimane sadestab III rühma katioonid. Pärast III rühma katioonide eraldamist ja vastavat ettevalmistust lisatakse filtraadile ammooniumkarbonaati, mis sadestab II rühma katioonid karbonaatidena. Filtraati jäävad I rühma katioonid.

Ülalöeldu nähtub ka eespool toodud skeemist.

II. KATIOONIDE I RÜHM

§ 3. I rühma üldiseloomustus

Katioonide I analüütilisse rühma kuuluvad kaaliumi, naatriumi, magneesiumi ja ammooniumi ioonid. Nende sulfiidid, hüdroksüüdid, karbonaadid ja kloriidid lahustuvad vees. Nimetatud soolade lahustuvuse tõttu ei sadestu I rühma katioonid teiste rühmade rühmareaktiivide [HCl, H_2S, $(NH_4)_2S$ ja $(NH_4)_2CO_3$] toimel ja nende rühmade katioonide eraldumisel raskestilahustuvate sooladena jäävad I rühma katioonid lahusesse. Kuna teiste rühmade katioonid segavad K^+, Na^+ ja Mg^{++} ioonide tõestamist, siis analüüsi süstemaatilise käigu puhul tõestatakse neid alles pärast kõigi teiste rühmade katioonide eemaldamist.

Mg^{++} ioon on oma omadustelt üleminekuiooniks esimeselt analüütiliselt rühmalt teisele ja teda võib arvata nii katioonide I kui ka II analüütilise rühma koosseisu. Katioonide II rühmaga on Mg^{++} ioonil ühiseks omaduseks see, et tema poolt moodustatav aluseline karbonaat $(MgOH)_2CO_3$ on vees raskesti lahustuv. Mainitud sool lahustub ammooniumsoolade lahustes. Kuna katioonide II rühma väljasadestamine toimub ammooniumkarbonaadiga NH_4Cl manulusel, siis Mg^{++} ioon ei satu analüüsi käigus II rühma sademesse, vaid jääb I rühma katioone sisaldavasse filtraati. Seetõttu on õigem Mg^{++} iooni arvata katioonide I analüütilisse rühma.

§ 4. K^+ iooni reaktsioone

K^+ ioon on värvusetu.

1. Naatriumkoobaltinitrit $Na_3[Co(NO_2)_6]$ moodustab lahustuvate kaaliumsoolade neutraalsete või nõrgalt äädikhappeliste lahustega kollase kristalse sademe — $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ või $KNa_2[Co(NO_2)_6]$.

$2K^{\cdot} + Na^{\cdot} + [Co(NO_2)_6]''' = K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow$.

Seda reaktsiooni segab $NH_4^{\cdot}$.

Reaktsioon viiakse läbi uuriklaasil, mis on asetatud mustale alusele. Uuritava lahuse tilgale lisatakse 1—2 tilka reaktiivilahust ja lastakse seista sademe ilmumiseni. Tekib kollane kristalne sade.

Reaktsioon on väga tundlik (piirlahjendus 1 : 27000). Tõestamiseks võib kasutada ainult värskelt valmistatud reaktiivi, sest viimane laguneb seismisel (reaktiivi pruun värvus muutub seismisel roosaks, mis osutab reaktiivi kõlbmatusele).

2. Naatriumvesiniktartraat $NaHC_4H_4O_6$ annab kaaliumsoolade lahustega valge kristalse kaaliumvesiniktartraadi $KHC_4H_4O_6$ sademe, mis lahustub kuumas vees ja külma vee ülihulgas, tugevates hapetes ja leelistes, kuid ei lahustu äädikhappes. $KHC_4H_4O_6$ võrdlemisi suure lahustuvuse tõttu on reaktsioon ebatundlik.

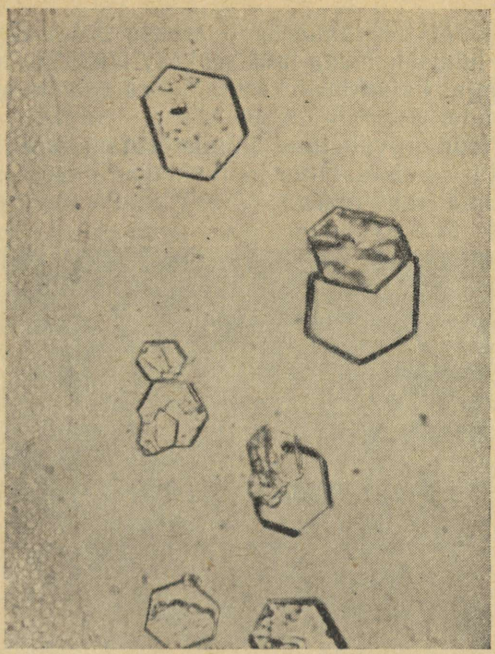
$$K^{\cdot} + HC_4H_4O_6' = KHC_4H_4O_6\downarrow.$$

3—5 tilgale neutraalsele kaaliumsoola lahusele katseklaasis lisatakse niisama suur hulk $NaHC_4H_4O_6$ lahust. Katseklaasi sisu segatakse ja katseklaasi seinu hõõrutakse klaaspulgaga sadestumise kiirendamiseks. Kaaliumvesiniktartraat moodustab sageli üleküllastatud lahuseid, mis üsna kaua ei eralda sadet. Hõõrumine ja ka muud mehaanilised mõjutused kiirendavad sademe teket.

3. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Tilk uuritavat lahust aurustatakse objektiklaasil kuivaks. Kuiv jääk lahustatakse ühes tilgas $2n$ H_2SO_4-s ja lisatakse üks tilk vismutnitraadi lahust [1 g $Bi(NO_3)_3$ on lahustatud 100 ml vees, mis on nõrgalt hapustatud HNO_3-ga]. Mõne minuti pärast tekivad läbipaistvad värvusetud kuusnurksed kaaliumvismutsulfaadi kristallid (joonis 8). Reaktsiooni tundlikkus on 0,2 $\gamma K^{\cdot}$.

4. Leegi värvumise reaktsioon. Võetakse klaaspulk, mille otsa on joodetud plaatina- või kroomnikkeltraadist nõel. Veendutakse, et nõel ei värvi leeki. Kui on märgata leegi värvumist, kastetakse nõel soolhappesse ja hõõgutatakse leegis seni, kuni leek enam ei värvu.

Hõõguva plaatinatraadiga puudutatakse kaaliumsoola pulbrit ja viiakse traadile jäänud soolaosakesed leeki. Leek värvub nõrgalt violetseks. Tahke soola asemel võib võtta ka lahust, kuid sel juhul õnnestub katse halvemini.



Joonis 8. $3K_2SO_4 \cdot 2Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ kristallid.
300-kordne suurendus.

§ 5. Na^+ iooni reaktsioone

Na^+ioon on värvusetu.

Enamik naatriumsooli on vees hästi lahustuvad. Seetõttu on vähe sadestamisreaktsioone, mis oleksid kõlvulised naatriumi iooni tõestamiseks. Neist olulisemad on järgmised.

1. Kaaliumdivesinikantimoniaat KH_2SbO_4 annab neutraalses või nõrgalt aluselises keskkonnas naatriumsoolade lahustega naatriumdivesinikantimoniaadi valge kristalse sademe.

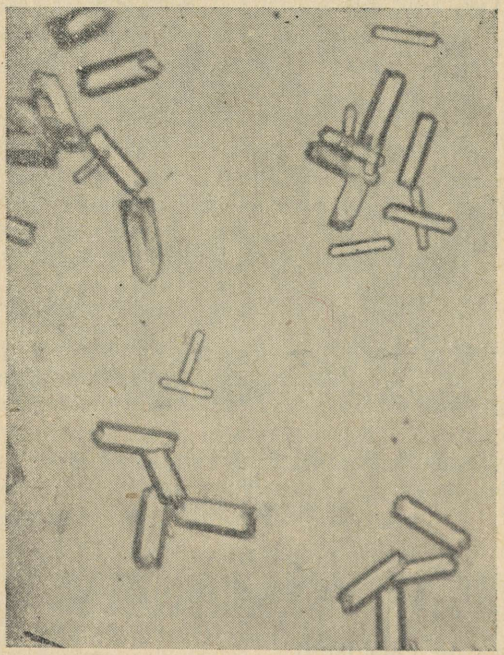
$$NaCl + KH_2SbO_4 = NaH_2SbO_4\downarrow + KCl$$

ehk

$$Na^+ + H_2SbO_4^- = NaH_2SbO_4\downarrow.$$

Reaktsiooni teostamiseks lisatakse 2—3 tilgale naatriumsoola lahusele sama hulk reaktiivilahust ja hõõrutakse klaaspulgaga katseklaasi seinu. Eraldub valge kristalne sade.

Reaktsioon on vähetundlik, mistõttu on vajalik uuritava lahuse eelnev koondamine ja reaktsiooni teostamine ilma soojendamata («külmalt»).



Joonis 9. $3Na_2SO_4 \cdot 2Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ kristallid.
300-kordne suurendus.

Kasutades seda reaktsiooni Na^+ iooni tõestamiseks tuleb arvestada reaktiivi lagunemise võimalust, näiteks CO_2 neeldumise tõttu õhust, mille juures võib tekkida amorfne $HSbO_3$ sade, mis ei viita loomulikult Na^+ iooni esinemisele.

2. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Tilk uuritavat lahust aurustatakse alusklaasil

kuivaks. Jääk lahustatakse ühes tilgas 2*n* H_2SO_4-s ja lisatakse juurde tilk 1%-list vismutnitraadi nõrgalt lämmastikhappelist lahust. Aurustumisel tekivad tilga äärtel, hiljem kogu tilgas naatriumvismutsulfaadi $3Na_2SO_4 \cdot 2Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ kristallid (joonis 9). Piirlahjendus 1 : 25000.

$NH_4^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ ja $Ba^{\cdot\cdot}$ ioonid, kui nende kontsentratsioon ei ületa mitmekümnekordselt $Na^{\cdot}$ iooni kontsentratsiooni, ei sega viimase tõestamist.

3. Leegi värvumise reaktsioon. Naatriumi lenduvad soolad värvivad leegi kollaseks. See reaktsioon on naatriumile iseloomulik. Leekreaktsioon teostatakse nii, nagu on kirjeldatud kaaliumi iooni puhul. Reaktsioon on väga tundlik (avastatav miinimum 0,0001γ), mistõttu kõikjal leiduvad naatriumi sisaldavad tolmuosakesed, klaasist väljauhutav naatrium jt. võivad põhjustada leegi värvumist. Ainult leegi ere, mitme sekundi vältel püsiv kollane värvumine on naatriumi esinemise tõestuseks.

§ 6. $NH_4^{\cdot}$ iooni reaktsioone

Et ammooniumsooli satub reaktiivina lahusesse, siis määratakse $NH_4^{\cdot}$ ioon alati esialgses aines. $NH_4^{\cdot}$ ioon on värvusetu.

1. Sööbeleelised NaOH, KOH eraldavad kuumutamisel ammooniumsooladest gaasilise ammoniaagi:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3\uparrow + NaCl + H_2O.$$

1—2 tilka ammooniumsoola lahust paigutatakse uuriklaasile, lisatakse 3—4 tilka sööbeleelise lahust ja kuumutatakse nõrgalt. Eraldub NH_3, mida on tunda lõhnast. Parem on seda reaktsiooni teostada järgmiselt. Uuriklaas ammooniumsoola ja leelise lahuse seguga kaetakse teise uuriklaasiga, mille sisemisele poolele on kinnitatud väike tükike eelnevalt veega märjatud punast lakmuspaberit. Sel viisil saadud gaasikamber (joonis 10) paigutatakse vesivannile ja lastakse seal mõni minut seista. Lakmuspaber värvub siniseks, sest reaktsioonil eralduv NH_3 moodustab vees leelise (NH_4OH).

NH_3 eraldumist võib tunda ka sellest, et tema toimel muutub märjatud merkuronitraatpaber [$Hg_2(NO_3)_2$], eralduva elavhõbeda tõttu mustaks:

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O =$$

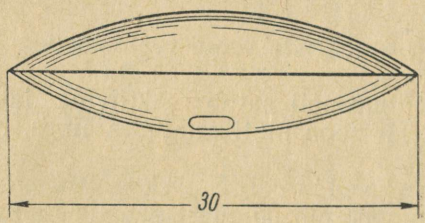
$$= \left[O\begin{<} Hg \\ Hg \end{>} NH_2 \right] NO_3 + 2Hg + 3NH_4NO_3.$$

2. Nessleri reaktiiv — leelisene $K_2[HgJ_4]$ lahus annab ammooniumsooladega punakaspruuni sademe — $\left[O\begin{<} Hg \\ Hg \end{>} NH_2 \right] J$

$$NH_4Cl + 2K_2[HgJ_4] + 4KOH =$$

$$= \left[O\begin{<} Hg \\ Hg \end{>} NH_2 \right] J\downarrow + KCl + 7KJ + 3H_20.$$

Tugevasti lahjendatud lahustes ilmub ainult kollane värvus. See reaktsioon on NH_4^+ tõestamiseks kõige tundlikum.



Joonis 10. Gaasikamber.

$NaHC_4H_4O_6$ ja $Na_3[Co(NO_2)_6]$, mida kasutatakse K^+ iooni tõestamiseks, moodustavad NH_4^+ iooniga sademeid, mida on väliselt raske eristada vastavatest K^+ iooni poolt moodustatud sademetest. Järelikult NH_4^+ juuresolek segab K^+ määramist. NH_4^+ ioon segab samuti ka Na^+ iooni tõestamist, kuna KH_2SbO_4 reageerides ammooniumsoolade lahustega võib viimaste happelise reaktsiooni tõttu (mida põhjustab ammooniumsoolade hüdrolüüs) eraldada valge amorfse $HSbO_3$ sademe.

$NH_4Cl + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCl$ (hüdrolüüs)
$HCl + KH_2SbO_4 = H_3SbO_4 + KCl$
$H_3SbO_4 = HSbO_3\downarrow + H_2O.$

Kasutades mikrokristalloskoopilist reaktsiooni vismutnitraadi lahusega võib $Na^{\cdot}$ ja $K^{\cdot}$ iooni tõestada ka $NH_4^{\cdot}$ iooni manulusel.

3. Ammooniumi iooni eemaldamine. $NH_4^{\cdot}$ ioon segab $K^{\cdot}$ ja $Na^{\cdot}$ ioonide tõestamist, mistõttu $NH_4^{\cdot}$ iooni tõestatakse uuritavas alglahuses enne $K^{\cdot}$ ja $Na^{\cdot}$ ioonide tõestamisele asumist. $NH_4^{\cdot}$ iooni esinemise korral eemaldatakse see uuritavast lahusest enne $K^{\cdot}$ ja $Na^{\cdot}$ ioonide tõestamist.

Hõõgutamisel lagunevad ammooniumsoolad vastavaks happeks ja ammoniaagiks, näiteks:

$$NH_4Cl = NH_3\uparrow + HCl\uparrow.$$

Kui hape on lenduv (HCl, H_2CO_3 jt.), siis sool lendub täielikult, kui see on aga mittelenduv (näiteks H_3PO_4), siis lendub ainult NH_3. Kui hape on ühtlasi ka oksüdeerijaks (näiteks HNO_3, HNO_2), siis võivad ammooniumsoola lagunemisel tekkida NH_3 oksüdatsiooni produktid.

$$NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O\uparrow.$$

Ammooniumsoolade ebapüsivust hõõgutamisel kasutataksegi ära ammooniumi iooni eemaldamiseks. Selleks aurustatakse uuritav lahus portselantiiglis või -kausis kuivaks ja kuivjääki hõõgutatakse gaasipõleti leegil, kuni lakkab valge «suitsu» eraldumine, või seni, kuni ei ole enam märgata NH_3 lõhna. Kaaliumi, naatriumi ja magneesiumi soolad ei lendu gaasipõleti leegi temperatuuril, mistõttu saadud jäägi lahustamisel vees saame $NH_4^{\cdot}$ ioonist vaba lahuse, mis sisaldab $K^{\cdot}$ ja $Na^{\cdot}$ ioone.

§ 7. $Mg^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

$Mg^{\cdot\cdot}$ ioon on värvusetu.

1. Naatriumhüdroksüüd NaOH (ka KOH) moodustab $Mg^{\cdot\cdot}$ iooniga valge amorfse $Mg(OH)_2$ sademe

$$MgCl_2 + 2KOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2KCl$$

ehk

$$Mg^{\cdot\cdot} + 2OH' = Mg(OH)_2\downarrow.$$

Kuna teiste I rühma katioonide hüdroksüüdid on vees hästi lahustuvad, võib seda reaktsiooni kasutada $Mg^{\cdot\cdot}$ iooni eraldamiseks.

Magneesiumhüdroksüüd lahustub hapetes ja ammooniumsoolade lahustes, moodustades viimasega lahustuva kompleksi $[Mg(H_2O)_5(NH_3)]^{++}$. Seetõttu NH_4^+ manulusel ei saa Mg^{++} iooni eraldumine olla täielik.

2. Naatriumvesinikfosfaat Na_2HPO_4 moodustab magneesiumsooladega NH_4OH ja NH_4Cl manulusel valge kristalse magneesiumammooniumfosfaadi $MgNH_4PO_4$ sademe:

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH = MgNH_4PO_4\downarrow + \\ + Na_2SO_4 + H_2O$$

ehk

$$Mg^{++} + HPO_4'' + NH_4OH = MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O.$$

1—2 tilka magneesiumsoola lahust segatakse katseklaasis 2—3 tilga $2n$ HCl lahusega ja 1—2 tilga Na_2HPO_4 lahusega. Seejärel lisatakse tilkhaaval $2n$ NH_4OH lahust, segades katseklaasis olevat vedelikku iga tilga lisamisel. Algul NH_4OH neutraliseerib uuritavale lahusele lisatud soolhappe ja tekib NH_4Cl. Viimane on vajalik $Mg(OH)_2$ sadestumise vältimiseks. Kui neutralisatsioon lõpeb, algab iseloomuliku kristalse $MgNH_4PO_4$ sademe eraldumine. NH_4OH lisamist tuleb jätkata selgelt märgatava NH_3 lõhnani.

Sade ilmub sageli aeglaselt. Et kiirendada sadestumist, on soovitav lahusele lisandada ligikaudu $^1/_3$ (ruumala järgi) kontsentreeritud NH_4OH ja hõõruda katseklaasi seinu klaaspulgaga. Hoolimata sellest võib Mg^{++} sadestumine, eriti kui seda on vähe, väldata mõne tunni.

3. Lahustuvad karbonaadid (CO_3'' ioon) moodustavad Mg^{++} iooniga valge amorfse aluselise magneesiumkarbonaadi $(MgOH)_2CO_3$ sademe, mis erinevalt naatrium-, kaalium- ja ammooniumkarbonaadist on vees raskesti lahustuv:

$$2MgSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = (MgOH)_2CO_3\downarrow + \\ + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$$

ehk

$$2Mg^{++} + 2CO_3'' + H_2O = (MgOH)_2CO_3 + CO_2\uparrow.$$

Sade lahustub hapetes ja ammooniumsoolades (veenduge selles!). Seetõttu Mg^{++} ei sadestu teise rühma reaktiiviga ammooniumkloriidi juuresolekul ja teda analüüsitakse koos I rühma katioonidega.

4. Oksükinoliin C_9H_6NOH * annab magneesiumsoolade ammoniakaalsete lahustega rohekaskollase kristalse sademe — $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$.

Magneesiumsoola ühele tilgale lisatakse üks tilk NH_4Cl lahust ja üks tilk NH_4OH lahust ning toimitakse saadud segusse ühe tilga 5%-lise oksükinoliini lahusega. $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, samuti ka $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ ja $Ca^{\cdot\cdot}$ ioonid reaktsiooni ei sega.

5. Orgaanilised värvained. Magneesiumhüdroksüüdil on võime adsorbeerida mõningaid orgaanilisi värvaineid, kusjuures nende värvus adsorbeeritud olukorras erineb samade värvainete värvusest vabas olekus. Seda asjaolu kasutatakse $Mg^{\cdot\cdot}$ iooni tõestamiseks.

a) Magneesiumsoola neutraalse või nõrgalt happelise lahuse ühele tilgale lisatakse 1—2 tilka kinalisariini aluselist alkohoolset lahust. Tekib sinine sade või värvus, mis broomvee lisamisel kaob.

Teha võrdluskatse puhta veega.

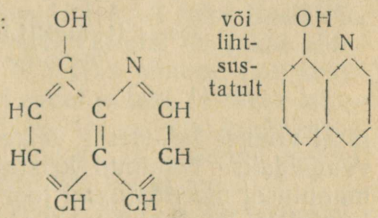
Leelis- ja leelismuldmetallide, samuti ka $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ja $Mn^{\cdot\cdot}$ ioonid reaktsiooni ei sega. Reaktsioon võimaldab tõestada 0,5γ $Mg^{\cdot\cdot}$.

b) Magneesiumsoolade neutraalse või nõrgalt happelise lahuse 2—3 tilgale lisatakse 1 tilk titaankollase** lahust (0,05 g titaankollast lahustatud 100 ml alkoholis) ja 2—3 tilka 2n KOH lahust. Eraldub punane sade või lahus värvub punaseks. Kuumutamisel eraldub värvunud lahusest punane sade. Reaktsioon on väga tundlik (piirlahjendus $1 : 5 \cdot 10^6$!).

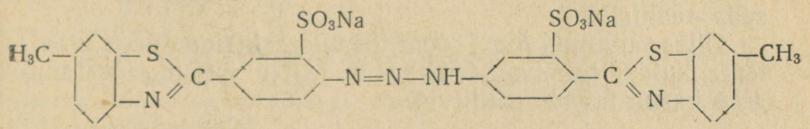
Leelis- ja leelismuldmetallide katioonid reaktsiooni ei sega. Ammooniumsoolad tuleb aga eelnevalt kõrvaldada.

---

* Oksükinoliini struktuurvalem:



** Titaankollane



6. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Mikrokristalloskoopiliseks reaktsiooniks kasutatakse $MgNH_4PO_4$ teket, mida vaatlesime eespool.

Tilk uuritava magneesiumsoola lahust, mis sisaldab NH_4Cl, paigutatakse alusklaasile ja toimitakse temasse ammoniaagiga. Selleks hoitakse alusklaasi tilgaga allapoole 25%-lise NH_4OH-ga täidetud anuma kaela kohal. See-



Joonis 11. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristallid.
300-kordne suurendus.

järel viiakse lahusesse väike $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ kristall ja vaadeldakse tekkinud kristalle mikroskoobis. $Mg^{\cdot\cdot}$ iooni manulusel moodustuvad joonisel 11 kujutatud $MgNH_4PO_4$ kristallid. Piirlahjendus 1 : 83000. $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ ja $NH_4^{\cdot}$ ei sega seda reaktsiooni.

Olles tutvunud $Mg^{\cdot\cdot}$ iooni tõestusreaktsioonidega, vaatleme, kuidas toimivad temasse $K^{\cdot}$ ja $Na^{\cdot}$ ioonide tõestamiseks kasutatavad reaktiivid.

a) $NaHC_4H_4O_6$ ja $Na_3[Co(NO_2)_6]$ magneesiumsoolade-ga sadet ei moodusta.

b) KH_2SbO_4 moodustab $Mg^{\cdot\cdot}$ iooniga valge kristalse sademe — $Mg(H_2SbO_4)_2$, mida on välimuse järgi võimatu eristada NaH_2SbO_4-st. Seega tuleb enne naatriumi iooni tõestamist KH_2SbO_4-ga $Mg^{\cdot\cdot}$ ioon uuritavast lahusest kõrvaldada. KH_2SbO_4 asemel on otstarbekohane kasutada $Na^{\cdot}$ iooni tõestamiseks mikrokristalloskoopilist reaktsiooni vismutnitraadiga, sest viimast $Mg^{\cdot\cdot}$ ioon ei sega.

Tabelis 2 on toodud tähtsamate reaktiivide toime I rühma katioonidesse.

§ 8. I rühma katioonide segu analüüs

Esimese rühma katioonide segu analüüsi tuleb teostada allpool toodud järjekorras *.

1. $NH_4^{\cdot}$ t õ e s t a m i n e. Analüüsi alustatakse $NH_4^{\cdot}$ iooni tõestamisest, sest viimane segab $K^{\cdot}$ ja $Na^{\cdot}$ ioonide määramist.

$NH_4^{\cdot}$ tõestamiseks töödeldakse 1—2 tilka uuritavat lahust gaasikambris 2—4 tilga *2n* NaOH lahusega veega märjatud lakmuspaberi juuresolekul ja kuumutatakse vesivannil. Lakmuspaberi värvumine siniseks tõestab $NH_4^{\cdot}$ esinemist.

$NH_4^{\cdot}$ tõestamiseks võib uuritava lahuse ühele tilgale toimida 2—3 tilga Nessleri reaktiiviga. Punakaspruuni sademe $[NH_2Hg_2O]J$ teke tõestab $NH_4^{\cdot}$ esinemist.

2. $Mg^{\cdot\cdot}$ t õ e s t a m i n e. $Mg^{\cdot\cdot}$ iooni tõestatakse samuti alglahuses, kuna teised I rühma katioonid ei sega $Mg^{\cdot\cdot}$ tõestamist.

Uuritava lahuse 2—3 tilgale lisatakse *2n* HCl lahust kuni happelise reaktsioonini, seejärel 1—2 tilka Na_2HPO_4 lahust ja tilgaviisi NH_4OH lahust. Viimast lisatakse pideval segamisel seni, kuni NH_3 lõhn jääb püsima (või keskkond on selgesti leelisene). Kui sadet ei teki, lastakse lahusel seista. Valge kristalse $MgNH_4PO_4$ sademe eraldumine osutab $Mg^{\cdot\cdot}$ esinemisele. Kirjeldatud reaktsiooni asemel võib teha ka mikrokristalloskoopilise reaktsiooni (§ 7, p. 6) või tõestada $Mg^{\cdot\cdot}$ kinalisariiniga (§ 7, p. 5) või oksükinoliiniga (§ 7, p. 4).

---

* I—V rühma katioonide süstemaatiliseks analüüsiks on kasutatud V. N. Aleksejevi skeemi (В. Н. Алексеев, Курс качественного химического полумикроанализа. Госхимиздат, Москва 1958) autori poolt kohandatud kujul.

Tabel 2

I rühma katioonide reaktsioone

Reaktiivid	Katioonid			
	K^+	Na^+	NH_4^+	Mg^{++}
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	Kollane kristalne sade $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ või $K_3[Co(NO_2)_6]$	—	Kollane kristalne sade $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$ või $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$	—
$NaHC_4H_4O_6$	Valge kristalne sade $KHC_4H_4O_6$	—	Valge kristalne sade $NH_4HC_4H_4O_6$	—
KH_2SbO_4	—	Valge kristalne sade NaH_2SbO_4	Valge amorfne sade $HSbO_3$	Valge kristalne sade $Mg(H_2SbO_4)_2$
KOH, NaOH	—	—	NH_3 eraldumine	Valge amorfne sade $Mg(OH)_2$
Nessleri reaktiiv $K_2[HgJ_4] + KOH$	—	—	Punakaspruun sade $[NH_2Hg_2O]J$	Valge amorfne sade $Mg(OH)_2$

$Na_2HPO_4 + NH_4OH$ NH_4Cl manulusel	—	—	—	Valge kristalne sade $MgNH_4PO_4$
Na_2CO_3 või K_2CO_3	—	—	—	Valge sade $(MgOH)_2CO_3$
$(NH_4)_2CO_3 + NH_4Cl$	—	—	—	Ei anna sadet
Oksükinoliin C_9H_6NOH	—	—	—	Rohekaskollane sade $Mg(C_9H_6NO)_2$
Kinalisariin	—	—	—	Sinine sade või värvus
$H_2SO_4 + Bi(NO_3)_3$ (mikrokristalloskoopiline reaktsioon)	$3K_2SO_4 \cdot 2Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ iseloomuliku kujuga kristallid	$3Na_2SO_4 \cdot 2Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ iseloomuliku kujuga kristallid	—	—
Hõõgutamise mõju sooladele	Raskesti lenduvad	Raskesti lenduvad	Lenduvad	Raskesti lenduvad
Leegi värvumine	Helelilla (nähtav läbi koobaltklaasi)	Kollane (mitme sekundi vältel püsiv värvumine)	—	—

3. NH_4^+ eemaldamine. Kui esineb NH_4^+ ioon, tuleb ta enne K^+ iooni tõestamist eemaldada. Selleks võetakse väikesesse portselantiiglisse 12—15 tilka uuritavat lahust ja aurustatakse kuivaks. Jääki hõõgutatakse tiiglis, kuni lakkab ammooniumsoolade valge «suitsu» eraldumine. Pärast jahtumist töödeldakse tiigli sisu 6—8 tilga destilleeritud veega ja hoolika segamise järel kontrollitakse, kas NH_4^+ eemaldumine on täielik. Selleks toimitakse uuritava lahuse tilgasse Nessleri reaktiiviga. Kui NH_4^+ iooni veel esineb, tuleb kirjeldatud operatsiooni korrata. NH_4^+ ioonist vabastatud lahus viiakse koonusekujulisse katseklaasi (tsentrifuugiklaasi) ja kui ta sisaldab MgOHCl sadet või hägu, siis tsentrifugeeritakse lahust. Sade heidetakse kõrvale ($MgOHCl$ sade tekib $MgCl_2$ hüdrolüüsil lahuse aurustamisel: $MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows MgOHCl\downarrow + HCl$). Tsentrifugaati uuritakse nii, nagu kirjeldatud allpool.

4. K^+ tõestamine. Uuritava lahuse 1—2 tilgasse toimitakse 2—3 tilga $Na_3[Co(NO_2)_6]$ lahusega ja lastakse seista sademe eraldumiseni. Kollane $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ sade tõestab K^+ esinemist.

5. Na^+ tõestamine toimub järgmiselt:

a) Tilk uuritavat lahust aurustatakse alusklaasil kuivaks, pärast täielikku jahtumist lahustatakse jääk ühes tilgas 2*n* H_2SO_4-s ja lisatakse juurde tilk 1%-list vismutnitraadi lahust. Aurustamisel tekivad tilga äärtel, hiljem kogu tilgas naatriumvismutsulfaadi kristallid (vt. joonis 9).

b) Na^+ iooni võib tõestada ka KH_2SbO_4 abil. Valge kristalse NaH_2SbO_4 sademe teke osutab Na^+ esinemisele lahuses. Tuleb aga märkida, et Mg^{++} ioon annab väliselt sarnase sademe $Mg(H_2SbO_4)_2$. Seepärast, kui p. 2 järgi määrates avastati Mg^{++} esinemine uuritavas lahuses, tuleb see enne Na^+ tõestamist lahusest eemaldada. Selleks lisatakse lahusele (pärast K^+ tõestamist) KOH lahust kuni tugevasti leelisese reaktsioonini ja kuumutatakse mõni minut. Eraldunud sade eemaldatakse tsentrifugeerimisel ja heidetakse kõrvale.

Tsentrifugaati, mis sisaldab Na^+ ioone koos KOH liiaga, neutraliseeritakse soolhappega ja koondatakse. Selleks viiakse lahus mikrotiiglisse ja lisatakse kuni happelise reaktsioonini 2*n* HCl lahust. Seejärel aurustatakse lahus

kuivaks ja jääki hõõgutatakse HCl liia eemaldamiseks. Tiigli jahtumise järel lahustatakse tahke jääk 2—3 tilgas (mitte rohkem!) destilleeritud vees, saadud selge lahus pannakse katseklaasi ja tõestatakse $Na^{\cdot}$ ioon KH_2SbO_4 reaktiiviga.

6. Kontrollreaktsiooniks $K^{\cdot}$ ja $Na^{\cdot}$ esinemisele on leekreaktsioon, mille kaudu veendutakse $K^{\cdot}$ ja $Na^{\cdot}$ esinemises.

III. KATIOONIDE II RÜHM

Nii teise kui ka järgmiste rühmade katioonide tundmaõppimisel tuleb tegelda raskestilahustuvate ühendite väljasadestamisega. Selle äärmiselt olulise operatsiooni teadlikuks sooritamiseks tuleb enne laboratoorset tööd tutvuda põhjalikult sadestumise teooriaga. Samuti peab analüütik olema teadlik ka vastupidise protsessi — sademete lahustumise olemusest.

§ 9. Rühma üldiseloomustus

Katioonide II analüütilisse rühma kuuluvad $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ ja $Ba^{\cdot\cdot}$ ioonid. Nende karbonaadid $CaCO_3$, $SrCO_3$ ja $BaCO_3$ on vees lahustumatud, mille tõttu II rühma katioonid sadestuvad lahusest $(NH_4)_2CO_3$ toimel. Viimane on seega II rühma rühmareaktiiviks. II rühma katioonide sulfiidid on aga vees hästi lahustuvad, mis eristab neid III, IV ja V rühma katioonidest. Vesilahustes on $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ ja $Ba^{\cdot\cdot}$ ioonid värvusetud.

§ 10. Rühmareaktiivi toime

Teise rühma katioonide sadestamiseks võib rühmareaktiivina kasutada ainult $(NH_4)_2CO_3$, sest Na_2CO_3 või K_2CO_3 kasutamisel me viiksime uuritavasse lahusesse $Na^{\cdot}$ ja $K^{\cdot}$ ioone, mis võtaksid meilt võimaluse nende edasiseks tõestamiseks. $NH_4^{\cdot}$ iooni sisseviimine rühmareaktiiviga ei takista aga $NH_4^{\cdot}$ tõestamist, kuna $NH_4^{\cdot}$ ioon tõestatakse alglahuses.

$(NH_4)_2CO_3$ on nõrga aluse ja nõrga happe sool ning hüdrolüüsub vesilahuses tugevasti:

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3 + NH_4OH$$

ehk

$$NH_4^{\cdot} + CO_3'' + H_2O \rightleftarrows HCO_3' + NH_4OH.$$

Et vältida vesinikkarbonaatide teket ja saavutada II rühma katioonide täielikku sadestumist, sadestatakse II rühm NH_4OH juuresolekul. NH_4OH juuresolek põhjustab $(NH_4)_2CO_3$ hüdrolüüsi tasakaalu nihkumist CO_3'' ioonide tekke suunas.

Müügilolev $(NH_4)_2CO_3$ on saastatud ammooniumkarbamaadiga NH_2COONH_4, mis tekib ammooniumkarbonaadist vee eraldumisel:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows NH_2COONH_4 + H_2O.$$

NH_2COO' anioon ei sadesta II rühma katioone, mistõttu NH_2COONH_4 tuleb muuta $(NH_4)_2CO_3$-ks. Seda saavutatakse lahuse kuumutamisega 50—70°-ni. Seejuures nihkub eespool toodud reaktsiooni tasakaal vasakule. Soojendamine soodustab ka II rühma sademe kristallumist.

$Mg^{\cdot\cdot}$ ooni osalise kaasasadestumise vältimiseks $(MgOH)_2CO_3$-na tuleb lahusele enne sadestamist lisada NH_4Cl lahust, milles mainitud sool lahustub (§ 7, p. 1). Tuleb aga seejuures vältida NH_4Cl liiga, sest NH_4Cl hüdrolüüsi tõttu muutub keskkond märgatavalt happeliseks, mis põhjustab II rühma karbonaatide osalist lahustumist.

Niisiis toimub II rühma sadestamine $(NH_4)_2CO_3$ lahusega NH_4OH ja NH_4Cl manulusel mõõdukal soojendamisel. Seejuures sadestuvad $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ ja $Ba^{\cdot\cdot}$ karbonaatidena, kuna lahusesse jäävad I rühma katioonid ja rühmareaktiiviga lahusesse viidud $NH_4^{\cdot}$ ioonid.

Rühmareaktiivi toime tundmaõppimiseks lisatakse 2—3 tilgale $BaCl_2$, $SrCl_2$ ja $CaCl_2$ lahusele eraldi katseklaasides üks tilk NH_4OH ja tilk NH_4Cl lahust. Soojendatakse katseklaase vesivannil ja lisatakse $(NH_4)_2CO_3$ lahust. Eralduvad $BaCO_3$, $SrCO_3$ ja $CaCO_3$ valged sademed, näiteks:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$$

ehk

$$Ca^{\cdot\cdot} + CO_3'' = CaCO_3\downarrow.$$

II rühma katioonide karbonaadid lahustuvad kergesti hapetes:

$$CaCO_3 + 2CH_3COOH = Ca(CH_3COO)_2 + H_2CO_3$$
$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow.$$

§ 11. $Ba^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

1. K a a l i u m b i k r o m a a t $K_2Cr_2O_7$ moodustab $Ba^{\cdot\cdot}$ iooniga kollase $BaCrO_4$ sademe (mitte aga $BaCr_2O_7$ sademe, nagu võiks arvata). Selle põhjuseks on asjaolu, et $K_2Cr_2O_7$ lahuses on alati peale Cr_2O_7'' ioonide vähesel hulgal CrO_4'' ioone, mis tekivad hüdrolüüsil:

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H^{\cdot}.$$

Seejuures on tekkinud CrO_4'' ioonide kontsentratsioon küllaldane selleks, et ületada $BaCrO_4$ lahustuvuskorrutist, enne kui on saavutatud $BaCr_2O_7$ lahustuvuskorrutis, mistõttu eraldubki $BaCrO_4$ sade:

$$2CrO_4'' + 2Ba^{\cdot\cdot} = 2BaCrO_4\downarrow.$$

Summeerides eespool antud võrrandeid saame:

$$Cr_2O_7'' + 2Ba^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4\downarrow + 2H^{\cdot}$$

ehk molekulaarsel kujul:

$$K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4\downarrow + 2KCl + 2HCl.$$

Eralduv HCl lahustab osa sadestuvast $BaCrO_4$-st ja sadestumine ei saa olla täielik. Et $BaCrO_4$ sadestumine oleks täielik, tuleb reaktsioonil eralduv tugev hape (HCl) asendada nõrga happega (CH_3COOH). Selleks lisatakse uuritavale lahusele $NaCH_3COO$:

$$HCl + NaCH_3COO = CH_3COOH + NaCl.$$

Vaba soolhappe asemel tekib äädikhape, milles $BaCrO_4$ ei lahustu.

$Sr^{\cdot\cdot}$ ja $Ca^{\cdot\cdot}$ ioonid $K_2Cr_2O_7$ lahusega sadet ei moodusta ja ei sega seetõttu $Ba^{\cdot\cdot}$ iooni tõestamist.

Vaadeldud reaktsiooni kasutatakse mitte ainult $Ba^{\cdot\cdot}$ iooni tõestamiseks, vaid ka tema eraldamiseks $Ca^{\cdot\cdot}$ ja $Sr^{\cdot\cdot}$ ioonidest.

Toimides $Ba^{\cdot\cdot}$ ioone sisaldavasse lahusesse K_2CrO_4 l a h u s e g a, tekib samuti $BaCrO_4$ kollane sade. Tuleb aga silmas pidada, et K_2CrO_4 annab ka $Sr^{\cdot\cdot}$ iooniga kollase sademe $SrCrO_4$, viimane on aga äädikhappes lahustuv. Seetõttu $SrCrO_4$ sadestumise ärahoidmiseks viiakse reaktsioon läbi äädikhappelises keskkonnas.

$Ba^{\cdot\cdot}$ iooni tõestamiseks lisatakse uuritava lahuse ühele

tilgale $NaCH_3COO$ ja $K_2Cr_2O_7$ lahuseid, kumbagi 1 tilk. $Ba^{\cdot\cdot}$ esinemisel tekib kollane sade — $BaCrO_4$.

2. Väävelhape ja lahustuvad sulfaadid (SO_4'' ioon) annavad $Ba^{\cdot\cdot}$ iooniga $BaSO_4$ valge sademe:

$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = BaSO_4\downarrow.$$

$BaSO_4$ on vees, hapetes ja leelistes lahustumatu.

3. Väävelhape koos kaaliumpermanganaadiga ($H_2SO_4 + KMnO_4$). $BaSO_4$ adsorbeerib lahusest kaaliumpermanganaadi ja värvub lillaks. Taandajate lisamisel valastuvad lahuses olevad MnO_4' ioonid, $BaSO_4$ pinnal adsorbeeritud ioonid aga ei valastu.

Strontsiumsulfaat ja kaltsiumsulfaat ei adsorbeeri MnO_4' ioone, mistõttu $Sr^{\cdot\cdot}$ ja $Ca^{\cdot\cdot}$ ioonid seda reaktsiooni ei sega.

Uuritava lahuse 2—3 tilgale lisatakse 3—4 tilka $KMnO_4$ küllastatud lahust ja 3—4 tilka *2n* H_2SO_4 lahust. Segu tsentrifugeeritakse või lastakse mõni aeg seista. Sademe kohal olev selge vedelik valatakse ära ja lisatakse sademele 2—3 ml vett. Loksutatakse ja lisatakse mõni tilk taandajat (H_2SO_3, Na_2SO_3, $H_2C_2O_4$ jt.). Segu tsentrifugeeritakse uuesti või jäetakse mõneks ajaks seisma. Taandaja toimel lahus valastub, kuna $BaSO_4$ sade jääb lillaks.

4. Leegi värvumise reaktsioon. Baariumi lenduvad soolad värvivad leegi kollakasroheliseks.

§ 12. $Sr^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

1. Kipsivesi ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ küllastatud vesilahus) annab $Sr^{\cdot\cdot}$ iooniga $SrSO_4$ valge sademe. Vaatamata $CaSO_4$ vähesele lahustuvusele osutub tema lahustuvuskorrutis ($6{,}1 \cdot 10^{-5}$) ometi suuremaks $SrSO_4$ lahustuvuskorrutisest ($2{,}8 \cdot 10^{-7}$). Seetõttu osutub SO_4'' ioonide kontsentratsioon küllastatud kipsilahuses küllaldaseks, et ületada $SrSO_4$ lahustuvuskorrutist.

1—2 tilgale uuritavale lahusele lisatakse niisama suur hulk $CaSO_4$ lahust ja soojendatakse, ilmub valge sade — $SrSO_4$. Sade ilmub tihti väga aeglaselt; klaaspulgaga katseklaasi sisemiste seinte hõõrumine kiirendab sademe teket.

$Ba^{\cdot\cdot}$ ioon annab kipsiveega samuti valge häo — $BaSO_4$. Hägu tekib aga otsekohe. Järelikult saab $Sr^{\cdot\cdot}$ iooni tõestada alles pärast $Ba^{\cdot\cdot}$ iooni eemaldamist.

2. Leegi värvumise reaktsioon. Strontsiumi lenduvad soolad värvivad leegi karmiinpunaseks (väga iseloomulik).

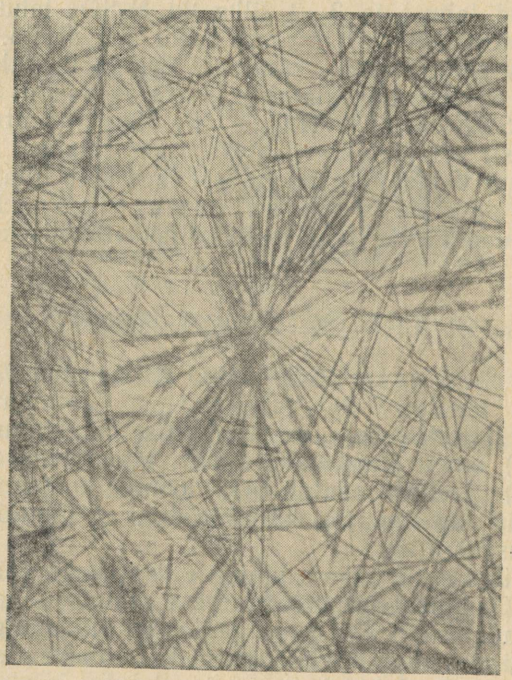
§ 13. $Ca^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

1. Ammooniumoksalaat $(NH_4)_2C_2O_4$ moodustab $Ca^{\cdot\cdot}$ iooniga CaC_2O_4 valge sademe, mis lahustub mineraalhapetes, kuid ei lahustu äädikhappes:

$$Ca^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = CaC_2O_4\downarrow.$$

Seda reaktsiooni segavad $Ba^{\cdot\cdot}$ ja $Sr^{\cdot\cdot}$ ioonid.

2. Kaaliumferrotsüaniid $K_4[Fe(CN)_6]$ võimaldab määrata $Ca^{\cdot\cdot}$ iooni $Sr^{\cdot\cdot}$ iooni manulusel:



Joonis 12. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristallid.
300-kordne suurendus.

$$CaCl_2 + 2NH_4Cl + K_4[Fe(CN)_6] =$$
$$= Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 4KCl.$$

1—2 tilgale lahusele lisatakse niisama palju NH_4Cl lahust, leelistatakse nõrgalt NH_4OH-ga ja soojendatakse keemiseni. Ca^{++} manulusel ilmub 5 tilga värskeltvalmistatud $K_4[Fe(CN)_6]$ küllastatud lahuse toimel valge kristalne sade — $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$. Sade ei lahustu äädikhappes. Sademe mittelahustuvus äädikhappes võimaldab teda eristada $SrCO_3$ sademest, mis võib tekkida $(NH_4)_2CO_3$ lisandi tõttu kasutatavas ammooniumhüdroksüüdis.

Ba^{++} ioon võib segada seda reaktsiooni.

3. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Väävelhappe toimel kaltsiumsoola lahusesse eraldub kipsi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristalne sade. Uuritava lahuse tilgale alusklaasil lisatakse tilk lahjendatud H_2SO_4 ja aurustatakse kergelt, nii et tilga äärtel algaks kipsi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ väljakristallumine. Kristallide kuju sõltub Ca^{++} ioonide kontsentratsioonist (joonis 12). Reaktsioon võimaldab tõestada 0,04γ Ca^{++}. Piirlahjendus 1 : 25 000.

4. Leegi värvumise reaktsioon. Kaltsiumi lenduvad soolad värvivad leegi telliskivipunaseks.

§ 14. II—I rühma katioonide segu analüüs

Mitmesuguste reaktiivide toime teise rühma katioonidesse on toodud tabelis 3.

Nagu tabelist nähtub, lahustuvad teise rühma katioonide karbonaadid, oksalaadid ja sulfaadid vees raskesti. Kromaatidest lahustuvad raskesti $BaCrO_4$ ja $SrCrO_4$; $CaCrO_4$ lahustub vees hästi. Sulfaatide lahustuvus suureneb järjestuses Ba, Sr, Ca.

Süstemaatilise analüüsi käik on antud laiendatud skeemina (tabel 4), mis võimaldab analüüsijal saada tervikliku ülevaate kogu analüüsi käigust.

Tabel 3

II rühma katioonide reaktsioone

Reaktiivid	Katioonid		
	Ba^{++}	Sr^{++}	Ca^{++}
$(NH_4)_2CO_3 +$ $+ NH_4OH + NH_4Cl$	$BaCO_3$ valge sade	$SrCO_3$ valge sade	$CaCO_3$ valge sade
$K_2Cr_2O_7 + NaCH_3COO$ või $K_2CrO_4 + CH_3COOH$	$BaCrO_4$ kollane sade	—	—
H_2SO_4 (SO_4'' ioon)	$BaSO_4$ valge sade	$SrSO_4$ valge sade	$CaSO_4$ valge sade
$H_2SO_4 + KMnO_4$	$BaSO_4$ absorbeeritud MnO_4' ioonide tõttu lilla sade	$SrSO_4$ valge sade	$CaSO_4$ valge sade
$CaSO_4$ (kipsivesi)	$BaSO_4$ valge sade. Sadestub otsekohe	$SrSO_4$ valge sade. Ei sadestu otsekohe	—
$(NH_4)_2C_2O_4$	BaC_2O_4 valge sade	SrC_2O_4 valge sade	CaC_2O_4 valge sade
$K_4[Fe(CN)_6] +$ $+ NH_4OH + NH_4Cl$	*	—	$Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ valge sade
Leegi värvumine	kollakasroheline	karmiinpunane	telliskivipunane

* Ba^{++} iooni suure kontsentratsiooni puhul võib tekkida sade.

Tabel 4

II ja I rühma katioonide segu analüüsi skeem

1. **Eelkatsed:** a) NH_4^+ tõestamine — leelise lahusega gaasikambris või Nessleri reaktiiviga. b) Proov II rühma katioonide sulfaatide esinemise kindlakstegemiseks. Kui uuritavas lahuses esineb sade, siis see suspendeeritakse, 2—3 tilka saadud hägust lahust viiakse teise katseklaasi ning lisandatakse 3—4 tilka 2*n* HCl. Kui sade ei lahustu, esinevad II rühma katioonide sulfaadid.

2. Sademe lahustamine ja II rühma katioonide sulfaatide eraldamine HCl toimel. a) Kui sulfaadid puuduvad. Koonusekujulisse katseklaasi võetakse 12—15 tilka uuritavat lahust koos sademega, viimane lahustatakse hoolikalt segades võimalikult väheses 2*n* HCl lahuse hulgas. b) Kui esinevad sulfaadid. Uuritava lahuse 12—15 tilgale lisatakse 4—5 tilka 2*n* HCl lahust (et lahusesse viia karbonaate, oksalaate jt. hapetes lahustuvaid sademe koostisosi), pärast 2—3-minutilist soojendamist vesivannil tsentrifugeeritakse. Lahustumata jäänud sadet pestakse. Sademes võivad olla $BaSO_4$, $SrSO_4$ ja $CaSO_4$. Viimane võib jääda suhteliselt suure lahustuvuse tõttu ka uuritavasse lahusesse.

Sade: $BaSO_4$, $SrSO_4$, ($CaSO_4$)	**Tsentrifugaat:** II ja I rühma katioonid (HCl)
3. Sulfaatide lahustamiseks tuleb nad eelnevalt Na_2CO_3 toimel viia üle vastavateks karbonaatideks. Selleks kuumutatakse sadet 20 tilga Na_2CO_3 küllastatud lahusega portselankausis, aeg-ajalt hästi segades. Tsentrifugeeritakse. Tsentrifugaat heidetakse kõr-	4. Proov II rühma katioonide esinemise kindlakstegemiseks $(NH_4)_2CO_3$ toimel NH_4OH ja NH_4Cl manulusel. II rühma katioonide esinemise kindlakstegemiseks lisatakse 2 tilgale p. 2 all saadud soolhappelisele lahusele (või esialgsele lahusele, kui puudus sade) leelisese reaktsioonini 2*n* NH_4OH lahust, 1 tilk NH_4Cl lahust ja toimitakse saadud segusse 2—3 tilga $(NH_4)_2CO_3$ lahusega. Sademe teke tõestab II rühma katioonide esinemist. Kui II rühm esineb, toimub edasine analüüs p. 5 järgi. II rühma puudumisel analüüsitakse lahust I rühma katioonide esinemisele nii, nagu kirjeldatud lk. 32. 5. II rühma katioonide eraldamine I rühma katioonidest kogu uuritavas lahuses. Uuritavale lahusele lisatakse püsiva lõhnani 2*n* NH_4OH lahust ja 2—3 tilka 2*n* NH_4Cl lahust (kui p. 2 juures saadud lahus oli soolhappeline, siis NH_4Cl lisamine on tarbetu, kuna ta tekib HCl reageerimisel ammoo-

vale, sadet aga töödeldakse uuesti Na_2CO_3 lahusega. Operatsiooni korratakse 2—3 korda. Sadet pestakse hoolikalt (2—3 korda SO_4'' ioonide täielikuks eemaldamiseks kuuma destilleeritud veega ja lahustatakse kuumutamisel 3—5 tilgas $2n$ CH_3COOH lahuses.

Kui lahustumine ei ole täielik, siis sade eraldatakse tsentrifugeerimisel ja heidetakse kõrvale.

Tsentrifugaati analüüsitakse Ba'', Sr'' ja Ca'' ioonide esinemise kindlakstegemiseks, nagu kirjeldatud punktides 7—10, või ühendatakse p. 6 saadud lahusega

niumhüdroksüüdiga). Vedelikku kuumutatakse katseklaasis ja lisatakse 8—10 tilka $(NH_4)_2CO_3$ lahust, segatakse ja tsentrifugeeritakse. Sadet eraldamata kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades 1 tilk $(NH_4)_2CO_3$ lahust. Kui ilmub sade (hägu), tuleb lisada veel 4—5 tilka $(NH_4)_2CO_3$ lahust ja pärast tsentrifugeerimist korrata kontrolli sadestumise täielikkusele.

Kui II rühma katioonide sadestumine osutub täielikuks, kuumutatakse katseklaasis olevat vedelikku mõni minut vesivannil. Sade eraldatakse lahusest tsentrifugeerides ja pestakse üks kord kuuma veega.

Sade: $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$	**Tsentrifugaat:** Mg'', K', Na' ja $(NH_4)_2CO_3$ ning teiste ammooniumiühendite liig
6. II rühma karbonaatide sademe lahustamine äädikhappes. $BaCO_3$, $SrCO_3$ ja $CaCO_3$ sade lahustatakse kuumutamisel 8—10 tilgas $2n$ CH_3COOH. Kui lahus on kergelt hägune, tuleb teda tsentrifugeerida, sade kõrvale heita ja täiesti selge tsentrifugaat viia teise katseklaasi ning analüüsida p. 7. järgi.	Analüüsitakse, nagu kirjeldatud I katioonide rühma puhul (lk. 32)
7. Ba'' tõestamine ja tema eraldamine lahusest $K_2Cr_2O_7$ toimel $NaCH_3COO$ juuresolekul. Ba'' ioon segab Sr'' ja Ca'' ioonide tõestamist, mistõttu tuleb saadud lahuses kõigepealt tõestada Ba'' ja ta eraldada. Selleks lisatakse tilgale lahusele $NaCH_3COO$ ja $K_2Cr_2O_7$ lahuseid, kumbagi 1 tilk. Kollane $BaCrO_4$ sade tõestab Ba'' esinemist.	
Kui esineb Ba'', siis lisatakse kogu lahusele 2—3 tilka $NaCH_3COO$ lahust ja tilkhaaval $K_2Cr_2O_7$ lahust seni, kuni sademe kohal olev vedelik värvub oranžkollaseks.	
Pärast 1—2-minutilist kuumutamist tsentrifugeeritakse lahus ja sade heidetakse kõrvale.	

Tsentrifugaati uuritakse erinevalt, sõltuvalt sellest, kas lahuses esineb $Sr^{\cdot\cdot}$ või ta puudub.

Kui $Sr^{\cdot\cdot}$ võib esineda, siis tuleb analüüsi jätkata p. 8—10 järgi. Kui on aga teada, et $Sr^{\cdot\cdot}$ puudub, siis analüüsitakse p. 11 järgi.

Sade: $BaCrO_4$	**Tsentrifugaat:** $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ (Cr_2O_7'')	
Ei uurita	8. $Sr^{\cdot\cdot}$ ja $Ca^{\cdot\cdot}$ sadestumine Na_2CO_3 liiaga. $K_2Cr_2O_7$ liiast vabanemiseks (kollane värvus segab $Sr^{\cdot\cdot}$ tõestamist) lisatakse lahusele kuni tugevleelisese reaktsioonini tahket Na_2CO_3 ja kuumutatakse katseklaasi 2—3 minutit vesivannil. Eraldunud $SrCO_3$ ja $CaCO_3$ sade tsentrifugeeritakse ja pestakse.	
	Sade: $SrCO_3$, $CaCO_3$	**Tsentrifugaat:** K_2CrO_4 ja Na_2CO_3
	9. $Sr^{\cdot\cdot}$ tõestamine ja eraldamine. $SrCO_3$ ja $CaCO_3$ sade lahustatakse 4—6 tilgas $2n$ CH_3COOH lahuses ja kui saadud lahus ei ole küllalt selge, eraldatakse sade (või hägu) tsentrifugeerimise teel ning heidetakse kõrvale. 1—2 tilgale tsentrifugaadile lisatakse 2—3 tilka $CaSO_4$ küllastatud lahust ja kuumutatakse vesivannil. $Sr^{\cdot\cdot}$ esinemise korral ilmub mõne aja pärast $SrSO_4$ valge hägu. Kui esineb $Sr^{\cdot\cdot}$, tuleb ta kogu lahusest	Ei uurita

eraldada, lisades viimasele liias (8—10 tilka) $(NH_4)_2SO_4$ ja kuumutades lahust 10—15 minutit. Seejuures sadeneb $Sr^{\cdot\cdot}$ $SrSO_4$-na, kuna $Ca^{\cdot\cdot}$ jääb lahusesse.

Sade eraldatakse tsentrifugeerides ja pestakse.

Sade: $SrSO_4$	**Tsentrifugaat:** $Ca^{\cdot\cdot}$ ja $(NH_4)_2SO_4$ liig
Teostatakse kontrollreaktsioon $Sr^{\cdot\cdot}$ tõestamiseks. Selleks vabastatakse sade $CaSO_4$ lisandist, pestes sadet 2 korda kuuma $(NH_4)_2SO_4$ lahusega. $SrSO_4$ viiakse Na_2CO_3-ga kuumutades üle $SrCO_3$-ks. Viimane eraldatakse tsentrifugeerides, pestakse ja lahustatakse tilgas HCl-s. Teostatakse leekreaktsioon. $Sr^{\cdot\cdot}$ puhul värvub leek karmiinpunaseks.	10. $Ca^{\cdot\cdot}$ tõestamine. Tsentrifugaadile lisatakse 4—5 tilka $(NH_4)_2C_2O_4$ lahust ja kuumutatakse. CaC_2O_4 valge sademe teke tõestab $Ca^{\cdot\cdot}$ esinemist. Kontrolliks sade tsentrifugeeritakse ja lahustatakse võimalikult väheses $2n$ HCl lahuse hulgas. Saadud lahuse tilgaga teostatakse mikrokristalloskoopiline reaktsioon H_2SO_4 abil $Ca^{\cdot\cdot}$ tõestamiseks (§ 13, p. 3).

Märkus. 11. Analüüsi käik $Sr^{\cdot\cdot}$ puudumisel. Kui on teada, et $Sr^{\cdot\cdot}$ uuritavas lahuses puudub, töödeldakse p. 7 juures saadud tsentrifugaati 5—6 tilga $(NH_4)_2C_2O_4$ lahusega. Kui tekib sade (CaC_2O_4), siis eraldatakse viimane tsentrifugeerides ja lahustatakse 2—3 tilgas $2n$ HCl-s.

Saadud lahuse ühe tilgaga teostatakse mikrokristalloskoopiline reaktsioon $Ca^{\cdot\cdot}$ ioonile (§ 13, p. 3). Kipsi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ iseloomulike kristallide teke (vt. joonis 12) tõestab $Ca^{\cdot\cdot}$ iooni esinemist.

IV. KATIOONIDE III RÜHM

§ 15. Rühma üldiseloomustus

Katioonide III analüütilisse rühma kuuluvad alumiiniumi, kroomi, raua, mangaani, tsingi, nikli ja koobalti ioonid. Neist sadestuvad raua, mangaani, tsingi, nikli ja koobalti ioonid rühmareaktiivi — ammooniumsulfiidi $(NH_4)_2S$ * toimel vastavate sulfiididena, alumiiniumi ja kroomi ioonid aga vastavate hüdroksüüdidena, mis erinevalt I ja II rühma katioonide sulfiididest on vees praktiliselt lahustumatud. III rühma sulfiidid lahustuvad kergesti lahjendatud hapetes, mis annab võimaluse III rühma eraldamiseks IV ja V rühmast, mille sulfiidid ei lahustu vees ega lahjendatud hapetes.

Asjaolu, et III rühma katioonide sulfiidid lahustuvad lahjendatud hapetes, IV ja V rühma katioonide sulfiidid aga mitte, seletub sellega, et esimeste lahustuvuskorrutised on märksa suuremad viimaste lahustuvuskorrutistest. Kuna sade tekib ainult sel juhul, kui lahuses viibivate ioonide kontsentratsioonide korrutis ületab lahustuvuskorrutise, siis III rühma katioonide sadestamiseks peab S'' ioonide kontsentratsioon olema suurem kui IV ja V rühma katioonide sadestamiseks.

Väävelvesinik ei saa neutraalsest lahusest täielikult sadestada III rühma katioone, sest seejuures tekivad vabad happed, milles sulfiidid lahustuvad, näiteks:

$$FeCl_2 + H_2S \rightleftarrows FeS + 2HCl.$$

Lisaks sellele H_2S kui väga nõrk elektrolüüt ei anna sadestamiseks piisaval hulgal S'' ioone.

---

* Analoogiliselt ammooniumsulfiidile toimivad ka teised lahustuvad sulfiidid (Na_2S, K_2S). Praktikas kasutatakse aga peamiselt $(NH_4)_2S$, kuna ei ole otstarbekas analüüsitavasse lahusesse viia leelismetallide katioone, mis võtaksid võimaluse nende edasiseks tõestamiseks uuritavas lahuses.

H_2S asendamisel tema lahustuvate sooladega sadestub III rühm täielikult, näiteks:

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S = MnS\downarrow + (NH_4)_2SO_4,$$
$$FeCl_2 + Na_2S = FeS\downarrow + 2NaCl.$$

Meie poolt vaadeldavate III rühma katioonide lähteelemendid asuvad perioodsuse süsteemi erinevates rühmades (II, III, VI, VII ja VIII), mistõttu ka nende omadused on väga mitmekesised. Püsiva valentsusega on neist ainult tsink (esineb $Zn^{\cdot\cdot}$ ioonina) ja alumiinium (esineb $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ioonina). Ülejäänud elemendid on muutuva valentsusega. Rauda, koobaltit ja niklit tuntakse nii kahe- kui ka kolmevalentsete katioonidena. Kroom on enamasti kolme- ja kuuevalentne. Kolmevalentsena moodustab kroom katioonid $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ või anioonid CrO_2' (leeliseses keskkonnas). Kuuevalentne kroom kuulub anioonide CrO_4'' ja Cr_2O_7'' koostisse. Veelgi muutuvam on mangaani valentsus. Analüüsi praktikas võivad esineda kahe-, nelja-, kuue- ja seitsmevalentsed mangaaniühendid. Happelises keskkonnas on püsivaimaks mangaani kahevalentne ioon ($Mn^{\cdot\cdot}$), leeliseses — hapend MnO_2 (või tema hüdraat), milles mangaan on neljavalentne. Kuue- ja seitsmevalentne mangaan kuulub anioonide MnO_4'' ja MnO_4' koostisse.

Enamiku III rühma katioonide lahused on iseloomuliku värvusega. $Fe^{\cdot\cdot}$ ioonid värvivad lahuse kahvaturoheliseks, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ kollaseks, $Mn^{\cdot\cdot}$ heleroosaks, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ sinivioletseks, $Ni^{\cdot\cdot}$ ereroheliseks ja $Co^{\cdot\cdot}$ roosaks.

Vaadeldavate katioonide hüdroksüüdid on nõrgalt aluseliste või amfoteersete omadustega. Reageerides hapetega moodustavad nad sooli, milledest vees lahustuvad kloriidid, sulfaadid, nitraadid ja atsetaadid, kuna sulfiidid, karbonaadid ja fosfaadid on vees lahustumatud.

Muutuva valentsuse tõttu on III rühma katioonidele iseloomulikuks hapendus-taandusreaktsioonid. Samuti on iseloomulikuks neile ka tendents kompleksi moodustamiseks. Lõpuks võib märkida, et paljud III rühma katioonide tõestusreaktsioonidest on sedavõrd spetsiifilised, et võimaldavad katiooni tõestamist otseselt alglahusest.

§ 16. Rühmareaktiivi toime

Kolmanda rühma katioonide rühmareaktiiviks on ammooniumsulfiid $(NH_4)_2S$. Nõrga aluse ja nõrga happe soolana hüdrolüüsub $(NH_4)_2S$ tugevasti:

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftarrows NH_4HS + NH_4OH,$$
$$NH_4HS + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H_2S.$$

$(NH_4)_2S$ vesilahuses esinevad seega $NH_4^{\cdot}$, OH', HS' ja S'' ioonid.

Ammooniumsulfiidi lisamisel III rühma katioone sisaldavale lahusele võivad tekkida vastavad sulfiidid või hüdroksüüdid. Juhul kui antud katiooni hüdroksüüd on vähem lahustuv kui tema sulfiid, moodustub rühmareaktiivi toimel hüdroksüüd [$Al(OH)_3$ ja $Cr(OH_3]$, vastasel korral aga sulfiid (FeS, Fe_2S_3, NiS, CoS, MnS, ZnS). Sulfiidide ja hüdroksüüdide värvus on erinev:

CoS, NiS, FeS	— must
$Cr(OH)_3$	— hallikasroheline või hallikasviolett
MnS	— määrdunud roosa
$Al(OH)_3$, ZnS	— valge.

Rühmareaktiivi toime katseliseks tundmaõppimiseks lisatakse 2 tilgale uuritava katiooni lahusele 2—3 tilka $(NH_4)_2S$ lahust ja vaadeldakse eralduvate sademete värvust ja omadusi.

Kõik III rühma sulfiidid, välja arvatud NiS ja CoS, lahustuvad lahjendatud soolhappes ja väävelhappes, kusjuures eraldub gaasiline H_2S, näiteks:

$$FeS + 2H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H_2S\uparrow,$$
$$MnS + 2H^{\cdot} = Mn^{\cdot\cdot} + H_2S\uparrow.$$

Fe_2S_3 lahustamisel taandub $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ioon eralduva H_2S toimel $Fe^{\cdot\cdot}$ iooniks, kusjuures eraldub väävli hägu:

$$Fe_2S_3 + 6H^{\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2S$$
$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2S = 2Fe^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} + S\downarrow$$
$$Fe_2S_3 + 4H^{\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot} + S\downarrow + 2H_2S\uparrow$$

NiS ja CoS saab lahusesse viia, toimides neisse kuumutamisel happega mõne oksüdeerija (näiteks H_2O_2) manulusel:

$$CoS + 2H^{\cdot} + H_2O_2 = Co^{\cdot\cdot} + 2H_2O + S\downarrow.$$

Samuti toimib ka lämmastikhape (erikaaluga 1,2) kuumutamisel. Mõne KNO_2 või $NaNO_2$ kristalli lisamine kiirendab reaktsiooni. Reaktsioon kulgeb järgmiselt:

$$3CoS + 8HNO_3 = 3Co(NO_3)_2 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

ehk

$$3CoS + 8H^{\cdot} + 2NO_3' = 3Co^{\cdot\cdot} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Rühmareaktiivi toimel alumiiniumi ja kroomi sooladesse sadestuvad sulfiidide (Al_2S_3 ja Cr_2S_3) asemel hüdroksüüdid — $Al(OH)_3$ (valge) ja $Cr(OH)_3$ (hallikasroheline). See on põhjustatud $(NH_4)_2S$ hüdrolüüsist, mille tõttu OH' ioonide kontsentratsioon lahuses muutub küllaldaseks, et ületada $Al(OH)_3$ ja $Cr(OH)_3$ lahustuvuskorrutisi. Näiteks:

$$3(NH_4)_2S + 6H_2O \rightleftarrows 3H_2S + 6NH_4OH$$
$$Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH = 2Al(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2S\uparrow$$

ehk ioonilisel kujul:

$$2Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3S'' + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$

Teiste katioonide sulfiidid on hüdroksüüdidest vähem lahustuvad, mistõttu nad ka esimesena sadestuvad.

Kõike eespool öeldut kokku võttes on III rühma katioonide sadestamise tingimused järgmised:

a) sulfiidide ja hüdroksüüdide lahustuvuse tõttu hapetes neutraliseeritakse uuritav lahus NH_4OH toimel. Viimane on vajalik ka $(NH_4)_2S$ hüdrolüüsi pidurdamiseks, et vältida lahustuvate vesiniksulfiidide teket;

b) kolmanda rühma katioonide sulfiidide (eriti NiS) kolloidlahuste tekke ärahoidmiseks viiakse rühma sadestamine läbi elektrolüüdi-koagulaatori NH_4Cl juuresolekul. NH_4Cl juuresolek väldib ka $Mg(OH)_2$ väljasadestumist NH_4OH lisamisel.

§ 17. $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

Vesilahustes on $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ värvusetu.

1. Sööbeleeliste ja ammooniumhüdroksüüdi lisamisel eraldub $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ iooni manulusel valge sültjas sade — $Al(OH)_3$:

$$Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' = Al(OH)_3\downarrow.$$

$Al(OH)_3$ on amfoteerne elektrolüüt ja avaldab nii aluse kui happe omadusi:

$$Al''' + 3OH' \rightleftarrows Al(OH)_3 \rightleftarrows AlO_2' + H_2O + H^{\cdot}.$$

Vesiniku ioonide liia puhul nihkub see tasakaal vasakule ja hüdroksüülioonide ülekaalu puhul paremale. Happelises keskkonnas on ülekaalus Al''' ioonid, leeliseses aga aluminaatioonid AlO_2'. Seetõttu lahustub alumiiniumhüdroksüüd nii hapetes kui ka leeliste liias:

$$Al(OH)_3 + OH' \rightleftarrows AlO_2' + 2H_2O,$$
$$Al(OH)_3 + 3H^{\cdot} \rightleftarrows Al''' + 3H_2O.$$

Sööbeleelise lisamisel alumiiniumsoola lahusele eraldub pH 4—5 juures $Al(OH)_3$ sade. Reaktiivi edasine lisamine kutsub esile sademe lahustumise (pH 9—11 juures).

2. Naatriumatsetaat $NaCH_3COO$ annab alumiiniumsoola lahusega valge helbelise sademe, näiteks:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaCH_3COO = 2Al(CH_3COO)_3 + 3Na_2SO_4,$$
$$2Al(CH_3COO)_3 + 4H_2O = 2Al(OH)_2CH_3COO\downarrow + 4CH_3COOH.$$

Hüdrolüüsi suurendamiseks tuleb lahust tugevasti veega lahjendada ja keeta.

3. Thénard'i sinise tekke reaktsioon. See reaktsioon põhineb sinise koobaltaluminaadi tekkel CoO aluselise ja Al_2O_3 happelise iseloomu tõttu:

$$CoO + Al_2O_3 = Co(AlO_2)_2.$$

Saadud sinist ühendit nimetatakse Thénard'i siniseks.

Reaktsiooni läbiviimiseks lahustatakse värskelt sadestatud $Al(OH)_3$ 5 tilgas $2n$ HNO_3 lahuses, lisatakse 5—10 tilka vett, 1 tilk 0,2%-list $Co(NO_3)_2$ lahust ja $6n$ NH_4OH lahust kuni täieliku sadestumiseni. Sade tsentrifugeeritakse, pestakse veega ja kuivatatakse. Väike hulk saadud kuiva sadet võetakse väikesele filterpaberitükikesele, mis on kinnitatud plaatinanõela aasa külge, niisutatakse klaaspulga abil tilga kontsentreeritud väävelhappega, kuumutatakse ja lõpuks hõõgutatakse põleti leegis.

Al''' manulusel tekib tuhm tumesinine koobaltaluminaadi mass. Hõõgutamist võib teostada ka mikrotiiglis.

4. Lakkide moodustumine orgaaniliste värvainetega.

Mitmed orgaanilised värvained moodustavad alumii-

niumsooladega lakke. Tekkivate lakkide eredad värvused võimaldavad kasutada neid reaktsioone $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ioonide tõestamiseks lahuses.

a) Alisariinnaatriumsulfonaat (alisariin S) $C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na$* moodustab alumiiniumsooladega telliskivipunase laki.

Uuritava lahuse tilgale katseklaasis lisatakse 2—3 tilka 0,1%-list alisariinpunase alkohoolset lahust ja seejärel NH_4OH lahust leelisese reaktsioonini. Lahus värvub violetseks. Nüüd lisatakse lahusele tilkhaaval 2*n* CH_3COOH lahust kuni violetse värvuse kadumiseni. Seejuures eraldub punane sade või lahus värvub punaseks. Seda reaktsiooni segavad raua ja vase ioonid, sest nad reageerivad alisariiniga analoogiliselt alumiiniumile.

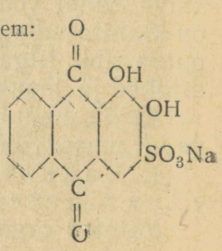
Reaktsiooni võib teostada ka tilkmeetodil. Filterpaberi riba immutatakse $K_4[Fe(CN)_6]$ lahusega, kuivatatakse ja niisutatakse ühe tilga uuritava lahusega. Seejuures sadestuvad kõik $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ooni tõestamist segavad III rühma katioonid ferrotsüaniididena ja jäävad peatuma tekkinud laigu keskele. Alumiiniumi ioonid aga difundeeruvad laigu äärtesse. Saadud laiku niisutatakse ühe tilga alisariini 0,1%-lise alkohollahusega ja hoitakse kontsentreeritud NH_4OH lahusega täidetud anuma kaela kohal. Paber värvub seejuures violetseks (isegi $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ioonide puudumisel). Kui seda paberit niisutada 2*n* CH_3COOH lahusega, siis $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ manulusel värvub paber punaseks, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ooni puudumisel aga valastub.

Reaktsioon on tundlik (piirlahjendus 1 : 100 000).

b) Aluminoon [auriintrikarboonhappeammoonium $(NH_4)_3C_{19}H_{11}O_3(COO)_3$] moodustab $Al(OH)_3$-ga punase laki. Reaktsiooni läbiviimiseks lisatakse 2 tilgale alumiiniumsoola lahusele, mis sisaldab vähesel hulgal äädikhapet, 1—2 tilka 0,1%-list aluminooni lahust ja kuumutatakse vesivannil. Seejärel lisatakse NH_4OH lahust (kuni

---

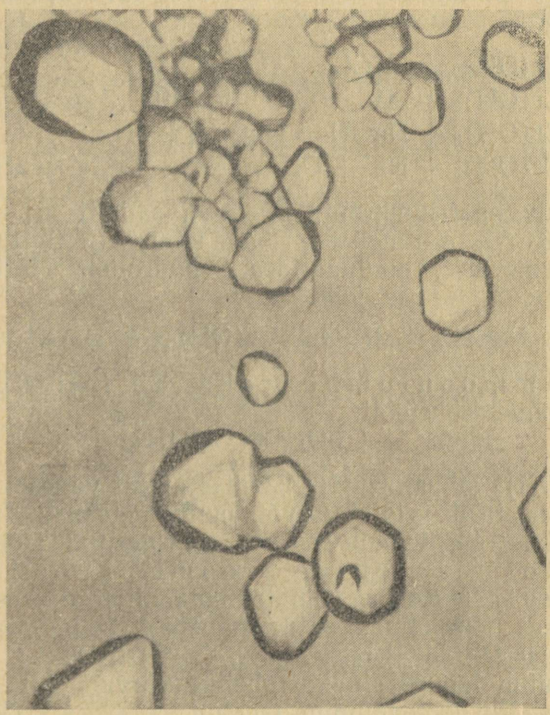
* Alisariinnaatriumsulfonaadi struktuurvalem:



püsiva lõhnani) ja 2—3 tilka $(NH_4)_2CO_3$ lahust. Al''' manulusel ilmub punane helbeline alumiiniumlakk.

Reaktsioon on väga tundlik, kuid ebaspetsiifiline. Analoogiliselt reageerivad paljud ioonid, sealhulgas kaltsiumi, kroomi, raua ja koobalti ioonid. Kroomi poolt moodustatud lakk laguneb ammoniaagi toimel. Kaltsiumi lakk laguneb ammooniumkarbonaadi toimel. Raua ioonid tuleb aga enne Al''' iooni aluminooniga tõestamist lahusest sõõbeleelise liiaga eemaldada.

5. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Uuritava lahuse tilgale alusklaasil lisatakse tilk soolhapet (lahjendatult 1 : 2) ja tahket $KHSO_4$ ning terake CsCl. Tekivad suured värvusetud oktaeedrilised $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kristallid (joonis 13). Reaktsiooni tundlikkus 0,35 γ Al'''.



Joonis 13. $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kristallid.
300-kordne suurendus.

TARTU ÜLIKOOLI RAAMATUKOGU

§ 18. Kroomi ioonide reaktsioone

Kolmevalentse kroomi soolade vesilahused on rohelised või violetsed, kromaatide lahused kollased ja bikromaatide lahused oranžid.

Hapendajate toimel muutub kolmevalentne kroom kuuevalentseks, moodustades anioonid CrO_4'' või Cr_2O_7''.

A. $Cr^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

1. Sööbeleelised NaOH ja KOH moodustavad ekvivalentse hulga $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ ühenditega reageerides kroomhüdroksüüdi $Cr(OH)_3$ hallikasvioletse või hallikasrohelise sademe:

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' = Cr(OH)_3\downarrow.$$

$Cr(OH)_3$ on amfoteerne, reageerides nii hapete kui ka leelistega:

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$$
$$Cr(OH)_3 + 3H^{\cdot} = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2O$$
$$Cr(OH)_3 + NaOH = NaCrO_2 + 2H_2O$$
$$Cr(OH)_3 + Na^{\cdot} + OH' = Na^{\cdot} + CrO_2' + 2H_2O.$$

Tekkiv naatriumkromit $NaCrO_2$, samuti ka kaaliumkromit $KCrO_2$ on rohelised. Nende lahuste keetmisel sadestub (erinevalt aluminaatidest) hüdrolüüsi tõttu taas $Cr(OH)_3$:

$$NaCrO_2 + 2H_2O \rightleftarrows Cr(OH)_3\downarrow + NaOH.$$

2. Ammooniumhüdroksüüd (NH_4OH) sadestab kroomhüdroksüüdi:

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' = Cr(OH)_3\downarrow.$$

$Cr(OH)_3$ lahustub NH_4OH liias ainult vähesel määral, kusjuures tekib violetne või punane lahus. Keetmisel ammoniaagi liig lendub ja $Cr(OH)_3$ sadestub täielikult.

3. Kolmevalentse kroomi hapendamine kuuevalentseks võib toimuda nii leeliseses kui ka happelises keskkonnas mitmesuguste hapendajate toimel (H_2O_2, Na_2O_2, Cl_2, Br_2, $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$ jt.). Seejuures muutub lahuse sinakasroheline värvus kollaseks või oranžiks. Kui hapendumine teostub leeliseses keskkonnas, siis tekivad CrO_4'' ioonid, happelises keskkonnas aga Cr_2O_7'' ioonid. Selle põhjuseks on asjaolu, et mainitud ioo-

nid muunduvad teineteiseks sõltuvalt $H^{\cdot}$ ioonide kontsentratsioonist lahuses:

$$2CrO_4'' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Cr_2O_7'' + H_2O.$$

a) Hapendamist leeliseses keskkonnas teostatakse enamasti H_2O_2 või Na_2O_2 toimel. Kuna $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ on leeliseses keskkonnas kromitina (näiteks $KCrO_2$), siis näiteks H_2O_2 toimet võib ette kujutada järgmiselt:

$$2KCrO_2 + 3H_2O_2 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + 4H_2O$$

või ioonilisel kujul:

$$2CrO_2' + 3H_2O_2 + 2OH' = 2CrO_4'' + 4H_2O.$$

Katse tegemiseks võetakse 2—3 tilka kroom(III)soola lahust ja lisatakse 4—5 tilka 2*n* NaOH lahust, 2—3 tilka 3%-list H_2O_2 lahust ning kuumutatakse seni, kuni lahuse roheline värvus muutub kollaseks.

Vesinikülihapendi või naatriumülihapendi asemel võib võtta broomvett:

$$2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3Br_2 + 16OH' \rightleftarrows 2CrO_4'' + 6Br' + 8H_2O.$$

b) Neutraalses keskkonnas võib kolmevalentset kroomi hapendada kuuevalentseks, keetes lahust kaaliumpermanganaadiga:

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot} + MnO_4' + 2H_2O \rightleftarrows CrO_4'' + MnO_2\downarrow + 4H^{\cdot}.$$

c) Happelises keskkonnas võib hapendada kaaliumpersulfaadiga $K_2S_2O_8$, ammooniumpersulfaadiga $(NH_4)_2S_2O_8$, kaaliumpermanganaadiga $KMnO_4$ ja mõnede teiste tugevate hapendajatega. Näiteks:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 7H_2O = \\ = (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

või ioonvõrrandina:

$$2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 3S_2O_8'' + 7H_2O = \\ = Cr_2O_7'' + 6SO_4'' + 14H^{\cdot}.$$

Hapendamisel kaalium- või ammooniumpersulfaadiga lisandatakse katalüsaatorina $AgNO_3$.

Võetakse katseklaasi 5—6 tilka kaalium- või amooniumpersulfaadilahust, 1 tilk 2*n* H_2SO_4 lahust ja 1 tilk $AgNO_3$ lahust (katalüsaator). Saadud hapendussegusse viiakse

sisse 2—3 tilka kolmevalentse kroomi sulfaati või nitraati (mitte aga kloriidi). Kuumutamisel muutub värvus kollaseks.

Analoogiliselt persulfaadile toimib $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ ioonisse kaaliumpermanganaat (kuumutamisel):

$$Cr_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 5H_2O = \\ = 2MnO(OH)_2\downarrow + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4$$

ehk

$$2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 2MnO_4' + 5H_2O = \\ = 2MnO(OH)_2\downarrow + Cr_2O_7'' + 6H^{\cdot}.$$

4. Katse boorakshelmega. Tsentrifugeerimisel eraldatud $Cr(OH)_3$ sade paigutatakse filterpaberi ribale. Plaatinanõela silmus aetakse põletileegis hõõgvele ja puudutatakse sellega booraksi $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ pulbrit (või nn. fosforsoola $NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O$ pulbrit). Silmusele jäänud pulbrit hõõgutatakse põletileegis seni, kuni tekib klaasjas helmes. Saadud helmel lastakse jahtuda ja haaratakse sellega veidi $Cr(OH)_3$ ning kuumutatakse uuesti. Seejuures värvub esialgselt värvusetu helmes kroommetaboraadi $Cr(BO_2)_3$ (või kroomfosfaadi $CrPO_4$) tekke tõttu smaragdroheliseks.

Reaktsioonid kulgevad järgmiselt:

a) booraksi puhul:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \rightleftarrows 2NaBO_2 + B_2O_3 + 10H_2O,$$
$$Cr_2O_3 + 3B_2O_3 \rightleftarrows 2Cr(BO_2)_3;$$

b) fosforsoola puhul:

$$NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O \rightleftarrows NaPO_3 + NH_3\uparrow + 5H_2O,$$
$$Cr_2O_3 + 3NaPO_3 \rightleftarrows 2CrPO_4 + Na_3PO_4.$$

Plaatinatraadi vabastamiseks helmest hõõgutatakse teda põleti leegis ja vabanetakse sulast massist raputamise teel.

Kroomihelme moodustumist segavad mangaan, raud, koobalt, nikkel ja vask, andes tugevaid värvusi, mis varjavad kroomihelme värvust.

B. CrO_4'' ja Cr_2O_7'' iooni reaktsioone

1. Raskesti lahustuvate soolade moodustumine. CrO_4'' moodustab $Pb^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$ ja $Ba^{\cdot\cdot}$ ioonidega äädikhappelises keskkonnas raskesti lahustuvad soolad:

$CrO_4'' + Pb^{\cdot\cdot} = PbCrO_4\downarrow$
kollane

$CrO_4'' + Ba^{\cdot\cdot} = BaCrO_4$
kollane

$CrO_4'' + 2Ag^{\cdot} = Ag_2CrO_4$
telliskivipunane

2. Benzidiin $C_{12}H_8(NH_2)_2$ hapendub kuuevalentse kroomi ioonide toimel äädikhappelises keskkonnas. Kõigepealt hapendatakse kolmevalentse kroomi ioonid vesinikülihapendiga või naatriumülihapendiga leeliseses keskkonnas kromaat-ioonideks, kantakse tilk uuritavat lahust filterpaberi ribale ja toimitakse sellesse benzidiinatsetaadi lahusega. Tekib sinine laik.

Benzidiin hapendub ka paljude teiste hapendajate toimel, mille tõttu reaktsioon ei ole spetsiifiline.

Analoogilise reaktsiooni annab difenüülamiin $(C_6H_5)_2NH$. Selle reaktsiooni läbiviimiseks asetatakse portselantiigli kaanele 1 tilk difenüülamiini lahust kontsentreeritud väävelhappes ja lisatakse mõni tilk uuritavat lahust. Lahus värvub intensiivselt siniseks. Reaktsioon võimaldab tõestada 0,25 γ kroomi. Piirlahjendus 1 : 200 000.

3. Kroomperoksüüdi CrO_5 tekke reaktsioon. Kaaliumbikromaadi happelisele lahusele lisatakse 5 tilka eetrit või amüülalkoholi ja 1 tilk 3%-list H_2O_2 lahust. Loksutatakse. Eetri või amüülalkoholi kiht värvub kroomperoksüüdi tekke tõttu siniseks. Reaktsioon on väga spetsiifiline, kuid vähetundlik (piirlahjendus 1 : 50 000). Teised ioonid ei sega seda reaktsiooni.

4. Kromaatide ja bikromaatide vastastikune muundumine. Leelise liias nihkub reaktsiooni tasakaal bikromaatide lahustes kromaat-ioonide tekke suunas; happe lisamisel aga bikromaat-ioonide tekke suunas. Selle tõttu on leeliseses keskkonnas ülekaalus kromaat-ioonid, happelises aga bikromaat-ioonid, mida on näha ka lahuse värvusest (kromaat-ioonid on kollased, bikromaat-ioonid oranžpunased).

$Cr_2O_7'' + 2OH' \rightleftarrows 2CrO_4'' + H_2O,$
$2CrO_4'' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Cr_2O_7'' + H_2O.$

§ 19. Raua ioonide reaktsioone

A. $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

Kolmevalentse raua soolade lahused on kollased või punakaspruunid.

1. Sööbeleelised NaOH ja KOH ning ammooniumhüdroksüüd NH_4OH annavad $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ioonidega punakaspruuni sademe — $Fe(OH)_3$:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' = Fe(OH)_3\downarrow.$$

$Fe(OH)_3$ ei ole amfoteerne ja ei lahustu leelise liias ega ka ammooniumsoolade manulusel.

2. Naatriumatsetaat $NaCH_3COO$ moodustab $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ioonidega raudatsetaadi $Fe(CH_3COO)_3$, mida on näha lahuse muutumisest punakaspruuniks. Kui lahust lahjendada ja kuumutada keemiseni, sadestub $Fe(CH_3COO)_3$ hüdrolüüsi tõttu aluselise soola pruun sade:

$$Fe(CH_3COO)_3 + 2H_2O = \\ = Fe(OH)_2CH_3COO\downarrow + 2CH_3COOH.$$

Ka $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ioon annab $NaCH_3COO$-ga analoogilise reaktsiooni ainult selle vahega, et $Al(OH)_2CH_3COO$ sade on valge. Teised III rühma katioonid $NaCHCOO$-ga sadet ei moodusta.

3. Ammooniumrodaniid NH_4CNS või kaaliumrodaniid KCNS annab neutraalses või nõrgalt happelises lahuses $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ iooniga veripunase kompleksk atiooni $[Fe(CNS)]^{\cdot\cdot}$:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + CNS' \rightleftarrows [Fe(CNS)]^{\cdot\cdot}.$$

Reaktiivi edasisel lisandamisel tugevneb värvus rea kompleksühendite tekke tõttu:

$$[Fe(CNS)]^{\cdot\cdot} \rightarrow [Fe(CNS)_2]^{\cdot} \rightarrow \\ \rightarrow [Fe(CNS)_3] \rightarrow [Fe(CNS)_4]' \rightarrow \\ \rightarrow [Fe(CNS)_5]'' \rightarrow [Fe(CNS)_6]'''.$$

Seda reaktsiooni võib teha tundlikumaks amüülalkoholi või eetri lisandamisega. Neis lahustuvad ülalmainitud kompleksühendid rohkem kui vees ja nende punasevärviline kiht jääb vesilahuses peale.

Kolmevalentse raua reaktsiooni lahustuvate rodaniididega segavad oblikhape, fosforhape, pürofosforhape ja

fluoriidid, mis moodustavad $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ioonidega enampüsivaid kompleksühendeid.

Seda reaktsiooni segab ka $HgCl_2$, mis annab rodaniididega $Hg(CNS)_2$.

4. Kaaliumferrotsüaniid $K_4[Fe(CN)_6]$ moodustab $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ iooniga mõõdukalt happelises keskkonnas tumesinise lahuse või sademe — $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (berliini sinise):

$$4Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3[Fe(CN)_6]''' = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow.$$

Berliini sinine ei lahustu hapetes ja laguneb sööbeleeliste toimel, moodustades $Fe(OH)_3$:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12OH' \rightleftarrows 4Fe(OH)_3\downarrow + 3[Fe(CN)_6]''''.$$

Berliini sinise tekke reaktsioon on kõige kasutatavam reaktsioon $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ iooni tõestamisel.

B. $Fe^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

Kahevalentse raua soolade lahused on värvunud nõrgalt roheliseks. Lahjendatud lahused on värvusetud.

1. Sööbeleelised NaOH ja KOH sadestavad kahevalentse raua lahustest $Fe(OH)_2$:

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2OH' = Fe(OH)_2\downarrow.$$

Sade on valge, kuid õhu hapniku toimel hapendub $Fe(OH)_3$-ks, muutudes algul määrdunult roheliseks ja lõpuks pruuniks. $Fe(OH)_2$ ei lahustu leelistes.

2. Ammooniumhüdroksüüd NH_4OH sadestab $Fe(OH)_2$ ainult osaliselt. Ammooniumsoolade manulusel sadestumist ei toimu, kuna $Fe(OH)_2$ suhteliselt suure lahustuvuskorrutise tõttu ($4{,}8 \cdot 10^{-16}$) ei piisa ammooniumhüdroksüüdi ja ammooniumsoolade lahustes olevaist OH' ioonidest $Fe(OH)_2$ sadestamiseks.

3. Leelismetallide ja ammooniumi karbonaadid moodustavad $Fe^{\cdot\cdot}$ sooladega valge sademe — $FeCO_3$, mis õhu käes muutub $Fe(OH)_3$ tekke tõttu kiiresti pruuniks:

$$Fe^{\cdot\cdot} + CO_3'' \rightleftarrows FeCO_3\downarrow,$$
$$4FeCO_3 + 6H_2O + O_2 = 4CO_2\uparrow + 4Fe(OH)_3.$$

4. Kaaliumferrotsüaniid $K_4[Fe(CN)_6]$ sadestab $Fe^{\cdot\cdot}$ soolade lahustest valge sademe —

$K_2Fe[Fe(CN)_6]$. Õhu käes seistes muutub sade berliini sinise tekke tõttu siniseks:

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2K^{\cdot} + [Fe(CN)_6]'''' \rightleftarrows K_2Fe[Fe(CN)_6]\downarrow,$$
$$4K_2Fe[Fe(CN)_6] + O_2 + 4H^{\cdot} \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + [Fe(CN)_6]'''' + 2H_2O.$$

5. Kaaliumferritsüaniidi $K_3[Fe(CN)_6]$ toimel $Fe^{\cdot\cdot}$ soola lahusesse eraldub turnbulli sinise $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ mahukas sinine sade:

$$3Fe^{\cdot\cdot} + 2[Fe(CN)_6]'''' \rightleftarrows Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow.$$

Raua vähese sisalduse korral tekib turnbulli sinise kolloidlahus.

Sade ei lahustu soolhappes, laguneb aga sööbeleelistes, moodustades $Fe(OH)_2$, mis muutub õhu käes seistes pruuniks.

§ 20. $Mn^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

Mangaanisoolade lahused on heleroosad. Lahjendatud lahused on värvusetud.

1. Sööbeleelised NaOH ja KOH moodustavad $Mn^{\cdot\cdot}$ ioonidega valge sademe — $Mn(OH)_2$, mis lahustub hapetes ja ammooniumsoolade liias, kuid ei lahustu leelistes:

$$Mn^{\cdot\cdot} + 2OH' = Mn(OH)_2\downarrow.$$

$Mn(OH)_2$ hapendub õhu käes. Sade muutub seejuures algul pruuniks ja lõpuks peaaegu mustaks:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2H_2MnO_3,$$
$$H_2MnO_3 + Mn(OH)_2 = MnMnO_3 + 2H_2O.$$

2. Ammooniumhüdroksüüd (NH_4OH) sadestab $Mn(OH)_2$ ainult osaliselt, kuna tekkiv sade lahustub ammooniumsoolade lahustes.

3. $Mn^{\cdot\cdot}$ hapendamine MnO_4' iooniks. Hapendajad — ammooniumpersulfaat $(NH_4)_2S_2O_8$ $AgNO_3$ manulusel, pliioksüüd PbO_2 (või mennik Pb_3O_4) ja naatriumvismutaat $NaBiO_3$ hapendavad $Mn^{\cdot\cdot}$ iooni MnO_4' iooniks. MnO_4' iooni roosakasvioletse värvuse tõttu võimaldab see reaktsioon $Mn^{\cdot\cdot}$ iooni tõestamist.

Vaatleme mõningaid $Mn^{\cdot\cdot}$ iooni hapendamise võimalusi.

a) Hapendamine ammooniumpersulfaadiga $(NH_4)_2S_2O_8$ viiakse läbi katalüsaatori — $Ag^{\cdot}$ ioonide — juuresolekul:

$$2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O = \\ = 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

ehk ioonvõrrandina:

$$2Mn^{\cdot\cdot} + 5S_2O_8'' + 8H_2O = 2MnO_4' + 10SO_4'' + 16H^{\cdot}.$$

Ammooniumpersulfaadi $(NH_4)_2S_2O_8$ küllastatud lahuse 3—4 tilgale lisatakse 1 tilk $2n$ HNO_3 lahust, 2 tilka $0{,}1n$ $AgNO_3$ lahust ja kuumutatakse (mitte keeta!). Kuuma hapendussegusse viiakse klaaspulga abil minimaalne hulk $Mn^{\cdot\cdot}$ sisaldavat uuritavat lahust (mis ei tohi sisaldada Cl' ioone*) ja segatakse. Violetse värvuse ilmumine tõestab mangaani esinemist. Kui aga tekib $MnO(OH)_2$ pruun sade, siis näitab see, et $Mn^{\cdot\cdot}$ ioonide kontsentratsioon oli liialt kõrge. Sel juhul korratakse katset, lahjendades uuritava lahuse tilka eelnevalt mõne tilga veega.

Kuna $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ ioon hapendub samuti ammooniumpersulfaadi toimel, andes Cr_2O_7'', võib $Mn^{\cdot\cdot}$ tõestamist kirjeldatud reaktsiooni abil ühte viia kroomi tõestamisega. Seejuures, olles teostanud reaktsiooni $Mn^{\cdot\cdot}$ tõestamiseks, nagu kirjeldatud eespool, lisatakse samasse katseklaasi veel 2—3 tilka uuritavat lahust ja kuumutatakse uuesti. Eraldunud $MnO(OH)_2$ sade eemaldatakse tsentrifugeerimisel ja tsentrifugaadis tõestatakse pärast jahtumist Cr_2O_7'' ioon, muutes viimase CrO_5-ks (vt. § 18, B, p. 3).

b) Hapendamine pliidioksüüdiga PbO_2. Puistatakse katseklaasi veidi PbO_2, lisatakse 2—3 tilka HNO_3 (erikaal 1,2) ja kuumutatakse. 1—2 minuti pärast lahus tsentrifugeeritakse ja, ilma et oleks sadet eraldanud, vaadeldakse lahuse värvust. Kui see on punakasvioletne (MnO_4' iooni värvus), siis sisaldab reaktiiv mangaani ja ei kõlba reaktsiooniks. Värvuse puudumisel lisatakse samasse katseklaasi, milles on HNO_3 ja PbO_2 segu, võimalikult vähesel hulgal (1 tilk) uuritavat lahust (mis ei tohi sisaldada Cl' ioone). Segatakse ja kuumutatakse uuesti. Seejuures hapendub $Mn^{\cdot\cdot}$ ioon MnO_4' iooniks, mille tõttu lahus värvub punakasvioletseks:

---

* Reaktsiooni segavad kloriidid, mis lagundavad permanganhappe: $2MnO_4' + 10Cl' + 16H^{\cdot} \rightarrow 2Mn^{\cdot\cdot} + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$.

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = \\ = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

ehk

$$2Mn^{\cdot\cdot} + 5PbO_2 + 4H^{\cdot} = 2MnO_4^{\prime} + 5Pb^{\cdot\cdot} + 2H_2O.$$

c) Hapendamine naatriumvismutaadiga $NaBiO_3$ kulgeb järgmiselt:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 = \\ = 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O$$

ehk

$$2Mn^{\cdot\cdot} + 5NaBiO_3 + 14H^{\cdot} = \\ = 2MnO_4^{\prime} + 5Bi^{\cdot\cdot\cdot} + 5Na^{\cdot} + 7H_2O.$$

See reaktsioon, erinevalt eespool kirjeldatuist, kulgeb külmalt ja vähene $Mn^{\cdot\cdot}$ ioonide liig seda ei sega.

Reaktsiooni teostamiseks lisatakse 1—2 tilgale mangaansoola lahusele 1—2 tilka HNO_3 lahust (erikaal 1,2) ja 2—3 tilka vett. Seejärel puistatakse katseklaasi veidi $NaBiO_3$. Segatakse, reaktiivi liig sadestatakse tsentrifugeerimisel ja vaadeldakse lahuse värvust. See reaktsioon on väga tundlik ja kergesti teostatav, kuid õnnestub ainult täielikul $Cl^{\prime}$ ioonide puudumisel uuritavas lahuses.

4. Benzidiin $C_{12}H_8(NH_2)_2$ värvub mangaansoolade toimel siniseks.

Mangaan(II)soola lahuse tilka filterpaberil töödeldakse 1—2 tilga 6*n* NaOH või KOH lahusega. Oodatakse 1—2 minutit. Seejuures tekib $Mn(OH)_2$, mis õhu hapniku toimel hapendub kiiresti $MnO(OH)_2$-ks. Laik muutub seejuures pruuniks. Kui nüüd toimida laigusse benzidiinatsetaadi lahusega, siis hapendab $MnO(OH)_2$ viimase ja laik muutub siniseks (vt. $CrO_4^{\prime\prime}$ vastavat reaktsiooni). Reaktsioon võimaldab tõestada 0,15γ $Mn^{\cdot\cdot}$. Piirlahjendus 1 : 330 000. Mitmesugused hapendajad (sealhulgas $CrO_4^{\prime\prime}$ ioonid) segavad seda reaktsiooni.

5. Helme saamine. Kuuma plaatinatraadi silmusega haaratakse Na_2CO_3 ja KNO_3 pulbrite segu ja kuumutatakse põleti hapendavas leegis kuni segu sulamiseni. Sula massiga puudutatakse uuritavat ainet ja kuumutatakse hapendavas leegis. Jahtumisel tekib rohelise värvusega helmes (manganaadi teke):

$$MnO(OH)_2 + Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow \\ \rightarrow Na_2MnO_4 + KNO_2 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Saadud ühend Na_2MnO_4 sisaldab kuuevalentset mangaani (Mn^{VI}). Seda reaktsiooni segavad katioonid, mis annavad samades tingimustes tumedavärvuselise helme, näiteks Co^{II}, Ni^{II} ja Cu^{II}.

Reaktsioon on väga tundlik.

§ 21. Zn^{II} iooni reaktsioone

Zn^{II} ioon on värvusetu.

1. Väävelvesinik H_2S moodustab Zn^{II} ioonidega tsinksulfiidi valge sademe:

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows ZnS\downarrow + 2HCl.$$

Erinevalt teistest III rühma katioonidest sadestuvad Zn^{II} ioonid väävelvesinikuga happelises keskkonnas, mis võimaldab nende tõestamist H_2S abil. Keskkonna happelisus ei või aga ületada pH 1,5.

Vajaliku pH loomiseks lisandatakse lahusele formiaatpuhverlahust, mida valmistatakse sipelghappe HCOOH ja ammooniumformiaadi $HCOONH_4$ segust.

Formiaatpuhvri asemel võib vajaliku pH saamiseks lisada 0,05*n* HCl lahust hulgas, mis võrdub uuritava lahuse $^1/_4$ mahuga.

Eelnevalt puhvri või HCl lisamisele tuleb uuritav lahus võrdlemisi täpselt neutraliseerida, vastasel korral sadestuksid koos tsingiga ka koobalt ja nikkel. Neutraliseeritakse kaltsiumkarbonaadiga külmalt, sest kuumutamisel $CaCO_3$ hüdrolüüsuks. Pärast CO_2 eraldumise lõppemist lahus tsentrifugeeritakse ja sade (III rühma teiste katioonide hüdroksüüdid ja $CaCO_3$ liig) heidetakse kõrvale. Tsentrifugaadile lisatakse 5 tilka formiaatpuhvrit või $^1/_4$ mahust 0,05*n* HCl lahust, mida mõõdetakse täpselt tilkade arvu järgi. Saadud segu kuumutatakse vesivannil ja läbi kuumutatud lahuse juhitakse väävelvesinikku. Zn^{II} ioonide manulusel tekib valge ZnS sade, mis lahustub kontsentreeritud HCl-is (erikaal 1,19). Ei lahustu aga sade, siis võib see olla väävel. Katset tuleb korrata.

2. Kaaliumferrotsüaniid $K_4[Fe(CN)_6]$ moodustab Zn^{II} iooniga leelistes lahustuva valge sademe — $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$:

$$3ZnSO_4 + 2K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 3K_2SO_4.$$

See reaktsioon võimaldab $Zn^{\cdot\cdot}$ eristada $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ioonist, kuna viimane $K_4[Fe(CN)_6]$-ga sadet ei anna.

3. Kaaliumferritsüaniid $K_3[Fe(CN)_6]$ annab $Zn^{\cdot\cdot}$ iooniga tsinkferritsüaniidi pruunikaskollase sademe — $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Sade lahustub soolhappes ja ammooniumhüdroksüüdis.

4. Difenüültiokarbazooni (ditizooni) $C_6H_5N{=}N{-}SC{-}NH{-}NHC_6H_5$ lahusele (tetrakloorsüsinikus või väävelsüsinikus) lisatakse mõni tilk uuritavat lahust ning loksutatakse. Reaktiivilahus värvub $Zn^{\cdot\cdot}$ esinemise korral purpurpunaseks.

5. Rinmann'i rohelise teke. Tsinkoksüüdi kuumutamisel vähese hulga koobaltnitraadiga $Co(NO_3)_2$ tekib Rinmann'i roheline:

$$2ZnO + 2Co(NO_3)_2 \rightarrow 2Co(ZnO_2) + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow .$$

Värskelt sadestatud $Zn(OH)_2$ paigutatakse filterpaberiribale, mis on eelnevalt niisutatud $Co(NO_3)_2$ lahuse tilgaga ja kuumutatakse tiiglikaanel ettevaatlikult kuni paberi tuhastumiseni. Tekib roheline tuhk.

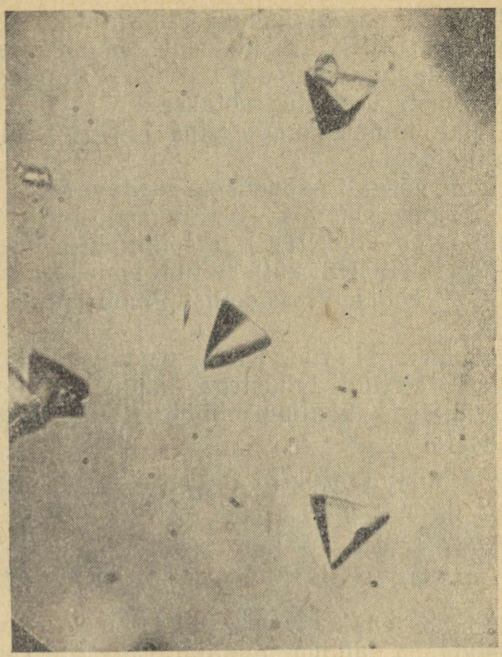
6. Sööbeleelised NaOH ja KOH moodustavad $Zn^{\cdot\cdot}$ ioonidega valge sademe — $Zn(OH)_2$, mis lahustub nii hapetes kui ka leelistes (amfoteerne):

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$
$$H_2ZnO_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$
Na-tsinkaat
$$Zn(OH)_2 + 2H^{\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + 2H_2O$$
$$H_2ZnO_2 + 2OH' = ZnO_2'' + 2H_2O.$$

7. Ammooniumhüdroksüüd NH_4OH sadestab tsinkhüdroksüüdi valge sademe, mis lahustub NH_4OH liias ja ammooniumsoolade lahustes kompleksioonide $[Zn(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ või $[Zn(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ tekke tõttu:

$$Zn(OH)_2 + 6NH_4OH = [Zn(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O.$$

8. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Uuritava neutraalse lahuse tilgale alusklaasil lisatakse juurde 1 tilk 1*n* KOH või 1*n* NaOH lahust. Seejärel asetatakse tilga äärele $NaHCO_3$ pulbrit. Mõne minuti pärast tekivad värvusetud tetraeedri või kolmnurkse prisma kujulised $3Na_2CO_3 \cdot 8ZnCO_3 \cdot 8H_2O$ kristallid (joonis 14). Reaktsioon võimaldab tõestada 0.01 γ $Zn^{\cdot\cdot}$.



Joonis 14. $3Na_2CO_3 \cdot 8ZnCO_3 \cdot 8H_2O$ kristallid.
60-kordne suurendus.

§ 22. $Co^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

$Co^{\cdot\cdot}$ ioon on vesilahustes roosa.

1. Ammooniumrodaniid NH_4CNS (või kaaliumrodaniid KCNS) annab koobaltsooladega kompleksühendi tekke tõttu sinise värvuse:

$$CoCl_2 + 2NH_4CNS = Co(CNS)_2 + 2NH_4Cl,$$
$$Co(CNS)_2 + 2NH_4CNS = (NH_4)_2[Co(CNS)_4].$$

Kompleks $[Co(CNS)_4]''$ ei ole püsiv. Et vähendada tema dissotsiatsiooni, lisatakse reaktiivi (s. o. CNS' ioone) liias.

Uuritava lahuse 2—3 tilgale lisatakse 8—10 tilka NH_4CNS küllastatud lahust (veel parem, kui lisada veidi tahket soola) ja 5—6 tilka amüülalkoholi. Koobalti ioonide

manulusel värvub amüülalkoholi kiht siniseks. Seda tundlikku ja spetsiifilist reaktsiooni segab $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, mis NH_4CNS-ga annab veripunase värvuse. Viimane maskeerib $Co^{\cdot\cdot}$ värvust. Seetõttu seotakse $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ioon eelnevalt NH_4F või NaF toimel kompleksina $[FeF_6]'''$, mis ei reageeri rodaniididega.

1—2 tilgale nõrgalt happelisele uuritavale lahusele lisatakse ($Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ iooni esinemise korral) mõni milligramm tahket fluoriidi (NaF või NH_4F) ja toimitakse pideval segamisel 5 tilga NH_4CNS küllastatud lahusega atsetoonis. Olenevalt $Co^{\cdot\cdot}$ kontsentratsioonist ilmub sinine või roheline värvus.

2. Kaaliumnitrit KNO_2 moodustab koobaltsoolade kontsentreeritud lahustega happelises keskkonnas kollase kristalse kaaliumkoobaltinitriti sademe — $K_3[Co(NO_2)_6]$:

$$CoCl_2 + 7KNO_2 + 2CH_3COOH = K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2KCl + 2CH_3COOK + NO\uparrow + H_2O,$$

$$Co^{\cdot\cdot} + 7NO_2' + 3K^{\cdot} + 2CH_3COOH = K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + NO\uparrow + 2CH_3COO' + H_2O.$$

3. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon teostatakse ammooniumtetrarodaanmerkuriaadiga $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$. Selleks asetatakse neutraalse või nõrgalt happelise uuritava lahuse tilk alusklaasile ja aurustatakse kuivaks. Aurustusjäägile lisatakse 1 tilk $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ lahust. Moodustuvad $Co[Hg(CNS)_4]$ intensiivselt sinised prisma- ja kolmnurgakujulised kristallid (joonis 15). Tsinksoola juuresolek tõstab reaktsiooni tundlikkust.

$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ manulusel tuleb eelnevalt reaktiivi lisamisele viia uuritava lahuse tilgasse terake NaF.

4. Helme saamine. Booraks või fosforsool annab koobaltiühenditega kokkusulatamisel sinise helme. Suure hulga nikli manulusel värvuvad helmed pruuniks.

Plaatinanõela silmusega haaratakse veidi fosforsoola ($NaH_2PO_4 \cdot 4H_2O$) või booraksit ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ja kuumutatakse põleti oksüdeerivas leegis seni, kuni tekib klaasjas tilk ($NaPO_3$ või $Na_2B_4O_7$). Saadud klaasjat helmest kastetakse uuritavasse lahusesse või tahkesse ainesse ja viiakse uuesti leeki, kus hoitakse läbipaistva sulami moodustumiseni. Koobalti manulusel tekib sinine helmes.



Joonis 15. $Co[Hg(CNS)_4]$ kristallid.
60-kordne suurendus.

§ 23. $Ni^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

$Ni^{\cdot\cdot}$ ioon on vesilahustes roheline.

1. Dimetüülglüoksiim (Tšugajevi reaktiiv) $(CH_3CNOH)_2$ moodustab nikkeldimetüülglüoksiimi roosakaspunase sademe, mis lahustub mineraalhapetes, olles ammooniumhüdroksüüdis lahustumatu:

$$2\ \begin{matrix} CH_3-C=NOH \\ | \\ CH_3-C=NOH \end{matrix} + Ni^{\cdot\cdot} + 2NH_3 =$$

$$= \begin{matrix} CH_3-C=NO \\ | \\ CH_3-C=NOH \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ Ni \\ \diagup \end{matrix} \begin{matrix} ON=C-CH_3 \\ | \\ HON=C-CH_3 \end{matrix} + 2NH_4^{\cdot}$$

Vaadeldavat reaktsiooni segavad $Fe^{\cdot\cdot}$ ioonid, mis annavad dimetüülglüoksiimiga punase värvuse. Samuti peavad

kõrvaldatud olema katioonid, mis NH_4OH-ga annavad värvunud sademeid (näiteks $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$), sest viimased võivad varjata reaktsiooni.

Teostades reaktsiooni filterpaberil Na_2HPO_4 manulusel võib tõestada $Ni^{\cdot\cdot}$ ka segavate ioonide juuresolekul. Selleks tilgutatakse tilk Na_2HPO_4 lahust filterpaberile ja puudutatakse uuritava lahusega täidetud kapillaariga märja laigu keskkohta. Nüüd toimitakse laigusse uuesti Na_2HPO_4 lahusega, seejärel tõmmatakse reaktiiviga täidetud kapillaariga joon ümber laigu keskosa ning töödeldakse NH_3 aurudega. $Ni^{\cdot\cdot}$ manulusel moodustub roosa rõngas, suure kontsentratsiooni puhul aga värvub kogu laik roosakaspunaseks.

Na_2HPO_4 ülesandeks selles reaktsioonis on siduda segavaid katioone raskestilahustuvate fosfaatidena laigu keskel, kuna enamlahustuv nikkelfosfaat liigub laigu äärtesse, kus teda ka tõestatakse Tšugajevi reaktiiviga.

2. Sööbeleelised NaOH ja KOH annavad $Ni^{\cdot\cdot}$ ioonidega rohelise sademe — $Ni(OH)_2$:

$$Ni^{\cdot\cdot} + 2OH' = Ni(OH)_2\downarrow.$$

Sade lahustub hapetes ja ammooniumsoolades, kuid ei lahustu sööbeleelise liias.

3. Ammooniumhüdroksüüd NH_4OH moodustab aluselise soola sademe:

$$NiCl_2 + NH_4OH \rightleftarrows NiOHCl\downarrow + NH_4Cl.$$

Aluseline sool lahustub NH_4OH liias, moodustades sinise kompleksühendi:

$$NiOHCl + NH_4Cl + 5NH_4OH = [Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O.$$

§ 24. III—I rühma katioonide segu analüüs

Kolmanda rühma katioonide olulisemad reaktsioonid on antud tabelis 5.

Kolmanda rühma süstemaatiliseks analüüsiks kasutatakse mitut meetodit, mis erinevad üksteisest kõigepealt katioonide esialgse alarühmadesse eraldamisviisi poolest.

a) Ammoniaagimeetodi puhul põhineb alarühmadesse jaotamine NH_4OH toimel ammooniumsoolade juuresolekul, kusjuures $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ ja $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ sadestuvad hüdroksüüdidena, kuna $Mn^{\cdot\cdot}$, $[Zn(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$, $[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ ja $[Ni(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ jäävad lahusesse.

b) Leelisemeetodi puhul toimub alarühmadeks jaotamine keetmisel NaOH liiaga, kusjuures $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ja $Zn^{\cdot\cdot}$ ioonid jäävad lahusesse (aluminaat-ioonina AlO_2' ja tsinkaat-ioonina ZnO_2''), kõik ülejäänud III rühma katioonid sadestuvad aga hüdroksüüdidena.

c) Vesinikülihapendimeetodi puhul toimitakse uuritavasse lahusesse leelise liiaga H_2O_2 juuresolekul. Seejuures $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ ja $Zn^{\cdot\cdot}$ muutuvad anioonideks AlO_2' ja ZnO_2'' ja jäävad koos CrO_4'' ioonidega (mis tekivad $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ hapendamisel vesinikülihapendiga) lahusesse. Kõik ülejäänud katioonid sadestuvad välja [$Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $Co(OH)_3$ ja $Ni(OH)_2$].

Allpool on antud III, II ja I rühma katioonide segu analüüs ammoniaagimeetodil analüüsiskeemina (vt. tabel 6). Analüüsiskeem ei ole rakendatav PO_4'' anioonide manulusel. Kuidas sel puhul toimida, on näidatud §-s 58.

Reaktiivid	Katioonid									
	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
$(NH_4)_2S$	$Al(OH)_3$ valge sade	$Cr(OH)_3$ hallikasroheline või hallikas-violetne sade	Fe_2S_3 must sade	FeS must sade	MnS määrdunud roosa	ZnS valge sade	CoS must sade	NiS must sade
H_2S formiaatpuhvri ($HCOOH$ ja $HCOONH_4$) manulusel	—	—	taandub Fe^{3+}-ks. S sade	—	—	ZnS	—	—
KOH või NaOH	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$ pruun sade	$Fe(OH)_2$ rohekas, kiiresti pruunistuv sade	$Mn(OH)_2$ valge, kiiresti pruunistuv sade	$Zn(OH)_2$ valge sade	Aluseliste soolade sinine sade	$Ni(OH)_2$ roheline sade
KOH või NaOH liias, keetmisel	Ei anna sadet (tekib AlO_2')	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	Ei anna sadet (tekib ZnO_2'')	$Co(OH)_2$ roosa sade	$Ni(OH)_2$
KOH või NaOH liig H_2O_2 juuresolekul keetmisel	Ei anna sadet (tekib AlO_2')	Ei anna sadet (tekib kollane CrO_4'')	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	$MnO(OH)_2$ pruun sade	Ei anna sadet (tekib ZnO_2'')	$Co(OH)_3$ tume-pruun sade	$Ni(OH)_2$
NH_4OH	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Zn(OH)_2$	Aluselised soolad	Aluselised soolad
NH_4OH liig ammooniumsoola juuresolekul	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	Pikkamisi sadestub hapendumise tulemusena $Fe(OH)_3$	Pikkamisi sadestub hapendumise tulemusena $Mn(OH)_2$	$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
$NaCH_3COO$ keetmisel	$Al(OH)_2CH_3COO$ valge sade	—	$Fe(OH)_2CH_3COO$ pruun sade	—	—	—	—	—
Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	Valge pruunistuv sade	$MnCO_3$ valge sade	Aluselised soolad	Aluselised soolad	$NiCO_3$ roheline sade
Na_2HPO_4	$AlPO_4$* valge sade	$CrPO_4$ roheline sade	$FePO_4$* kollakasvalge sade	$Fe_3(PO_4)_2$ valge sade	$Mn_3(PO_4)_2$ valge sade	$Zn_3(PO_4)_2$ valge sade	$Co_3(PO_4)_2$ violetne sade	$Ni_3(PO_4)_2$ roheline sade
$K_4[Fe(CN)_6]$	Ei anna sadet	—	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ sinine sade	$Fe_2[Fe(CN)_6]$ valge sade	Valge sade	$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ valge sade	Roheline sade	Kahvaturoheline sade
$K_3[Fe(CN)_6]$	—	—	—	$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ sinine sade	Pruun sade	Pruunikaskollane sade	Tumepunane sade	Kollakaspruun sade
Oksüdeerijad	—	Kollase (CrO_4'') või oranži (Cr_2O_7'') lahuse teke	—	Fe^{3+}	Punakasvioletne lahus (MnO_4') või pruun sade $[MnO(OH)_2]$	—	$Co(OH)_3$ tume-pruun sade	$Ni(OH)_3$ must sade
$Na_2B_4O_7$ või $NaNH_4HPO_4$ helmes	—	Roheline	—	Pruun või rohekas	Violetne	—	Sinine	Pruun

* $AlPO_4$ ja $FePO_4$ sademed lahustuvad äädikhappes raskesti. Kõik ülejäänud fosfaadid lahustuvad äädikhappes hästi.

Tabel 6

III—I rühma katioonide segu analüüsi skeem (ammooniaagimeetod)

1. Sademe lahustamine ja II rühma sulfaatide eraldamine. Kui puudub sade, algab analüüs punktist 2 alates. Kui uuritavas lahuses esineb sade, tuleb see suspendeerida ja 2 tilka hägust lahust viia teise katseklaasi ning toimida sellele 3—4 tilga 2*n* HCl-ga. Segada ja, kui vaja, kuumutada. Kui sade lahustub täielikult, siis tuleb ta lahustada võimalikult vähese 2*n* HCl hulgaga kogu lahuses. Saadud lahust uuritakse p. 2 järgi.

Kui sade ei lahustu täielikult, siis osutab see II rühma sulfaatide esinemisele. Sel juhul, pärast lahuse hapustamist mõne tilga 2*n* HCl-ga ja kuumutamist 2—3 minuti vältel tsentrifugeeritakse lahustamata jäänud sadet ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$) ja pestakse. Sadet analüüsitakse nagu kirjeldatud tabelis 4, p. 3, lahust aga nagu kirjeldatud allpool.

2. Eelkatsed. NH_4^+, Fe^{+++} ja Fe^{++} tõestamine (lahuse üksikosades). Enne süstemaatilist analüüsi tõestatakse NH_4^+, kuna hiljem viiakse seda rühmareaktiiviga uuritavasse lahusesse. Samuti tuleb tõestada raua katioonid, mis analüüsi käigus muudavad valentsi.

a) NH_4^+ ioon tõestatakse gaasikambris sööbeleelisega või Nessleri reaktiiviga (viimasel juhul tuleb segavad ioonid eraldada, lisades 1—2 tilgale uuritavale lahusele 3—4 tilka leelist, ja pärast sademe eraldumist tõestada tsentrifugaadis NH_4^+);

b) Fe^{++} ja Fe^{+++} ioonid tõestatakse vastavalt $K_3[Fe(CN)_6]$ ja $K_4[Fe(CN)_6]$ abil HCl-ga hapustatud lahuse üksikosades. Siniste sademete $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ ja $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ teke viitab vastavalt Fe^{++} või Fe^{+++} esinemisele. Fe^{+++} iooni võib tõestada ka NH_4CNS-ga.

Lahus: Al^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Zn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, II ja I rühma katioonid (HCl). Kui kolmanda rühma katioonide sadestumisele eelnes IV ja V rühma analüüs, siis on lahuses ka S'' ioone.

3. III rühma katioonide sadestamine $(NH_4)_2S$ toimel NH_4OH ja NH_4Cl manulusel; Cl' ioonide eemaldamine sademest. III rühma katioonid sadestuvad paljude II ja I rühma katioonide reaktiivide toimel, mille tõttu nad tuleb kõigepealt eraldada. Selleks võetakse tsentrifuugiklaasi 20—25 tilka (mitte rohkem) uuritavat lahust ja, lisanud 6—8 tilka NH_4Cl lahust, neutraliseeritakse lahuses olev hape ammooniumhüdroksüüdiga, sest vastasel korral ei saaks III rühma katioonide hapetes lahustuvad sulfiidid ja hüdroksüüdid sadestuda. Süstemaatilise analüüsi puhul, kus III rühma katioonide sadestumisele eelneb IV ja V rühma katioonide tõestamine, sisaldab lahus

sinna rühmareaktiiviga viidud S'' ioone, mille tõttu NH_4OH põhjustab NiS ja teiste sulfiidide kolloidlahuste teket. Selle vältimiseks tuleb neutraliseerida ettevaatlikult, lisades $2n$ NH_4OH lahust tilkhaaval ja pidevalt segades, kuni tekib püsiv hägu (või lahus muutub nõrgalt leeliseseks). Selliselt ettevalmistatud lahus kuumutatakse peaaegu keemiseni ja sadestatakse 12—15 tilga $(NH_4)_2S$ lahusega (segada). Sademe koaguleerimiseks kuumutatakse vedelikku vesivannil mõni minut, mille järel lahus tsentrifugeeritakse ja kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades 1 tilk $(NH_4)_2S$ lahust. Kui sadestumine on mittetäielik, lisatakse veel 5—6 tilka $(NH_4)_2S$, kuumutatakse, tsentrifugeeritakse ja korratakse kontrolli.

Kui on saavutatud täielik sadestumine, valatakse tsentrifugaat teise katseklaasi, kuna sadet pestakse väga hoolikalt (2—3 korda) kuuma veega, millele on sademe peptisatsiooni ärahoidmiseks lisatud NH_4NO_3. Pesemise eesmärgiks on kõrvaldada sademest täielikult Cl' ioonid, mis hiljem takistavad Mn'' tõestamist (Mn'' hapendamine MnO_4'-ks, vt. p. 6, a).

Sade: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Fe_2S_3, FeS, MnS, ZnS, CoS, NiS.

Tsentrifugaat: Ba'' Sr'', Ca'', Mg'', K', Na' ja $(NH_4)_2S$ ning teiste NH_4-soolade liig.

5. Sademe lahustamine ja Fe'' hapendamine Fe'''-ks. Hästi pestud III rühma sadet töödeldakse kuumutamisel 4—6 tilga HNO_3-ga (erikaal 1,2), lisades reaktsiooni kiirendamiseks 1—2 tilka KNO_2 lahust. Kui 2—3-minutilise kuumutamise järel on märgata musta sadet, lisatakse veel 3—4 tilka HNO_3 ja kuumutatakse uuesti. Väävli sade eemaldatakse tsentrifugeerimisel ja heidetakse kõrvale. Tsentrifugaati lahjendatakse 5—6 tilga veega. HNO_3 hapendab Fe'' ioonid Fe''' ioonideks.

4. Lahuse ettevalmistamine II ja I rühma katioonide tõestamiseks. Et vältida $(NH_4)_2S$ hapendumist $(NH_4)_2SO_4$-ks õhu hapniku toimel ja sellega kaasuvat II rühma katioonide sadestumist sulfaatidena, tuleb otsekohe pärast tsentrifugeerimist lagundada $(NH_4)_2S$ liig, keetes selleks lahust happega.

Lahus: Al''', Cr''', Fe''', Mn'', Zn'', Co'', Ni'', (HNO_3).

6. Co'' ja Mn'' tõestamine lahuse üksikosades. Mn'' ja Co'' ioonid võivad III rühma katioonide edasisel jaotamisel alarühmadeks sattuda nii sademesse kui ka lahusesse, mille tõttu on otstarbekohane tõestada nad enne analüüsi lahuse üksikosades.

tatakse 1—2 tilga HNO_3-ga ja lisatakse mõni tera $NaBiO_3$. Katseklaasi sisu segatakse ja minuti pärast tsentrifugeeritakse. Lahuse punakasvioletne värvus (MnO_4' tekke tõttu) tõestab $Mn^{``}$ esinemist.

$Mn^{``}$ tõestamiseks võib kasutada ka reaktsioone PbO_2 või $(NH_4)_2S_2O_8$-ga (§ 20, p. 3). Kõik need reaktsioonid õnnestuvad ainult täielikult Cl' ioonide puudumisel;

b) $Co^{``}$ tõestamine. Lahuse 2 tilgale lisatakse 8—10 tilka NH_4CNS küllastatud lahust (või tahket soola). Kui esineb $Fe^{```}$, tuleb ta siduda kompleksiks $[FeF_6]'''$, lisades selleks NH_4F või NaF lahust, kuni kaob $Fe(CNS)_3$ punane värvus. Seejärel lisatakse 5—7 tilka amüülalkoholi (või tema segu eetriga) ja loksutatakse. Alkoholikihi sinine värvus osutab $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ moodustumisele.

$Co^{``}$ võib tõestada ka veel mikrokristalloskoopilise reaktsiooniga (vt. § 22, p. 3).

7. III rühma katioonide jaotamine alarühmadeks NH_4OH liia toimel NH_4Cl manulusel. III rühma katioonide lämmastikhappelisele lahusele lisatakse 8—10 tilka NH_4Cl küllastatud lahust ja pärast soojendamist sadestatakse 25%-lise NH_4OH lahusega. Viimast lisatakse kuni lakmuse suhtes leelisese reaktsioonini. Seejärel lisatakse veel 5 tilka ammooniumhüdroksüüdi. Sade tsentrifugeeritakse ja pestakse üks kord NH_4Cl sisaldava veega.

Sade: $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$ ja osaliselt Mn- ning Co-hüdroksüüdid.	**Tsentrifugaat:** $Mn^{``}$, $[Zn(NH_3)_6]^{``}$, $[Ni(NH_3)_6]^{``}$, $[Co(NH_3)_6]^{``}$ ja NH_4OH ning NH_4-soolade liig.
8. Al ja Cr eraldamine Fe-st. Sadet töödeldakse 5—6 tilga 25%-lise NaOH lahusega ja kuumutatakse. Kuumutamist katkestamata lisatakse tilkhaaval 5—6 tilka 3%-list H_2O_2, segades iga tilga lisamisel. Pärast 2—3-minutilist kuumutamist eraldatakse sade tsentrifugeerimisel.	11. $Ni^{``}$ tõestamine. 1—2 tilgale uuritavale lahusele toimitakse 2—4 tilga Tšugajevi reaktiiviga. Nikkeldimetüülglüoksiimi roosakaspunase sademe teke tõestab $Ni^{``}$ esinemise. Seda reaktsiooni võib teostada ka tilkmeetodil (§ 23, p. 1).
	12. $Zn^{``}$ tõestamine. Lahus

Lahus valatakse portselankaussi, hapustatakse äädikhappega ja koondatakse vesivannil umbes poole mahuni. Sadestunud väävel eemaldatakse tsentrifugeerimisel. Tsentrifugaat aurustatakse kuivaks ja hõõgutatakse NH_4-soolade eemaldamiseks (suur NH_4-soolade liig takistaks II rühma sadestamist). Jahtunud jääk lahustatakse 10—12 tilgas 2*n* HCl lahuses ja analüüsitakse II ja I rühma katioonide kindlakstegemiseks, nagu kirjeldatud tabelis 4.

Sade: $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_3$, $MnO(OH)_2$.	**Tsentrifugaat:** CrO_4'', AlO_2' (NaOH).	
Ei analüüsita.	9. CrO_4'' tõestamine. Tsentrifugaadi kollane värvus viitab CrO_4'' esinemisele. Kontrolliks: a) viiakse tilk tsentrifugaati filterpaberile ja laigu perifeeriasse tõmmatakse benzidiinilahusega täidetud kapillaariga sõõr. Sõõri värvumine siniseks tõestab CrO_4'' esinemist; b) lahuse 2—3 tilgale lisatakse tilk fenoolftaleiini ja tilkhaaval $2n$ H_2SO_4 lahust, kuni kaob punane värvus. Seejärel lisatakse veel 1—2 tilka H_2SO_4, jahutatakse ja tõestatakse Cr_2O_7'' iooni kroomperoksüüdi tekke järgi H_2O_2 toimel amüülalkoholi või eetri juuresolekul (vt. § 18, B, p. 3). 10. Al''' tõestamine. Tsentrifugaati hapustatakse H_2SO_4-ga selgelt happelise reaktsioonini (segada). Seejuures AlO_2' ioon muutub Al''' katiooniks. Al''' ioon sadestatakse NH_4OH toimel, lisades viineutraliseeritakse võimalikult täpselt. Algul lisatakse kontsentreeritud HCl (erikaal 1,19) tilkhaaval, kuni lakmuspaber värvub punaseks. Happe liig neutraliseeritakse $CaCO_3$ abil, lisades viimast liias (osa jääb lahustumata). Segatakse klaaspulgaga, kuni lakkab CO_2 eraldumine. Lahustumata jäänud $CaCO_3$ jääk tsentrifugeeritakse ja heidetakse kõrvale. 12—16 tilgale tsentrifugaadile lisatakse katseklaasis 5 tilka formiaatpuhvrit või $^1/_4$ mahuosa $0{,}05n$ HCl lahust (lisada täpselt tilkade arvu järgi). Lahus kuumutatakse ja sellest juhitakse 2—3 minuti vältel läbi H_2S. ZnS valge sademe teke tõestab Zn'' olemasolu. Sade lahustub kontsentreeritud soolhappes.	
	Sade: ZnS (võivad osaliselt sadestuda ka CoS, NiS ja S).	**Tsentrifugaat:** Mn'', Co'', Ni'' ja NH_4-soolade liig.
	13. Sade lahustatakse külmalt 3—4 tilgas $2n$ HCl lahuses ja segatakse. Minuti pärast eemaldatakse lahustamata jäänud sade tsentrifugeerimisel ja heidetakse kõrvale. Tsentrifugaadis tõestatakse Zn'' järgmiselt:	Ei analüüsita.

mast lakmuse suhtes leelisese reaktsioonini ja kuumutades lahust 1—2 min. $Al(OH)_3$ helbelise sademe teke tõestab Al''' esinemist.

Kontrolliks teostatakse reaktsioon aluminooniga, alisariiniga või mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Selleks eraldatakse saadud sade tsentrifugeerimise teel, pestakse ja lahustatakse ta kuumutamisel mõnes tilgas CH_3COOH-s. Edasi toimitakse, nagu kirjeldatud §-s 17.

a) neutraalse uuritava lahuse tilgale alusklaasil lisatakse 1 tilk 1*n* KOH lahust ja asetatakse tilga äärele $NaHCO_3$ pulbrit. Tekkinud kristalle vaadeldakse mikroskoobis (vt. joonis 14);

b) teostatakse reaktsioon ditizooniga (§ 21, p. 4).

V. KATIOONIDE IV RÜHM

§ 25. Rühma üldiseloomustus

Katioonide neljandasse analüütilisse rühma kuuluvad vase ja elementide perioodilise süsteemi viienda ning kuuenda perioodi metallide — hõbeda, elavhõbeda, plii, kadmiumi ja vismuti katioonid. Erandiks on metallid, mille sulfiidid on happelise iseloomuga — arseen, antimon ja tina; viimased kuuluvad katioonide viiendasse analüütilisse rühma.

Katioonide neljandale rühmale on iseloomulikuks see, et temasse kuuluvate katioonide sulfiidid ei lahustu vees (erinevus I ja II rühmast), lahjendatud hapetes (erinevus III rühmast) ja ammooniumpolüsulfiidis (erinevus V rühmast). IV rühma rühmareaktiiviks on seetõttu H_2S happelises keskkonnas (pH $\approx$ 0,5).

Neljanda rühma katioonid jagunevad kloriidide lahustuvuse alusel kahte alarühma: hõbeda alarühm (HCl alarühm) ja vase alarühm (H_2S alarühm).

Hõbeda alarühmale, kuhu kuuluvad Ag^{+}, Hg_2^{++} ja Pb^{++} katioonid, on iseloomulik vastavate kloriidide (AgCl, Hg_2Cl_2 ja $PbCl_2$) lahustumatus vees *, mis eristab hõbeda alarühma katioone kõigist teistest katioonidest ja võimaldab neid eraldada viimastest soolhappe toimel.

Vase alarühma katioonide [Hg^{++}, (Pb^{++}), Cu^{++}, Cd^{++}, Bi^{+++}] kloriidid (erinevalt hõbeda alarühma kloriididest) lahustuvad vees. Pliid võib pidada mõlemasse alarühma kuuluvaks, sest tema kloriid lahustub kuumas vees, mille tõttu hõbeda alarühma katioonide sadestamisel soolhappega jääb plii osaliselt lahusesse.

Hg^{++} katioon on oma omadustelt üleminekuiooniks neljanda ja viienda rühma vahel. Sõltuvalt nende rühmade eraldamisviisist võib ta sattuda kas IV või V rühma.

---

* $PbCl_2$ lahustub osaliselt vees, mistõttu Pb^{++} katiooni käsitletakse nii hõbeda kui ka vase alarühmas.

Meie poolt kasutatavas rühmade eraldamisviisis satub $Hg^{\cdot\cdot}$ analüüsi käigus V rühma. Arvesse võttes aga, et $Hg^{\cdot\cdot}$ reaktsioonid on tihedalt seotud $Hg_2^{\cdot\cdot}$ reaktsioonidega, vaatleme neid paralleelselt.

Neljanda rühma katioonide hüdroksüüdid on nõrgad, mille tõttu nende soolad hüdrolüüsuvad tugevalt.

Enamik IV rühma katioonidest moodustab kergesti kompleksühendeid ammoniaagiga ja tsüaniididega; ammoniaagiga ei moodusta komplekse ainult $Pb^{\cdot\cdot}$ ja $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$.

§ 26. Rühmareaktiivide toime

Neljanda rühma rühmareaktiiviks on väävelvesinik happelises keskkonnas. Neljanda rühma katioonide sulfiidide lahustuvuskorrutised on märksa väiksemad kui kolmanda rühma katioonide sulfiididel; isegi see vähene sulfiid-ioonide kontsentratsioon, mis esineb H_2S happelistes lahustes, osutub küllaldaseks neljanda rühma katioonide sulfiidide sadestamiseks. Katseliselt on kindlaks tehtud, et neljanda rühma katioonide sulfiidide täielikku sadestumist võib saavutada soolhappelises lahuses, kus HCl kontsentratsioon on ligikaudu $0{,}3n$.

Neljanda rühma katioonide sulfiidid on erinevalt värvunud:

Ag_2S, CuS, Bi_2S_3, PbS, HgS — mustad *
CdS . . . . . — kollane

Vase alarühma sulfiidid peale HgS lahustuvad kuumas $2n$ HNO_3 lahuses. HgS lahustub kuumas kuningvees (1 osa konts. HNO_3 ja 3 osa konts. HCl segu):

$$3HgS + 2HNO_3 + 6HCl = 3HgCl_2 + 3S\downarrow + 4H_2O + 2NO\uparrow.$$

Kõigist neljanda rühma katioonide sulfiididest lahustub leelismetallide sulfiidide (Na_2S või K_2S) leelisestes lahustes ainult HgS.

Lämmastikhape toimib sulfiidide lahustamisel hapendajana, taandudes ise seejuures kuni NO-ni ja hapendades S'' iooni vabaks väävliks või SO_4'' iooniks. Näiteks:

* $Pb^{\cdot\cdot}$ ja $Hg^{\cdot\cdot}$ võivad algul moodustada punase ($PbCl_2 \cdot PbS$) või valge ($HgCl_2 \cdot 2HgS$) sademe. Viimased muutuvad H_2S edasisel toimel mustaks (PbS ja HgS).

$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 4H_2O,$$
$$3PbS + 8HNO_3 = 3PbSO_4 + 8NO\uparrow + 4H_2O.$$

Enamik vase alarühma katioonide sooladest on vees lahustumatud. Lahustuvad ainult nitraadid, nitritid, kloriidid ($PbCl_2$ on vees halvasti lahustuv), atsetaadid ja sulfaadid ($PbSO_4$ ei lahustu vees).

Neljanda rühma katioonide sadestamiseks väävelvesinikuga on vaja:

a) sadestada happelisest keskkonnast, kusjuures optimaalseks H^+ ioonide kontsentratsiooniks on umbes 0,3 g-iooni/l;

b) hapustamiseks võib kasutada ainult soolhapet, kuna teised happed segaksid edasist analüüsi (HNO_3 hapendaks H_2S vaba väävlini, H_2SO_4 sadestaks II rühma katioonid, CH_3COOH ei annaks aga küllaldaselt H^+ ioone). Hapustades lahust eelnevalt H_2S kasutamisele soolhappega, sadestub välja IV rühma hõbeda alarühm ja eraldub sel teel teistest katioonidest.

Hõbeda alarühma katioone uuritakse eraldi;

c) sulfiidide kolloidlahuste tekke ärahoidmiseks sadestatakse IV rühm kuumast lahusest. Seejärel lastakse lahusel jahtuda ja korratakse H_2S läbijuhtimist (et sadestumine oleks täielikum).

Lahjendatud soolhape sadestab Ag^+, Hg_2^{++} ja Pb^{++} ioonid valgete sademetena — AgCl, Hg_2Cl_2 ja $PbCl_2$. Lahjendatud soolhape on hõbeda alarühma rühmareaktiiviks. Tekkinud sademed on lahustumatud.

a) AgCl lahustub kergesti ammooniumhüdroksüüdis. Tekib kompleks-ioon — $[Ag(NH_3)_2]^+$:

$$AgCl + 2NH_4OH \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O.$$

Kui toimida tekkinud $[Ag(NH_3)_2]Cl$ lahusesse mõne happega, siis ühinevad happe H^+ ioonid NH_3 molekulidega veelgi püsivamaks kompleksiks NH_4^+. Reaktsiooni

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

tasakaal nihkub paremale ja $[Ag(NH_3)_2]^+$ iooni lagunemise tulemusena rikastub lahus Ag^+ ioonidest. Viimased ühinevad lahuses olevate Cl^- ioonidega ja tekkinud AgCl sadestub. Reaktsioon kulgeb järgmiselt:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3.$$

NH_4OH kasutatakse süstemaatilise analüüsi käigus AgCl eraldamiseks Hg_2Cl_2-st ja HCl toimet saadud lahusesse Ag^+ iooni tõestamiseks.

b) Hg_2Cl_2 sade on valge. Erinevalt AgCl-st ei lahustu Hg_2Cl_2 ammooniumhüdroksüüdis, vaid muutub eralduva Hg tõttu mustaks:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_4OH = [NH_2Hg_2]Cl + NH_4Cl + 2H_2O,$$
$$[NH_2Hg_2]Cl = [NH_2Hg]Cl + Hg\downarrow.$$

Kirjeldatud reaktsiooni kasutatakse Hg_2^{++} iooni tõestamiseks.

c) $PbCl_2$ on valge. Ta lahustub kuumas vees, mida kasutataksegi $PbCl_2$ eraldamiseks AgCl-st ja Hg_2Cl_2-st.

$PbCl_2$ lahustuvus külmas vees on samuti küllalt suur, mille tõttu Pb^{++} ioonide eraldumine HCl toimel ei ole täielik, osa neist sadestub koos vase alarühmaga PbS kujul.

§ 27. Ag^+ iooni reaktsioone

Ag^+ ioon on vesilahustes värvusetu.

1. Sööbeleelised NaOH ja KOH moodustavad Ag^+ ioonidega pruuni sademe — Ag_2O:

$$Ag^+ + OH' = AgOH,$$
$$2AgOH = Ag_2O + H_2O.$$

Viimane lahustub kergesti NH_4OH liias:

$$Ag_2O + 4NH_4OH = 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O.$$

2. Kloriidide, bromiidide ja jodiidide lahused (Cl', Br' ja J' ioonid) moodustavad Ag^+ ioonidega vastavalt valge AgCl, kahvatukollase AgBr või kollase AgJ sademe:

$$Ag^+ + Cl' = AgCl\downarrow$$
$$Ag^+ + Br' = AgBr\downarrow$$
$$Ag^+ + J' = AgJ\downarrow$$

AgCl lahustub ammooniumhüdroksüüdis, andes kompleks-iooni $[Ag(NH_3)_2]^+$. Kui toimida saadud lahusesse mõne happega, eraldub taas AgCl valge sade (vt. § 26, lk. 77). Seda reaktsiooni kasutatakse süstemaatilises analüüsis Ag^+ iooni tõestamiseks.

AgJ on ammooniumhüdroksüüdis praktiliselt lahustumatu, AgBr lahustub raskesti.

3. Kaaliumkromaat K_2CrO_4 moodustab $Ag^{\cdot}$ ioonidega telliskivipunase sademe — Ag_2CrO_4:

$$2Ag^{\cdot} + CrO_4'' = Ag_2CrO_4\downarrow.$$

Sade lahustub HNO_3 ja NH_4OH lahustes, kuid väga raskesti CH_3COOH-s.

4. Taandamine metalse hõbedani. Hõbeda ioon on tugevaks hapendajaks, taandudes seejuures ise metalseks hõbedaks. Nii näiteks $Mn^{\cdot\cdot}$ soolad taandavad AgCl sademest metalse hõbeda:

$$2AgCl + Mn^{\cdot\cdot} + 4OH' = 2Ag\downarrow + MnO(OH)_2\downarrow + \\ + H_2O + 2Cl'.$$

Filterpaberiribale asetatakse tilk AgCl suspensiooni ja pärast tilga imendumist kantakse saadud laigule tilk $Mn(NO_3)_2$ lahust ja tilk NaOH lahust. Laik muutub momentaanselt mustaks. Reaktsioon võimaldab tõestada 2γ $Ag^{\cdot}$. Piirlahjendus 1 : 25 000.

Taandajana võib kasutada sel reaktsioonil ka $SnCl_2$:

$$2AgCl + Sn^{\cdot\cdot} = 2Ag\downarrow + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2Cl'.$$

$Co^{\cdot\cdot}$ ja $Cr^{\cdot\cdot}$ ioonid taandavad samuti hõbeda ioone metalseks hõbedaks.

§ 28. $Pb^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

$Pb^{\cdot\cdot}$ ioon on vesilahustes värvusetu.

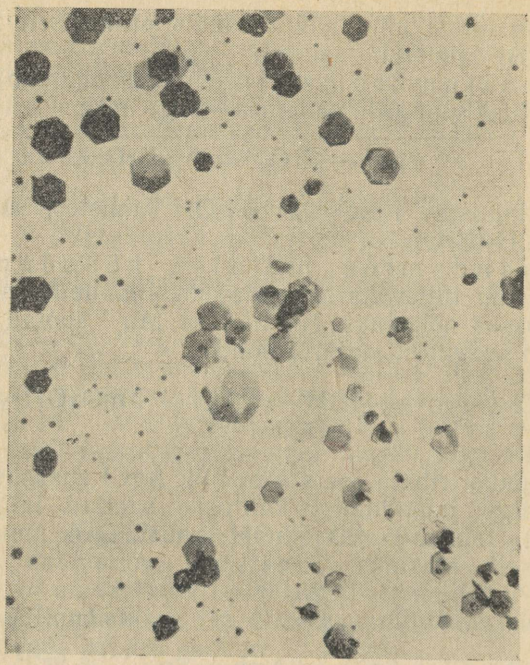
1. Sööbeleelised NaOH ja KOH ning NH_4OH moodustavad valge sademe — $Pb(OH)_2$, mis lahustub hapetes ja leelise liias:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Pb(OH)_2\downarrow$$
(ehk H_2PbO_2),
$$H_2PbO_2 + 2NaOH = Na_2PbO_2 + 2H_2O.$$

$Pb(OH)_2$ sade ei lahustu ammooniumhüdroksüüdis.

2. Kaaliumjodiid KJ annab $Pb^{\cdot\cdot}$ iooniga kollase sademe — PbJ_2, mis lahustub reaktiivi liias:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2J' = PbJ_2\downarrow.$$



Joonis 16. PbJ_2 kristallid.
60-kordne suurendus.

PbJ_2 lahustub keevas vees ning eraldub jahutamisel kuldkollaste kristallidena.

Saadud PbJ_2 sademele lisatakse mõni tilk vett ja $2n$ CH_3COOH ning kuumutatakse. Seejuures sade lahustub, jahtumisel (asetada katseklaas külma vette!) sadestub PbJ_2 läikivate kuldkollaste kristallidena (joonis 16) uuesti välja. See on spetsiifiline reaktsioon $Pb^{\cdot\cdot}$ ioonile.

3. Väävelhape ja lahustuvad sulfaadid (SO_4'' ioon) sadestavad valge $PbSO_4$ sademe:

$$Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' = PbSO_4\downarrow.$$

$PbSO_4$ lahustub sööbeleelistes, kuumas kontsentreeritud H_2SO_4-s, ammooniumatsetaadis ja -tartraadis:

$$PbSO_4 + 4NaOH = Na_2PbO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O,$$
$$PbSO_4 + 2NH_4CH_3COO = Pb(CH_3COO)_2 + (NH_4)_2SO_4.$$

4. Kaaliumkromaat K_2CrO_4 ja kaaliumbikromaat $K_2Cr_2O_7$ moodustavad $Pb^{\cdot\cdot}$ ioonidega kollase sademe — $PbCrO_4$:

$$Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = PbCrO_4\downarrow,$$
$$2Pb^{\cdot\cdot} + Cr_2O_7'' + H_2O = 2PbCrO_4\downarrow + 2H^{\cdot}.$$

Sade lahustub sööbeleelistes ja ei lahustu lahjendatud hapetes. See on üks olulisemaid $Pb^{\cdot\cdot}$ iooni tõestusreaktsioone.

5. Benzidiin. Filterpaber märjastatakse 3%-lise H_2O_2 ammoniakaalse lahusega ja kantakse märjastatud kohale üks tilk uuritavat lahust. Paberit hoitakse vesivanni kohal veeaurus. Pliisoola manulusel reageerib see NH_4OH-ga, andes $Pb(OH)_2$. Viimane hapendub H_2O_2 toimel PbO_2-ks (pruun) ja H_2O_2 liig laguneb:

$$Pb(OH)_2 + H_2O_2 = PbO_2 + 2H_2O.$$

Kui nüüd töödelda laiku benzidiinatsetaadi lahuse tilgaga, siis viimane hapendub PbO_2 toimel ja laik muutub siniseks. Reaktsioon võimaldab tõestada 1,5γ $Pb^{\cdot\cdot}$. Piirlahjendus 1 : 33 000.

§ 29. $Hg_2^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

$Hg_2^{\cdot\cdot}$ ioon on vesilahuses värvusetu.

1. Sööbeleelised NaOH ja KOH sadestavad $Hg_2^{\cdot\cdot}$ musta sademena Hg_2O, mis ei lahustu leelise liias:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH = Hg_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O,$$
$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2OH' = Hg_2O + H_2O.$$

2. Ammooniumhüdroksüüd NH_4OH moodustab $Hg_2^{\cdot\cdot}$ ioonidega halli sademe, mis koosneb metalsest elavhõbedast (must) ja elavhõbedanitraadi amiidist (valge):

$$2NH_4OH + Hg_2(NO_3)_2 =$$
$$= NH_2HgNO_3\downarrow + NH_4NO_3 + 2H_2O + Hg\downarrow.$$

3. Soolhape HCl ja lahustuvad kloriidid (Cl' ioon) sadestavad $Hg_2^{\cdot\cdot}$ iooni kalomeli valge sademena Hg_2Cl_2:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl = Hg_2Cl_2\downarrow + 2HNO_3.$$

Ammooniumhüdroksüüdi toimel muutub kalomeli sade eralduva metalse Hg tõttu mustaks:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_4OH = [NH_2Hg]Cl\downarrow + Hg\downarrow + NH_4Cl + 2H_2O.$$

Reaktsioon on kõige olulisem $Hg_2^{\cdot\cdot}$ tõestusreaktsioon analüüsi süstemaatilises käigus.

4. Kaaliumjodiid KJ moodustab roheka sademe Hg_2J_2:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2J' = Hg_2J_2\downarrow.$$

5. Kaaliumkromaat K_2CrO_4 sadestab $Hg_2^{\cdot\cdot}$ lahustest Hg_2CrO_4 punase sademe, mis on leelistes ja lahjendatud lämmastikhappes lahustumatu:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = Hg_2CrO_4\downarrow.$$

6. Tinakloriid $SnCl_2$ taandab ühevalentse elavhõbeda sooladest metalse elavhõbeda (must):

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2SnCl_2 = 2Hg\downarrow + Sn(NO_3)_2 + SnCl_4.$$

7. Metalne vask taandab ühe- ja kahevalentse elavhõbeda ioonid metalseks elavhõbedaks.

Reaktsioon viiakse läbi vaskplekiribal, mis on eelnevalt puhastatud liivapaberiga.

Läikivale vaskplekiribale asetatakse tilk uuritavat lahust. Mõne minuti pärast pestakse tilk veega maha ja laiku hõõrutakse villase riide või filterpaberi tükiga. Ühe- või kahevalentse elavhõbeda manulusel tekib hõbedane laik.

$$Hg_2(NO_3)_2 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2Hg\downarrow.$$

§ 30. $Hg^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone *

$Hg^{\cdot\cdot}$ ioon on vesilahuses värvusetu.

1. Sööbeleelised NaOH ja KOH moodustavad $Hg^{\cdot\cdot}$ sooladega HgO kollase sademe, sest $Hg(OH)_2$ on ebapüsiv:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2OH' = Hg(OH)_2,$$
$$Hg(OH)_2 = HgO\downarrow + H_2O.$$

2. Ammooniumhüdroksüüd NH_4OH sadestab valge komplekssoola:

$$HgCl_2 + 2NH_4OH = [NH_4Hg]Cl\downarrow + NH_4Cl + 2H_2O.$$

Sade lahustub hapetes.

---

* Käesolevas raamatus kasutatud IV ja V rühma katioonide eraldamisviisi juures satub $Hg^{\cdot\cdot}$ ioon V rühma koostisse.

3. Kaaliumjodiid KJ moodustab $Hg^{\cdot\cdot}$ iooniga oranžpunase sademe — HgJ_2:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KJ = HgJ_2\downarrow + 2KNO_3.$$

Sade lahustub reaktiivi liias:

$$HgJ_2 + 2KJ = K_2[HgJ_4].$$

Kui saadud lahusele lisada tilk NH_4OH lahust ja mõni tilk kontsentreeritud leelise lahust, siis tekib iseloomulik punakaspruun sade:

$$NH_4Cl + 2K_2[HgJ_4] + 4KOH =$$

$$= \left[O\begin{matrix}Hg\\ \diagup\quad\diagdown\\ Hg\end{matrix}NH_2\right]J + KCl + 7KJ + 3H_2O.$$

Seda reaktsiooni nimetatakse Nessleri reaktsiooniks ja teda kasutatakse nii $NH_4^{\cdot}$ kui ka $Hg^{\cdot\cdot}$ iooni tõestamiseks.

4. Kaaliumkromaat K_2CrO_4 sadestab $HgCrO_4$ kollase sademe, mis seismisel muutub aluselise soola tekke tõttu punaseks.

5. Tinakloriid $SnCl_2$ taandab kahevalentse elavhõbeda soolad vees lahustumatu valge kalomelini:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4.$$

Reaktiivi edasisel lisamisel taandub kalomel metalse elavhõbedani:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg\downarrow + SnCl_4.$$

6. Metalne vask toimib $Hg^{\cdot\cdot}$ ioonisse samuti nagu $Hg_2^{\cdot\cdot}$ ioonissegi:

$$Hg^{\cdot\cdot} + Cu = Hg\downarrow + Cu^{\cdot\cdot}.$$

§ 31. $Cu^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

$Cu^{\cdot\cdot}$ ioon on vesilahuses sinine.

1. Sööbeleelised NaOH ja KOH moodustavad $Cu^{\cdot\cdot}$ iooniga helesinise helbelise sademe — $Cu(OH)_2$:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2OH' = Cu(OH)_2\downarrow.$$

Kuumutamisel laguneb sade ja muutub tekkiva CuO tõttu mustaks:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

2. Ammooniumhüdroksüüd NH_4OH moodustab $Cu^{\cdot\cdot}$ iooniga aluselise soola, mis eraldub helerohelise sademena, viimane lahustub reaktiivi liias. Lahus värvub seejuures $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ tekke tõttu tumesiniseks:

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH = Cu_2(OH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4,$$
$$Cu_2(OH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_4OH =$$
$$= 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 8H_2O.$$

3. Väävelvesinik H_2S sadestab $Cu^{\cdot\cdot}$ lahusest musta sademe — CuS:

$$Cu^{\cdot\cdot} + S'' = CuS\downarrow.$$

CuS ei lahustu lahjendatud hapetes, lahustub aga keevas lahjendatud lämmastikhappes:

$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O.$$

CuS on K_2S ja Na_2S lahustes lahustumatu, kuid lahustub märgatavalt ammooniumpolüsulfiidis.

4. Naatriumtiosulfaat $Na_2S_2O_3$ valastab hapustatud keskkonnas vasksoola lahuse. Tekib kompleksSool. Kui saadud lahust kuumutada, tekib tumepruun Cu_2S ja väävli sade:

$$2Cu^{\cdot\cdot} + 2S_2O_3'' + 2H_2O =$$
$$= Cu_2S\downarrow + S\downarrow + 4H^{\cdot} + 2SO_4''.$$

Reaktsioon võimaldab $Cu^{\cdot\cdot}$ iooni eraldada $Cd^{\cdot\cdot}$ ioonist, kuna viimane antud juhul sulfiidi sadet ei anna.

5. Kaaliumjodiid KJ moodustab $Cu^{\cdot\cdot}$ ioonidega valge sademe —CuJ. Reaktsioonil eralduva elementaarse joodi tõttu on sademe värvus maskeeritud ja näib pruunina.

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2J' = CuJ_2,$$
$$2CuJ_2 = 2CuJ\downarrow + J_2.$$

6. Kollane veresool $K_4[Fe(CN)_6]$ eraldab vasesoola kesksetest või happelistest lahustest vaskferrotsüaniidi $Cu_2[Fe(CN)_6]$ pruunikaspunase sademe:

$$2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K_2SO_4.$$

Sade ei lahustu lahjendatud hapetes, lahustub aga NH_4OH-s. Leelise toimel sade laguneb ja muutub siniseks:

$$Cu_2[Fe(CN)_6] + 4OH' = 2Cu(OH)_2\downarrow + [Fe(CN)_6]''''.$$

7. Metalne raud taandab $Cu^{\cdot\cdot}$ ioonid metalseks vaseks, mis eraldub punase poorse massina:

$$3Cu^{\cdot\cdot} + 2Fe = 3Cu\downarrow + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot}.$$

Seda reaktsiooni võib kasutada $Cu^{\cdot\cdot}$ iooni eraldamiseks $Cd^{\cdot\cdot}$ ioonist.

Kuna HNO_3 lahustab metalse vase, tuleb ta eelnevalt eemaldada, aurustades lahust H_2SO_4 juuresolekul kuni valgete aurude tekkeni.

8. Leekreaktsioon. Vase soolad värvivad leegi roheliseks või siniseks.

§ 32. $Cd^{\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

$Cd^{\cdot\cdot}$ ioon on vesilahustes värvusetu.

1. Väävelvesinik H_2S sadestab kollase CdS sademe:

$$Cd^{\cdot\cdot} + H_2S = CdS\downarrow + 2H^{\cdot}.$$

Sade eraldub pH 0,4 või enama juures.

Erinevalt vasesulfiidist lahustub CdS keetmisel lahjendatud väävel- ja soolhappes. Tugevalt happelistest lahustest eraldub külmalt oranž sade ($CdS \cdot CdCl_2$ või $CdS \cdot CdSO_4$).

CdS lahustub kergesti $2n$ lämmastikhappes, kuid ei lahustu ammooniumhüdroksüüdis:

$$3CdS + 8HNO_3 = 3Cd(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 4H_2O.$$

CdS-ile iseloomulik on tema lahustumine NaCl või KCl küllastatud lahuses, kusjuures tekib lahustuv kompleksühend:

$$CdS + 4NaCl = Na_2[CdCl_4] + Na_2S.$$

Seetõttu on soovitav kadmiumi katioonide eraldamiseks vase katioonidest küllastada lahus eelnevalt naatriumkloriidiga ja alles seejärel juhtida lahusesse H_2S; siis eraldub vask sulfiidina, kadmium aga jääb kompleksina $[CdCl_4]''$ lahusesse.

Neutraalsetest lahjendatud lahustest ei sadestu H_2S toimel CdS, vaid tekib kolloidlahus. Hapustamine lagundab tekkinud kolloidlahuse ja eraldub CdS.

2. Sööbeleelised NaOH ja KOH sadestavad

kadmiumsoola lahusest valge $Cd(OH)_2$, mis on lahustumatu leelise liias:

$$Cd^{\cdot\cdot} + 2OH' = Cd(OH)_2\downarrow.$$

3. Ammooniumhüdroksüüd NH_4OH moodustab $Cd^{\cdot\cdot}$ ioonidega $Cd(OH)_2$ valge sademe, mis lahustub NH_4OH liias:

$$Cd(OH)_2 + 4NH_4OH = [Cd(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O.$$

4. Kaaliumjodiid KJ $Cd^{\cdot\cdot}$ ioonidega sadet ei moodusta.

5. Kaaliumferrotsüaniid $K_4[Fe(CN)_6]$ moodustab $Cd^{\cdot\cdot}$ ioonidega valge amorfse sademe — $Cd_2[Fe(OH)_6]$:

$$2Cd^{\cdot\cdot} + [Fe(CN)_6]''' = Cd_2[Fe(CN)_6]\downarrow.$$

Sade lahustub mineraalhapetes. Sade lahustub samuti kontsentreeritud NH_4OH toimel, kusjuures tekivad suured valged kristallid — $[Cd(NH_3)_4]_2[Fe(CN)_6]$.

$K_3[Fe(CN)_6]$ annab kadmiumsooladega kollase amorfse sademe — $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$:

$$3Cd^{\cdot\cdot} + 2[Fe(CN)_6]''' = Cd_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow.$$

§ 33. $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ iooni reaktsioone

$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ ioon on värvusetu.

1. Väävelvesinik H_2S moodustab $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ ioonidega Bi_2S_3 tumepruuni sademe:

$$2Bi^{\cdot\cdot\cdot} + 3S'' = Bi_2S_3.$$

Bi_2S_3 on lahjendatud hapetes lahustumatu, lahustub aga keevas lahjendatud lämmastikhappes ja kontsentreeritud soolhappes:

$$Bi_2S_3 + 8HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 2NO + 4H_2O + 3S.$$

2. Sööbeleelised NaOH ja KOH ning ammooniumhüdroksüüd NH_4OH moodustavad $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ ioonidega vismuthüdroksüüdi valge sademe:

$$Bi^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' = Bi(OH)_3\downarrow.$$

Sade lahustub hapetes, kuid ei lahustu leeliste ja ammooniumhüdroksüüdi liias.

3. Hüdrolüüs. Vismuti soolad hüdrolüüsuvad neutraalses või nõrgalt happelises keskkonnas, kusjuures eraldub BiOCl valge sade:

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows BiOCl + 2HCl.$$

Reaktsioon on pöörduv. Seepärast sade lahustub HCl liias:

$$BiOCl + 2HCl = BiCl_3 + H_2O.$$

Lahuse lahjendamisel veega sadestub taas aluseline sool.

4. Taandamine tinakloriidiga $SnCl_2$ leeliseses keskkonnas. Tinakloriidi lahusele lisatakse tilkhaaval NaOH lahust seni, kuni algul tekkiv $Sn(OH)_2$ sade lahustub:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2OH' \rightleftarrows Sn(OH)_2\downarrow,$$
$$Sn(OH)_2 + 2OH' \rightleftarrows SnO_2'' + 2H_2O.$$

Saadud lahusele lisatakse 1—2 tilka vismutsoola lahust. Algul eraldub valge amorfne $Bi(OH)_3$ sade, mis metalse vismuti eraldumise tõttu muutub kiiresti mustaks:

$$Bi^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' \rightleftarrows Bi(OH)_3\downarrow,$$
$$2Bi(OH)_3 + 3SnO_2'' \rightleftarrows 2Bi\downarrow + 3SnO_3'' + 3H_2O.$$

Tuleb vältida kontsentreeritud leelise kasutamist ja kuumutamist, kuna stanniti lagunemise tulemusena võib sadestuda must tina sade:

$$2SnO_2'' + H_2O \rightleftarrows Sn\downarrow + SnO_3'' + 2OH'.$$

Kui leelise liig on liialt väike, võib seismisel moodustuda SnO must sade.

5. Kaaliumjodiid KJ moodustab $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ ioonidega BiJ_3 musta sademe:

$$Bi^{\cdot\cdot\cdot} + 3J' = BiJ_3\downarrow.$$

6. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Vismutsoola nõrgalt soolhappelisse lahusesse visatakse terake KJ ja seejärel RbCl (või CsCl). Seejuures tekivad punased kuusnurksed kristallid — $2Rb_2(BiJ_5) \cdot 5H_2O$ või $2Cs_2(BiJ_5) \cdot 5H_2O$ (joonis 17). Analoogilisi kristalle annab $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ ioon. Reaktsiooni segavad $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ja $Pb^{\cdot\cdot}$.

Reaktiivid	Katioonid							
	$Ag^{\cdot}$	$Pb^{\cdot\cdot}$	$Hg_2^{\cdot\cdot}$	$(Hg^{\cdot\cdot})$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Cd^{\cdot\cdot}$	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$
HCl	AgCl valge sade, lahustub NH_4OH-s (tekib $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$)	$PbCl_2$ valge sade, lahustub kuumas vees	Hg_2Cl_2 valge sade, muutub NH_4OH toimel mustaks (metalse Hg eraldumise tõttu)	—	—	—	—
H_2S happelises keskkonnas	Ag_2S must sade	PbS must sade	HgS + Hg must sade	HgS must sade, mis ei lahustu HNO_3-s	CuS must sade	CdS kollane sade	Bi_2S_3 must sade
KOH või NaOH	Ag_2O pruun sade	$Pb(OH)_2$ valge sade, lahustub leelise liias	Hg_2O must sade	HgO kollane sade	$Cu(OH)_2$ sinine sade	$Cd(OH)_2$ valge sade	$Bi(OH)_3$ valge sade
NH_4OH	$[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$ lahuses	$Pb(OH)_2$ valge sade	$[NH_2Hg]NO_3$ + + Hg must sade	$[NH_2Hg]Cl$ valge sade	$[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ sinised ioonid lahuses	$[Cd(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ lahuses	Aluseliste soolade valge sade
$SnCl_2$ või Na_2SnO_2	Ag must sade	—	$Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$ valge, aeglaselt mustaks muutuv sade	$Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$ valge, aeglaselt mustaks muutuv sade	—	—	Metalse Bi must sade
KJ	AgJ kollane sade	PbJ_2 kollane kristalne sade, lahustub kuumas vees ja KJ liias	Hg_2J_2 rohekaskollane sade	HgJ_2 punane sade, lahustub KJ liias	$CuJ + J_2$ kollakaspunane sade	—	BiJ_3 must sade, lahustub kuumas vees ja KJ liias
K_2CrO_4	Ag_2CrO_4 punane sade	$PbCrO_4$ kollane sade, lahustub sööbeleelistes	Hg_2CrO_4 punane sade	$HgCrO_4$ kollane, seismisel punaseks muutuv sade	—	—	—
H_2SO_4	—	$PbSO_4$ valge sade	Hg_2SO_4 valge sade	—	—	—	—

1. **Eelkatsed:** $NH_4^{\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ ja $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ tõestamine (vt. tabel 6, p. 2).

2. **IV rühma esimese alarühma sadestamine.** Võetakse tsentrifuugi segades 25 tilka uuritavat lahust (koos selles suspendeeritud sademe külma veega, millele on lisatud $PbCl_2$ lahustuvuse vähendamiseks klaasi 2 tilka kontsentreeritud HCl (erikaal 1,19) ja lisatakse pidevalt ga, kui sade esineb). Tekkinud sade tsentrifugeeritakse ja pestakse mõni tilk 2*n* HCl.

Sade: AgCl, $PbCl_2$ (osaliselt), $PbSO_4$ (kui esineb sademena uuritavas lahuses), Hg_2Cl_2, BiOCl, II rühma katioonide sulfaadid (kui esinevad esialgses uuritavas lahuses).

Tsentrifugaat: $Pb^{\cdot\cdot}$ (osaliselt), $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, III, II ja I rühma katioonid (HCl).

3. Sademe töötlemine kuuma veega $PbCl_2$ eraldamiseks. Sadet töödeldakse 2—3 ml destilleeritud veega ja kuumutatakse keemiseni. $PbCl_2$ lahustub. Tsentrifugeeritakse kuumalt.

Sade: AgCl, $PbSO_4$, Hg_2Cl_2, BiOCl, II rühma katioonide sulfaadid.

Tsentrifugaat: $PbCl_2$.

4. Sademe töötlemine NH_4OH-ga $Ag^{\cdot}$ eraldamiseks ja $Hg^{\cdot\cdot}$ tõestamiseks. Sademele lisatakse 8—10 tilka 25%-list NH_4OH lahust ja segatakse. AgCl lahustub, moodustades $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$ iooni, Hg_2Cl_2 aga annab musta sademe $[NH_2Hg]Cl + Hg$. Sademe momentaanne mustumine tõestab $Hg_2^{\cdot\cdot}$ esinemist. Lahustumata jäänud sade tsentrifugeeritakse.

5. $Pb^{\cdot\cdot}$ tõestamine. Kuuma lahust analüüsitakse $Pb^{\cdot\cdot}$ esinemisele, kasutades $K_2Cr_2O_7$ või KJ lahust. Kollase $PbCrO_4$ sademe teke, mis lahustub sööbelee-listes, või kuldkollase PbJ_2 kristallide teke tõestab $Pb^{\cdot\cdot}$-iooni esinemist.

Sade: $[NH_2Hg]Cl + Hg$ (must), $PbSO_4$, BiOCl, II rühma katioonide sulfaadid.

Tsentrifugaat: $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

6. Sademe töötlemine NH_4CH_3COO lahusega. Pärast AgCl täielikku eemaldamist sademest pestakse sadet üks kord veega ja töödeldakse kuumutamisel 10—15 tilga 30%-lise NH_4CH_3COO lahusega. Seejuures $PbSO_4$ ja $[NH_2Hg]Cl$ lahustuvad. Tsentrifugeeritakse. Sadet pestakse 1 kord veega.

7. $Ag^{\cdot}$ tõestamine. Osale tsentrifugaadist lisatakse 1 tilk fenoolftaleiini ja tilkhaaval HNO_3 kuni punase värvuse kadumiseni. Valge AgCl sademe (hão) teke viitab $Ag^{\cdot}$ esinemisele. Ammoniakaalse lahuse teisele osale lisatakse 1 tilk KJ lahust. AgJ kahvatukollase sademe teke tõestab $Ag^{\cdot}$ esinemise.

Sade: BiOCl, Hg, Ag ja II rühme katioonide sulfaadid.

Tsentrifugaat: $Pb^{\cdot\cdot}$ ja $Hg^{\cdot\cdot}$.

8. BiOCl lahustamine kuuma 2*n* HCl lahusega. Sadet kuumutatakse mõne minuti vältel 10 tilga 2*n* HCl lahusega aluseliste soolade lahustamise eesmärgil. Tsentrifugeeritakse.

9. $Pb^{\cdot\cdot}$ tõestamine tsentrifugaadis toimub K_2CrO_4 või H_2SO_4 abil.

Sade: Hg, Ag ja II rühma katioonide sulfaadid.

Tsentrifugaat: $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$(HCl).

10. Kontrollreaktsioonid hõbedale

Liidetakse lahusele

11. Lahuse happesuse reguleerimine ja IV rühma katioonide sadestamine väävelvesinikuga. IV rühma katioonide täielikuks sadestamiseks on vajalik 0,3*n* $H^{\cdot}$ kontsentratsioon. Punktide 2 ja 8 juures saadud lahused liidetakse ja neutraliseeritakse algul 25%-lise NH_4OH lahusega, lisades viimast tilkhaaval seni, kuni lahus muutub ühest tilgast NH_4OH lahusest lakmuse suhtes leeliseseks (seejuures tekkivale sademele ei osutata tähelepanu). Seejärel eemaldatakse NH_4OH liig, lisades tilkhaaval 2*n* HCl kuni happelise reaktsioonini. Nõutava happelisuse (0,3*n* HCl) loomiseks lisatakse lahusele veel $^1/_5$ mahust 2*n* HCl.

Lahus katseklaasiga asetatakse peaaegu keevasse vesivanni ja juhitakse 3 minuti vältel läbi lahuse H_2S (tõmbekapis). Seejärel lahjendatakse katseklaasis olevat vedelikku sama suure hulga külma destilleeritud veega ja küllastatakse külmalt H_2S-ga 2 minuti vältel. Tsentrifugeeritakse ja kontrollitakse sadestumise täielikkust värskeltvalmistatud H_2S-veega. Kui sadestumine ei ole täielik, lahjendatakse lahust veel 20 tilga veega ja küllastatakse uuesti H_2S-ga. Pärast täielikku sadestumist tsentrifugeeritakse ja pestakse sadet NH_4Cl sisaldava destilleeritud veega.

Sade: PbS, CuS, CdS, Bi_2S_3.

Tsentrifugaat: III, II ja I rühma katioonid (HCl, H_2S).

12. IV rühma sulfiidide lahustamine kuumas lahjendatud HNO_3-s. Sadet töödeldakse 5 tilga vee ja 10 tilga HNO_3 (erikaal 1,2) lahusega. Lisatakse reaktsiooni kiirendamiseks veidi KNO_2 või $NaNO_2$ ja kuumutatakse vedelikku vesivannil. Lahustumata jäänud väävli sade eemaldatakse tsentrifugeerimise teel ja heidetakse kõrvale.

Tsentrifugaat: $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$(HNO_3).

13. $Pb^{\cdot\cdot}$ sadestamine ja HNO_3 eemaldamine. Lahusele lisatakse tiiglis 5—6 tilka 2*n* H_2SO_4 lahust ja aurustatakse kuni SO_3 valge «suitsu» eraldumiseni. Seejuures eraldub lahusest vaba HNO_3. HNO_3 eemaldamiseta ei ole võimalik sadestada $Pb^{\cdot\cdot}$ iooni $PbSO_4$-na ja tõestada $Cu^{\cdot\cdot}$ ning $Cd^{\cdot\cdot}$ ioone. Kõik nitraadid muutuvad seejuures sulfaatideks.

Jahtunud jääki lahjendatakse 10—12 tilga destilleeritud veega ja tiigli sisu valatakse tsentrifuugiklaasi. Tsentrifugeerimisel eraldatakse $PbSO_4$ sade.

19. Eraldatakse H_2S, keetes lahust tiiglis ja aurustades, kuni jääb umbes 20 tilka lahust. Väljalangenud väävel eemaldatakse tsentrifugeerimisel ja heidetakse kõrvale. Tsentrifugaati uuri-

ja elavhõbedale. $BaSO_4$ ja $SrSO_4$ tõestamine. Sade võib sisaldada metalset hõbedat ja elavhõbedat (kui esines $Hg_2^{\cdot\cdot}$).

Sadet kuumutatakse 1 tilga HNO_3 (erikaal 1,2) ja 3 tilga HCl (erikaal 1,19) seguga. Elavhõbe lahustub ($HgCl_2$), hõbe aga muutub AgCl-ks. Tsentrifugeeritakse ja tsentrifugaadile lisatakse mõni tilk $SnCl_2$. Valge, halliks muutuv sade ($Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$) tõestab Hg esinemise.

Happes lahustamata jäänud sadet (AgCl, $BaSO_4$, $SrSO_4$) pestakse ja töödeldakse mõne tilga NH_4OH lahusega. Tsentrifugeeritakse ja tsentrifugaadis tõestatakse $Ag^{\cdot}$ nagu kirjeldatud punktis 7.

Sadet ($BaSO_4$ ja $SrSO_4$) analüüsitakse, nagu kirjeldatud tabelis 4, p. 3.

Kui uuritavas lahuses ei esinenud $Hg_2^{\cdot\cdot}$, siis sademes võib esineda ainult $BaSO_4$ ja $SrSO_4$ ning teda tuleb otsekohe uurida, nagu kirjeldatud tabelis 4, p. 3.

ga, mis saadi esimese alarühma sadestamisel soolhappega (p. 2).

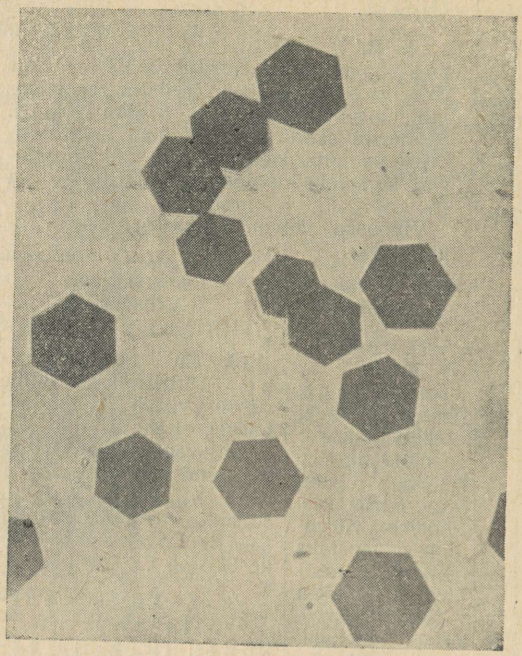
$Ag^{\cdot}$ esinemise korral tuleb ta korduva NH_4OH lisamise ja tsentrifugeerimise teel sademest täielikult eemaldada (p. 4).

takse tabeli 6 järgi (alates punktist 3.

Sade: $PbSO_4$	Tsentrifugaat: $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ (H_2SO_4).
Kontrolliks lahustatakse sade 30%-lises NH_4CH_3COO lahuses ja tõestatakse $Pb^{\cdot\cdot}$-ioon K_2CrO_4 lahusega.	14. $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ eraldamine ja $Cu^{\cdot\cdot}$ tõestamine. Tsentrifugaadile lisatakse 25%-list NH_4OH-d kuni leelisese reaktsioonini ning seejärel veel 2—3 tilka NH_4OH. Seejuures sadestub $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ ioon valge aluselise soolana, kuna $Cu^{\cdot\cdot}$ ja $Cd^{\cdot\cdot}$ muutuvad kompleks-ioonideks $[Cd(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ ja $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ (sinine). Viimased jäävad lahusesse. Tsentrifugeeritakse.

Sade: Bi aluselised soolad.	Tsentrifugaat: $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$. $[Cd(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$; ($NH_4OH$).
15. $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ tõestamine. Pestud sadet töödeldakse mõne tilga Na_2SnO_2 lahusega. Segatakse. Sademe värvumine mustaks metalse Bi eraldumise tõttu tõestab $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ iooni esinemist. Sadet võib lahustada ja kuumutada seda 2*n* HCl-ga ja ühe tilga saadud lahusega teostada mikrokristalloskoopiline reaktsioon $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ ioonile (§ 33, p. 6).	16. $Cu^{\cdot\cdot}$ tõestamine. Tsentrifugaadi sinine värvus viitab $Cu^{\cdot\cdot}$ esinemisele. Lahuse tilk hapustatakse CH_3COOH-ga ja toimitakse temasse 1 tilga $K_4[Fe(CN)_6]$ lahusega. Punakaspruuni $Cu_2[Fe(CN)_6]$ sademe teke tõestab $Cu^{\cdot\cdot}$ esinemise.
	17. Lahuse neutraliseerimine konts. HCl-ga ja sadestamine H_2S-ga. Lahus neutraliseeritakse konts. HCl-ga (erikaal 1,19), kuni lakmuspaber muutub punaseks. Nüüd lisatakse iga 10 tilga lahuse kohta veel 2 tilka sama HCl lahust. Saadud tugevahappelist lahust kuumutatakse ja $Cu^{\cdot\cdot}$ ioon sadestatakse H_2S-ga. Pärast täielikku sadestamist tsentrifugeeritakse lahust ja CuS sade heidetakse kõrvale.

Sade: CuS.	Tsentrifugaat: $Cd^{\cdot\cdot}$ (HCl).
Ei analüüsita.	18. Cd tõestamine. Lahust lahjendatakse veega, lisatakse $NaCH_3COO$ ja juhitakse läbi H_2S. Kollase CdS sademe teke tõestab $Cd^{\cdot\cdot}$ esinemise.



Joonis 17. $Cs_2(BiJ_5) \cdot 2{,}5H_2O$ kristallid.
300-kordne suurendus.

§ 34. IV—I rühma katioonide segu analüüs

Tähtsamate reaktiivide toime IV rühma katioonidesse on esitatud tabelis 7.

IV—I rühma katioonide segu analüüsi käik selgub skeemist, mis on antud tabelis 8

VI. KATIOONIDE V RÜHM

§ 35. Rühma üldiseloomustus

Katioonide V analüütilisse rühma kuuluvad arseeni-, antimoni ja tina ioonid. Nende metallide sulfiidid, nii nagu IV rühma katioonide sulfiididki, ei lahustu vees ega lahjendatud hapetes, nad lahustuvad kergesti leelismetallide sulfiidides ja ammooniumsulfiidis ning polüsulfiidides. Enamik IV rühma sulfiide on aga neis lahustumatud.

IV ja V rühma katioonid sadestuvad koos H_2S toimel soolhappelises keskkonnas ($pH \approx 0{,}5$). Saadud sulfiidide sadet töödeldakse leelismetalli sulfiidiga (K_2S või Na_2S) või ammooniumpolüsulfiidiga $(NH_4)_2S_x$*, eraldades sel teel V rühma katioonid IV rühma katioonidest. Seejuures lähevad V rühma sulfiidid tiosooladena lahusesse, näiteks:

$$SnS_2 + Na_2S = Na_2SnS_3 \text{ (naatriumtiostannaat)}$$

ehk

$$SnS_2 + S'' = SnS_3'',$$

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_3 \text{ (ammooniumtioarseniit)}$$

ehk

$$As_2S_3 + S'' = 2AsS_3'''.$$

Seega on V rühma katioonide sulfiidid selgelt happelise iseloomuga.

Tiosoolad ehk sulfosoolad on vastavate tiohapete sooladeks. Igale tiosoolale vastab kindel tiohape, mis aga ebapüsivuse tõttu vabal kujul ei esine, vaid laguneb väävelvesinikuks ja vastavaks sulfiidiks. Näiteks tiosoolale

---

* Polüsulfiidid on soolad, mis vastavad mingisugustele polüväävelvesinikele — H_2S_2, H_2S_3 jne. Laboratoorses praktikas kasutatav reaktiiv on mitmete polüsulfiidide segu alates $(NH_4)_2S_2$ kuni $(NH_4)_2S_9$. Teda saadakse väävli lahustamise teel ammooniumsulfiidis $(NH_4)_2S$ ja ta sisaldab alati viimase liiga.

Na_3AsS_3 vastab tiohape H_3AsS_3. Tiohapped eralduvad tiosooladest tugeva happe toimel, näiteks:

$$(NH_4)_3AsS_3 + 3HCl = H_3AsS_3 + 3NH_4Cl.$$

Eralduv tiohape laguneb otsekohe:

$$2H_3AsS_3 = As_2S_3\downarrow + 3H_2S.$$

Tiohappeid võib vaadelda vastavate hapnikuliste hapetena, milles hapnik on asendatud väävliga.

Tina ja antimoni sulfiidid lahustuvad kontsentreeritud soolhappe ja Na_2S, K_2S, $(NH_4)_2S$ ning $(NH_4)_2S_x$ lahustes *.

Arseeni sulfiidid, milledel on tugevamini väljendunud happeline iseloom, lahustuvad peale leelismetallide ja ammooniumsulfiidide ning polüsulfiidide ka veel ammooniumkarbonaadis ja sööbeleelistes, kuid ei lahustu kontsentreeritud soolhappes. Arseeni sulfiidide erinevat lahustuvust kasutatakse V rühma katioonide analüüsi käigus arseeni eraldamiseks antimonist ja tinast. Tinal avaldub happeline iseloom ainult kõrgeima valentsiga ühendites (SnS_2). Kahevalentse tina sulfiid SnS on aluseline ja ei moodusta seetõttu Na_2S ja $(NH_4)_2S$ lahustega tiosoolasid.

Seetõttu on vaja V rühma eraldamisel IV rühmast $Sn^{\cdot\cdot}$ ioon hapendada $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ iooniks.

V rühma rühmareaktiiviks loetakse reaktiivi, mis võimaldab V rühma katioone viia tiosooladena lahusesse. Selleks kasutatakse analüütilises praktikas sageli ammooniumpolüsulfiidi $(NH_4)_2S_x$. Viimasel on see eelis, et ta hapendab kõigepealt SnS SnS_2-ks, mis lahustub, moodustades tiosoola. Ammooniumpolüsulfiidi kasutamisel on ka rida puudusi, millest olulisemaks on CuS osaline lahustumine ja sademe saastumine $(NH_4)_2S_x$ lagunemisel eralduva väävliga. Seetõttu on otstarbekas V rühma rühmareaktiivina kasutada naatriumsulfiidi Na_2S, millele hüdrolüüsi alandamiseks on lisatud NaOH. Na_2S kui tugeva leelise ja nõrga happe sool on võrreldes ammooniumpolüsulfiidiga märksa vähem hüdrolüüsunud (eriti NaOH juuresolekul). Seetõttu sisaldab Na_2S lahus palju suuremal määral S''

* Kahevalentse tina sulfiid ei lahustu leelismetallide ja ammooniumi sulfiidides; ta lahustub ainult nende polüsulfiidides, kusjuures tina hapendub polüsulfiidi toimel neljavalentseks.

ioone kui $(NH_4)_2S$ või $(NH_4)_2S_x$. See põhjustab HgS lahustumise tiosoolana koos V rühma katioonide sulfiididega:

$$HgS + Na_2S = Na_2HgS_2$$

ehk

$$HgS + S'' = HgS_2''.$$

Na_2S kasutamisel rühmareaktiivina satub seega $Hg^{\cdot\cdot}$ ioon V rühma katioonide hulka, kus teda ka analüüsil määratakse.

§ 36. Rühmareaktiivi toime

1. Arseen. a) Kolmevalentne arseen sadestub soolhappelisest lahusest H_2S toimel As_2S_3 kollase sademena:

$$2Na_3AsO_3 + 6HCl + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 6NaCl + 6H_2O$$

$$2AsO_3'' + 12H^{\cdot} \rightleftarrows 2As^{\cdot\cdot\cdot} + 6H_2O$$

$$2As^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2S = As_2S_3 + 6H^{\cdot}$$

$$2AsO_3''' + 6H^{\cdot} + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 6H_2O$$

As_2S_3 lahustub kergesti sööbeleelistes, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$ ja $(NH_4)_2S_x$ lahustes ning kontsentreeritud HNO_3-s ja kuningvees, kuid ei lahustu kontsentreeritud soolhappes (erinevus tina ja antimoni sulfiididest).

Na_3AsO_3 lahuse 3—5 tilgale lisatakse umbes samapalju 2*n* HCl, kuumutatakse keemiseni ja juhitakse sellest läbi H_2S. Eraldub kollane As_2S_3 sade.

Selge lahus eemaldatakse ja sade jagatakse 3 osaks. Ühele sademeosale lisatakse $(NH_4)_2CO_3$, segatakse ja kuumutatakse. Sade lahustub. Saadud lahusele lisatakse HCl happelise reaktsioonini. Eraldub taas As_2S_3 kollane sade.

Teine osa sademest lahustatakse kuumutamisel $(NH_4)_2S_x$ lahuses ja toimitakse saadud lahusesse soolhappega. Eraldub As_2S_5 sade.

As_2S_3 lahustamisel $(NH_4)_2CO_3$ ja $(NH_4)_2S_x$ lahustes kulgevad järgmised reaktsioonid:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsS_3 + 3CO_2 + \\ + (NH_4)_3AsO_3,$$

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S_x = 2(NH_4)_3AsS_4 + xS.$$

Mõlemal juhul tekivad lahustuvad tiosoolad.

Happe toimel tiosooladesse eralduvad sulfiidid:

Na_3AsS_3 vastab tiohape H_3AsS_3. Tiohapped eralduvad tiosooladest tugeva happe toimel, näiteks:

$$(NH_4)_3AsS_3 + 3HCl = H_3AsS_3 + 3NH_4Cl.$$

Eralduv tiohape laguneb otsekohe:

$$2H_3AsS_3 = As_2S_3\downarrow + 3H_2S.$$

Tiohappeid võib vaadelda vastavate hapnikuliste hapetena, milles hapnik on asendatud väävliga.

Tina ja antimoni sulfiidid lahustuvad kontsentreeritud soolhappe ja Na_2S, K_2S, $(NH_4)_2S$ ning $(NH_4)_2S_x$ lahustes *.

Arseeni sulfiidid, milledel on tugevamini väljendunud happeline iseloom, lahustuvad peale leelismetallide ja ammooniumsulfiidide ning polüsulfiidide ka veel ammooniumkarbonaadis ja sööbeleelistes, kuid ei lahustu kontsentreeritud soolhappes. Arseeni sulfiidide erinevat lahustuvust kasutatakse V rühma katioonide analüüsi käigus arseeni eraldamiseks antimonist ja tinast. Tinal avaldub happeline iseloom ainult kõrgeima valentsiga ühendites (SnS_2). Kahevalentse tina sulfiid SnS on aluseline ja ei moodusta seetõttu Na_2S ja $(NH_4)_2S$ lahustega tiosoolasid.

Seetõttu on vaja V rühma eraldamisel IV rühmast $Sn^{\cdot\cdot}$ ioon hapendada $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ iooniks.

V rühma rühmareaktiiviks loetakse reaktiivi, mis võimaldab V rühma katioone viia tiosooladena lahusesse. Selleks kasutatakse analüütilises praktikas sageli ammooniumpolüsulfiidi $(NH_4)_2S_x$. Viimasel on see eelis, et ta hapendab kõigepealt SnS SnS_2-ks, mis lahustub, moodustades tiosoola. Ammooniumpolüsulfiidi kasutamisel on ka rida puudusi, millest olulisemaks on CuS osaline lahustumine ja sademe saastumine $(NH_4)_2S_x$ lagunemisel eralduva väävliga. Seetõttu on otstarbekas V rühma rühmareaktiivina kasutada naatriumsulfiidi Na_2S, millele hüdrolüüsi alandamiseks on lisatud NaOH. Na_2S kui tugeva leelise ja nõrga happe sool on võrreldes ammooniumpolüsulfiidiga märksa vähem hüdrolüüsunud (eriti NaOH juuresolekul). Seetõttu sisaldab Na_2S lahus palju suuremal määral S''

* Kahevalentse tina sulfiid ei lahustu leelismetallide ja ammooniumi sulfiidides; ta lahustub ainult nende polüsulfiidides, kusjuures tina hapendub polüsulfiidi toimel neljavalentseks.

ioone kui $(NH_4)_2S$ või $(NH_4)_2S_x$. See põhjustab HgS lahustumise tiosoolana koos V rühma katioonide sulfiididega:

$$HgS + Na_2S = Na_2HgS_2$$

ehk

$$HgS + S'' = HgS_2''.$$

Na_2S kasutamisel rühmareaktiivina satub seega $Hg^{\cdot\cdot}$ ioon V rühma katioonide hulka, kus teda ka analüüsil määratakse.

§ 36. Rühmareaktiivi toime

1. Arseen. a) Kolmevalentne arseen sadestub soolhappelisest lahusest H_2S toimel As_2S_3 kollase sademena:

$$2Na_3AsO_3 + 6HCl + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 6NaCl + 6H_2O$$
$$2AsO_3'' + 12H^{\cdot} \rightleftarrows 2As^{\cdot\cdot\cdot} + 6H_2O$$
$$2As^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2S = As_2S_3 + 6H^{\cdot}$$
$$2AsO_3''' + 6H^{\cdot} + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 6H_2O$$

As_2S_3 lahustub kergesti sööbeleelistes, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$ ja $(NH_4)_2S_x$ lahustes ning kontsentreeritud HNO_3-s ja kuningvees, kuid ei lahustu kontsentreeritud soolhappes (erinevus tina ja antimoni sulfiididest).

Na_3AsO_3 lahuse 3—5 tilgale lisatakse umbes samapalju 2*n* HCl, kuumutatakse keemiseni ja juhitakse sellest läbi H_2S. Eraldub kollane As_2S_3 sade.

Selge lahus eemaldatakse ja sade jagatakse 3 osaks. Ühele sademeosale lisatakse $(NH_4)_2CO_3$, segatakse ja kuumutatakse. Sade lahustub. Saadud lahusele lisatakse HCl happelise reaktsioonini. Eraldub taas As_2S_3 kollane sade.

Teine osa sademest lahustatakse kuumutamisel $(NH_4)_2S_x$ lahuses ja toimitakse saadud lahusesse soolhappega. Eraldub As_2S_5 sade.

As_2S_3 lahustamisel $(NH_4)_2CO_3$ ja $(NH_4)_2S_x$ lahustes kulgevad järgmised reaktsioonid:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsS_3 + 3CO_2 + (NH_4)_3AsO_3,$$
$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S_x = 2(NH_4)_3AsS_4 + xS.$$

Mõlemal juhul tekivad lahustuvad tiosoolad.

Happe toimel tiosooladesse eralduvad sulfiidid:

$$(NH_4)_3AsS_4 + 3HCl = H_3AsS_4 + 3NH_4Cl,$$
$$2H_3AsS_4 = As_2S_5\downarrow + 3H_2S,$$
$$(NH_4)_3AsS_3 + 3HCl = H_3AsS_3 + 3NH_4Cl,$$
$$2H_3AsS_3 = 3H_2S + As_2S_3\downarrow.$$

As_2S_3 lahustamisel kontsentreeritud lämmastikhappes tekib arseenhape ja väävelhape ning eraldub NO:

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO\uparrow$$

ehk

$$3As_2S_3 + 10H^{\cdot} + 28NO_3' + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9SO_4'' + 28NO\uparrow.$$

As_2S_3 muutub niisama kergesti AsO_4''' iooniks kuumutamisel leelise [või $(NH_4)_2CO_3$] ja H_2O_2 seguga:

$$As_2S_3 + 14H_2O_2 + 6(NH_4)_2CO_3 = 2(NH_4)_3AsO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 14H_2O + 6CO_2\uparrow.$$

b) Viievalentne arseen sadestub H_2S toimel kontsentreeritud HCl juuresolekul kuumast lahusest sulfiidide seguna — As_2S_5 ja As_2S_3:

$$2Na_3AsO_4 + 5H_2S + 6HCl = As_2S_5 + 6NaCl + 8H_2O,$$
$$2AsO_4''' + 5H_2S + 6H^{\cdot} = As_2S_5 + 8H_2O.$$

Viievalentse arseeni sulfiid As_2S_5, nii nagu kolmevalentse arseeni sulfiid As_2S_3, lahustub sööbeleelistes ja leelismetallide karbonaatides, ammooniumsulfiidis ja -polüsulfiidis, kontsentreeritud lämmastikhappes, kuningvees. As_2S_5 ei lahustu kontsentreeritud soolhappes.

As_2S_5 lahustumine ammooniumpolüsulfiidis:

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S_x = 2(NH_4)_3AsS_4 + xS.$$

As_2S_5 lahustumine ammooniumkarbonaadis:

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsS_4 + (NH_4)_3AsO_3S + 3CO_2.$$

Tekib oksütiosool $(NH_4)_2AsO_3S$, kus tiosoolas on üks hapniku aatom asendatud väävliga.

As_2S_5 lahustumine kontsentreeritud lämmastikhappes:

$$3As_2S_5 + 40HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 40NO + 15H_2SO_4.$$

Leelised annavad As_2S_5-ga samuti oksütiosoolasid:

$$As_2S_5 + 6NaOH = Na_3AsS_4 + Na_3AsO_3S + 3H_2O.$$

2. Antimon. $SbCl_3$ ja $SbCl_5$ soolhappelised lahused sisaldavad peamiselt kompleksanioone $[SbCl_6]'''$ ja $[SbCl_6]'$. Väävelvesinik sadestab neist oranžpunased antimonsulfiidid Sb_2S_3 ja Sb_2S_5:

$$2[SbCl_6]''' + 3H_2S = Sb_2S_3\downarrow + 6H^{\cdot} + 12Cl',$$
$$2[SbCl_6]' + 5H_2S = Sb_2S_5\downarrow + 10H^{\cdot} + 12Cl'.$$

Antimonsulfiidid lahustuvad ammooniumpolüsulfiidis, Na_2S lahuses, sööbeleelistes ja kontsentreeritud soolhappes, kuid ei lahustu $(NH_4)_2CO_3$ lahuses (erinevus As-st):

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S_x = 2(NH_4)_3SbS_4 + xS,$$
$$Sb_2S_5 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_4,$$
$$Sb_2S_5 + 6NaOH = Na_3SbS_4 + Na_3SbO_3S + 3H_2O.$$

Antimoni tiosoolad lagunevad hapete toimel, kusjuures sadestub Sb_2S_5 oranž sade:

$$(NH_4)_3SbS_4 + 3HCl = H_3SbS_4 + 3NH_4Cl,$$
$$2H_3SbS_4 = Sb_2S_5 + 3H_2S.$$

3—5 tilka antimonsoola lahust hapustatakse soolhappega ja juhitakse lahusesse H_2S. Eraldub oranž sade. Selge lahus heidetakse kõrvale. Osa sadet viiakse katseklaasi ja lisatakse HCl (1 : 1) ning kuumutatakse keemiseni. Sade lahustub. Teisele sademeosale lisatakse 5—7 tilka Na_2S lahust, kuumutatakse, tsentrifugeeritakse ja selgele lahusele lisatakse HCl kuni happelise reaktsioonini. Eraldub oranž sade.

Kolmandale lahuseosale lisatakse NaOH lahust. Ka siin lahustub sade:

$$Sb_2S_5 + 6NaOH = Na_3SbS_4 + Na_3SbO_3S + 3H_2O.$$

Happe toimel eraldub Sb_2S_5.

Erinevalt arseeni sulfiididest lahustuvad antimoni sulfiidid kuumas kontsentreeritud soolhappes. Seejuures $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ taandub $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$-ks.

$$Sb_2S_5 + 12HCl = 2H_3[SbCl_6] + 3H_2S\uparrow + 2S\downarrow.$$

3. Tina. Väävelvesinik sadestab soolhappelisest keskkonnast $Sn^{\cdot\cdot}$ ioonid pruuni sademena (SnS), $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ioonid aga kollase sademena (SnS_2):

$$Sn^{\cdot\cdot} + S'' = SnS\downarrow,$$
$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2S'' = SnS_2\downarrow.$$

Tekkinud SnS ja SnS_2 lahustuvad kontsentreeritud soolhappes ja $(NH_4)_2S_x$ lahuses:

$$SnS_2 + 6HCl = H_2[SnCl_6] + 2H_2S\uparrow,$$
$$SnS + (NH_4)_2S_x = (NH_4)_2SnS_3 + xS,$$
$$SnS_2 + (NH_4)_2S_x = (NH_4)_2SnS_3 + xS.$$

Soolhappe toimel eraldub tiosoola lahusest SnS_2 sade:

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = H_2SnS_3 + 2NH_4Cl,$$
$$H_2SnS_3 = H_2S + SnS_2\downarrow.$$

3—5 tilgale $SnCl_2$ või $SnCl_4$ lahusele lisatakse umbes samapalju 2*n* HCl ja juhitakse lahusesse H_2S. Eraldub SnS või SnS_2 sade. Osa sademest lahustatakse kuumutamisel soolhappes (1 : 1). Teine osa sademest kuumutatakse mõni minut $(NH_4)_2S_x$ lahusega ja tsentrifugeeritakse. Filtraadile lisatakse HCl kuni happelise reaktsioonini. Tekib SnS_2 kollane sade.

4. Elavhõbe. $Hg^{\cdot\cdot}$ ioon moodustab H_2S-ga musta sademe — HgS, mis ei lahustu HNO_3-s (erinevus kõigist teistest IV ja V rühma katioonide sulfiididest). Seda HgS omadust kasutatakse sageli HgS eraldamiseks IV rühma sulfiididest.

HgS lahustub kuningvees. Ammooniumsulfiidis ja -polüsulfiidis HgS ei lahustu. Küll aga lahustub ta Na_2S lahuses:

$$HgS + Na_2S = Na_2HgS_2.$$

Analoogiliselt V rühma katioonide tiosooladele laguneb elavhõbeda tiosool hapete toimel, eraldades HgS sademe:

$$Na_2HgS_2 + 2HCl = HgS\downarrow + 2NaCl + H_2S\uparrow$$

ehk

$$HgS_2'' + 2H^{\cdot} = HgS\downarrow + H_2S\uparrow.$$

Kasutades Na_2S lahust V rühma katioonide eraldamiseks IV rühma katioonidest, satub $Hg^{\cdot\cdot}$ ioon V rühma koosseisu, kus teda ka tõestatakse.

§ 37. Arseeni ioonide reaktsioone

Kolmevalentne arseen esineb vesilahuses peamiselt AsO_3''' või AsO_2' aniioonina (happelises lahuses ka veel $As^{\cdot\cdot\cdot}$ katioonina).

Viievalentne arseen moodustab AsO_4''' (või $HAsO_4''$) aniioonid.

Kõik arseeni ühendid on mürgised.

A. Kolmevalentse arseeni ($As^{\cdot\cdot\cdot}$, AsO_3''') reaktsioone

$As^{\cdot\cdot\cdot}$ ja AsO_3''' ioonid on värvusetud.

1. Hõbenitraat $AgNO_3$ moodustab AsO_3''' ioonidega kollase sademe — Ag_3AsO_3, mis lahustub lämmastikhappes ja ammooniumhüdroksüüdis:

$$AsO_3''' + 3Ag^{\cdot} \rightleftarrows Ag_3AsO_3\downarrow.$$

2. Kaaliumbikromaat $K_2Cr_2O_7$. Võetakse katseklaasi 1 ml 0,1*n* $K_2Cr_2O_7$ (või K_2CrO_4) lahust, lisatakse mõni tilk uuritavat lahust ja 1—2 tilka kontsentreeritud sool- või väävelhapet. Arseniit-iooni manulusel muutub lahus roheliseks. Piirlahjendus 1 : 10 000. Reaktsioon põhineb kroomi taandumisel kolmevalentseks. Segavad nitritid, sulfitid, ferrotsüaniidid ja orgaaniliste hapete aniioonid. Osaliselt segavad ka veel kahevalentne raud ja tina.

B. Viievalentse arseeni (AsO_4''', $HAsO_4''$) reaktsioone

AsO_4''' ja $HAsO_4''$ ioonid on värvusetud.

1. Hõbenitraat $AgNO_3$ sadestab AsO_4''' ioone sisaldavast lahusest pruuni hõbearsenaadi Ag_3AsO_4 sademe:

$$3Ag^{\cdot} + AsO_4''' = Ag_3AsO_4\downarrow.$$

Ag_3AsO_4 lahustub lämmastikhappes ja ammooniumhüdroksüüdis.

2. Magnesiaalsegu $MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$ moodustab arsenaatidega valge kristalse sademe:

$$MgCl_2 + NH_4OH + Na_2HAsO_4 = MgNH_4AsO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

ehk

$$Mg^{\cdot\cdot} + NH_4OH + HAsO_4'' = MgNH_4AsO_4\downarrow + H_2O.$$

2—3 tilka arsenaadi lahust segatakse võrdse hulga magnesiaalseguga ($MgCl_2$, NH_4Cl ja NH_4OH segu) ja lastakse lahusel seista, kuni ilmub valge kristalne sade.

3. Ammooniummolübdaat $(NH_4)_2MoO_4$ annab kuuma arsenaadi lahusega kollase $(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O$ sademe:

$$(NH_4)_3AsO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 24HNO_3 = (NH_4)_3AsO_4 \cdot 12MoO_3\downarrow + 24NH_4NO_3 + 12H_2O.$$

Sade lahustub kergesti arsenaadi liias, mille tõttu reaktiivi tuleb lisada suures ülihulgas.

1—2 tilgale arsenaadi lahusele lisatakse 5—10 tilka ammooniummolübdaadi lahust kontsentreeritud lämmastikhappes ja reaktsiooni tundlikkuse tõstmiseks tahket NH_4NO_3. Lahuse mõneminutilisel hoidmisel keeval vesivannil tekib kollane sade või kollane värvus. Sade lahustub kergesti sööbeleelistes ja ammooniumhüdroksüüdis, olles lämmastikhappes lahustumatu.

PO_4''' ioon annab analoogilise sademe $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, ainult selle vahega, et viimane tekib juba külmalt.

4. AsH_3 saamine. Katseklaasi asetatakse tükike tsinki ja lisatakse 5 tilka väävelhapet (1 : 4). Nüüd viiakse samasse katseklaasi mõni tilk uuritavat lahust. Katseklaasi ülemisse ossa asetatakse H_2S jälgede sidumiseks $Pb(CH_3COO)_2$ lahusega niisutatud vatitampoon. Katseklaas kaetakse kontsentreeritud $AgNO_3$ lahuses niisutatud filterpaberiga. Arseeni manulusel tekib sellele tume laik.

AsH_3 moodustumine toimub järgmise skeemi järgi:

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3\uparrow + 6ZnSO_4 + 3H_2O,$$

$$AsH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3As \cdot 3AgNO_3 + 3HNO_3,$$

$$Ag_3As \cdot 3AgNO_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 6Ag\downarrow + 3HNO_3.$$

Antimonvesinik annab samuti tumeda laigu, mis kaob 80%-lise alkoholiga niisutamisel. Arseeni laik seejuures aga ei kao.

AsH_3 tõestamist segavad raua, koobalti, nikli, vase, hõbeda ja elavhõbeda soolad, mis moodustavad vastavate metallide arseniidid, näiteks:

$$2AsH_3 + 3Cu^{\cdot\cdot} = Cu_3As_2\downarrow + 6H^{\cdot}.$$

Kui arseeni taandamist teostada leeliseses keskkonnas, siis antimoni ühendid ei sega arseeni tõestamist, sest tsink taandab leeliseses keskkonnas ainult arseeni. Reaktsiooni

läbiviimiseks puistatakse katseklaasi veidi tsingi või alumiiniumi pulbrit, lisatakse 20—25%-list NaOH lahust ja 2—3 tilka uuritavat lahust ning AsH_3 eraldumine tehakse kindlaks, nagu kirjeldati eespool.

5. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon toimub magnesiaalseguga. Selleks võetakse tilk uuritavat lahust alusklaasile ja selle kõrvale tilk magnesiaalsegu. Mõlemad tilgad ühendatakse terava klaaspulga abil ja vaadeldakse tekkinud kristalle mikroskoobis. Neil on samasugune vorm nagu $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristallidel (vt. joonis 11). Reaktsioon võimaldab tõestada 0,05 γ As. Piirlahjendus 1 : 20 000. Kui AsO_3''' iooni kontsentratsioon on suurem kui 0,5—1%, siis võib ta anda samasuguseid kristalle.

§ 38. Antimoni ioonide reaktsioone

Antimoni soolade lahused on värvusetud.

A. Kolmevalentse antimoni ($Sb^{\cdot\cdot\cdot}$) reaktsioone

1. Hüdrolüüs. Kolmevalentse antimoni soolhappelise lahuse lahjendamisel veega eraldub valge antimonüülkloriidi SbOCl sade:

$$[SbCl_6]''' + H_2O \rightleftarrows SbOCl\downarrow + 2H^{\cdot} + 5Cl'.$$

Analoogilise reaktsiooni annab vismut, moodustades vismutüülkloriidi. Antimonüülkloriid lahustub sool- ja viinhappe liias (vismutüülkloriid neis tingimustes ei lahustu):

$$SbOCl + H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows (SbO)HC_4H_4O_6 + HCl.$$

2. Naatriumtiosulfaat $Na_2S_2O_3$ moodustab kolmevalentse antimoni sooladega kuumutamisel oranži sademe — Sb_2S_3.

3. $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ taandamine metalseks antimoniks. Uuritava lahuse tilk asetatakse tinapaberilehele ja lastakse mõni minut seista. Metalse antimoni eraldumisest tekib must laik:

$$2[SbCl_6]''' + 3Sn = 2Sb\downarrow + 3Sn^{\cdot\cdot} + 12Cl'.$$

Erinevalt arseenist ei kao tekkinud antimoni laik töötle-

misel värskelt valmistatud NaOBr lahusega *. Eelnevalt NaOBr lahusega töötlemisele tuleb uuritav happeline lahus tinapaberilt kõrvaldada, paberit veega pestes, sest happe juuresolekul võib antimoni laik kaduda.

Tina asemel võib kasutada ka veel metalset Zn, Mg, Al ja Fe.

B. Viievalentse antimoni ($Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$) reaktsioone

1. Hüdrolüüs. Viievalentse antimoni soola lahuse lahjendamisel veega tekib SbO_2Cl valge sade:

$$[SbCl_6]' + 2H_2O = SbO_2Cl\downarrow + 5Cl' + 4H^{\cdot}.$$

Soolhappega kuumutamisel sade lahustub.

2. Metalsed Sn, Zn, Mg, Al ja Fe toimivad viievalentse antimoni sooladesse analoogiliselt kolmevalentsele antimonile.

§ 39. Tina ioonide reaktsioone

Tina soolade lahused on värvusetud.

A. Kahevalentse tina ($Sn^{\cdot\cdot}$) reaktsioone

1. Kahevalentse tina hapendumine. $Sn^{\cdot\cdot}$ ioon on tugevaks taandajaks. Sublimaat taandub $Sn^{\cdot\cdot}$ ioonide toimel kalomeliks ja seejärel metalseks elavhõbedaks:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4,$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg\downarrow + SnCl_4.$$

2—3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 tilk $HgCl_2$ lahust. Eraldub valge Hg_2Cl_2 sade, mis muutub metalse Hg eraldumise tõttu mustaks.

Kahevalentse tina hapendamist neljavalentseks võib teostada ka veel teisiti. Näiteks ühele tilgale kolmevalentse raua soola lahusele lisatakse 1 tilk 2*n* HCl lahust ja üks tilk $K_3[Fe(CN)_6]$ lahust. Saadud segule lisatakse tilk uuri-

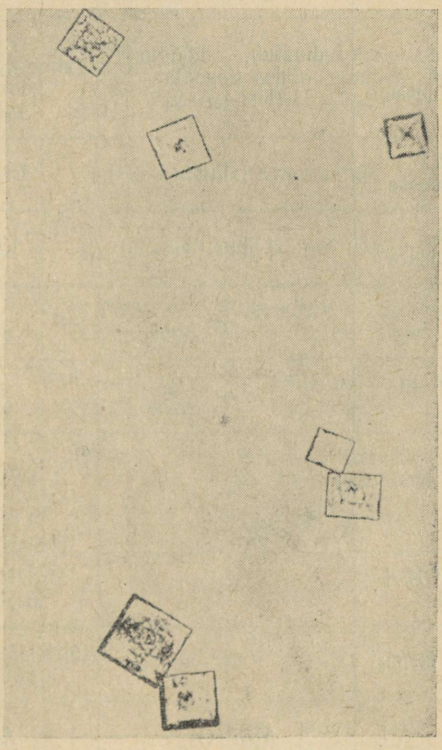
* Lahuse valmistamiseks lisatakse 2—3 tilgale küllastatud broomveele tilkhaaval 2*n* NaOH lahust kuni lahuse valastumiseni: $2NaOH + Br_2 = NaOBr + NaBr + H_2O$.

tavat $Sn^{\cdot\cdot}$ ioone sisaldavat lahust. Tekib otsekohe tumesinine sade (Turnbulli sinine):

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot},$$
$$3Fe^{\cdot\cdot} + 2[Fe(CN)_6]''' = Fe_3[Fe(CN)_6]_2.$$

B. Neljavalentse tina ($Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$) reaktsioone

1. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Viiakse alusklaasile tilk soolhappelist $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ioone sisaldavat lahust ja lisatakse üks tilk $2n$ NH_4OH lahust. Häo tekke korral lisatakse 1 tilk $2n$ HCl lahust. Alusklaasi kuumutatakse nõrgalt seni, kuni tekib tilga perifeerias sa-



Joonis 18. $(NH_4)_2[SnCl_6]$ kristallid.
60-kordne suurendus.

Tabel 9

tähtsamaid reaktsioone*

Reaktiivid	Ioonid					
	AsO_3'''	AsO_4'''	$[SbCl_6]'''$	$[SbCl_6]'$	Sn''	$[SnCl_6]''$
H_2S soolhappelises keskkonnas	As_2S_3 kollane sade	$As_2S_3 (As_2S_5)$ kollane sade	Sb_2S_3 oranž sade	Sb_2S_5 oranž sade	SnS pruun sade	SnS_2 kollane sade
Na_2S toime sulfiididesse	Lahustub, moodustades tiosoola Na_3AsS_3	Lahustub, moodustades tiosoola Na_3AsS_4	Lahustub, moodustades tiosoola Na_3SbS_3	Lahustub, moodustades tiosoola Na_3SbS_4	Ei lahustu	Lahustub, moodustades tiosoola Na_2SnS_3
$(NH_4)_2S_x$ toime sulfiididesse	Lahustub, moodustades tiosoola $(NH_4)_3AsS_4$	Lahustub, moodustades tiosoola $(NH_4)_3AsS_4$	Lahustub, moodustades tiosoola $(NH_4)_3SbS_4$	Lahustub, moodustades tiosoola $(NH_4)_3SbS_4$	Lahustub, moodustades tiosoola $(NH_4)_2SnS_3$	Lahustub, moodustades tiosoola $(NH_4)_2SnS_3$
Konts. HCl toime sulfiididesse	Ei lahustu	Ei lahustu	Lahustub	Lahustub	Lahustub	Lahustub
$(NH_4)_2CO_3$ toime sulfiididesse	Lahustub	Lahustub	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu
H_2O	—	—	SbOCl valge sade	SbO_2Cl valge sade	Aluseliste soolade valge sade	Aluseliste soolade valge sade
Sööbeleelised ja NH_4OH	—	—	$HSbO_2$ valge sade	$HSbO_3$ valge sade	$Sn(OH)_2$ valge sade	H_4SnO_4 valge sade
$HgCl_2$	—	—	—	—	Valge, seismisel halliks muutuv sade $Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$	—
$MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$	—	$MgNH_4AsO_4$ valge kristalne sade	—	—	—	—
$(NH_4)_2MoO_4 + HNO_3$	—	$(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12MoO_3$ kollane sade	—	—	—	—
$AgNO_3$	Ag_3AsO_3 kollane sade	Ag_3AsO_4 pruun sade	—	—	Ag must sade (keskkond leeliline)	—

* Hg'' katiooni reaktsioonid on toodud koos Hg_2'' katiooni reaktsioonidega tabelis 7.

V—I rühma katioonide segu analüüsi skeem

Tabel 10

1. Eelkatsed. a) Osutatakse tähelepanu lahuse värvusele, mis võimaldab oletada mõnede ioonide ($Cu^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ jt.) esinemist. b) Määratakse lahuse pH: tugevalt happeline reaktsioon osutab $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, elavhõbeda, antimoni ja tina esinemisele, leelisene keskkond võib olla põhjustatud AsO_3''', AsO_4''', SnO_2'', SnO_3'', SbO_4''', AsS_3''', AsS_4''', SbS_3''', SbS_4''' ja SnS_3''' anioonide esinemist. c) Lahuse üksikosades tõestatakse $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ ja $NH_4^{\cdot}$ ioonid tavaliste reaktsioonidega, nagu kirjeldatud tabelis 6, p. 2.

2. IV rühma esimese alarühma katioonide sadestamine. Võetakse tsentrifuugiklaasi 2 tilka kontsentreeritud HCl, millele lisatakse segades 25 tilka uuritavat lahust koos selles suspendeeritud sademega (kui viimane esineb). Mõne minuti pärast sade eraldatakse tsentrifugeerimisel ja pestakse külma veega, millele on lisatud mõni tilk $2n$ HCl.

Sade: AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl, $SrSO_4$, $CaSO_4$ (osaliselt antimoni, tina ja vismuti aluselised soolad).

Analüüsitakse tabeli 8 järgi (punktid 3—10).

Tsentrifugaat: $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ (osaliselt), $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, As, Sb ja Sn ioonid, III, II ja I rühma katioonid (HCl).

3. $Sn^{\cdot\cdot}$ hapendamine $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-ks. Lahusele lisatakse 3—4 tilka 3%-list H_2O_2 lahust ja H_2O_2 liia lõhkumiseks kuumutatakse mõni minut.

4. Lahuse happesuse reguleerimine ja IV ning V rühma sadestamine väävelvesinikuga. Sadestamiseks vajaliku happesuse ($pH \approx 0{,}5$) loomiseks lisatakse lahusele $15n$ NH_4OH kuni nõrgalt leelisese reaktsioonini ($pH \approx 9$), leelise liig kõrvaldatakse $2n$ HCl lahusega, lisades viimast algul nõrgalt happelise reaktsioonini ($pH = 3—5$) ja seejärel veel $^1/_5$ lahuse koguhulgast. Saadud lahusele lisatakse 2 tilka NH_4J lahust (As sadestumise kiirendamiseks) ja juhitakse lahusesse 5—7 min. vältel väävelvesinikku. Katseklaasi hoitakse seejuures 70—80°-ni kuumutatud vees. Seejärel lahjendatakse vedelikku võrdse hulga külma destilleeritud veega ja juhitakse lahusesse uuesti 2—3 min. vältel väävelvesinikku. Lahus tsentrifugeeritakse ja kontrollitakse sadestumise täielikkust värskelt valmistatud H_2S-veega. Kui sadestumine osutub ebatäielikuks, lahjendatakse lahust veel 15—20 tilga veega ja küllastatakse uuesti H_2S-ga. Seda korratakse seni, kuni sadestumine on täielik. Sadet pestakse NH_4Cl sisaldava veega.

Sade: CuS, CdS, PbS, Bi_2S_3, Sb_2S_5, HgS, As_2S_3, SnS_2, (S).

Tsentrifugaat: III, II ja I rühma katioonid.

5. IV ja V rühma eraldamine. Sulfiidide pestud sadet töödeldakse umbes 2—3 min. vältel 10 tilga leelisese Na_2S lahusega ($Na_2S + NaOH$), lahust segatakse pidevalt ja kuumutatakse nõrgalt. Seejuures V rühma sulfiidid lahustuvad, moodustades vastavaid tiosoolasid. IV rühma katioonide sulfiidid jäävad aga sademesse. Lahust lahjendatakse 10 tilga veega ja tsentrifugeeritakse. Sadet töödeldakse Na_2S-ga veel kord. Tsentrifugaadid ühendatakse. Sadet pestakse NH_4Cl sisaldava veega.

Tsentrifugaat vabastatakse H_2S liiast, aurustades teda tiiglis umbes 20 tilgani. Eraldunud väävel eemaldatakse tsentrifugeerimisel ja tsentrifugaati analüüsitakse tabeli 6 järgi (alates punktist 3).

Sade: CuS, CdS, PbS, Bi_2S_3, (S).

Tsentrifugaat: AsS_3''', SbS_4''', SnS_3'', HgS_2'', (Na_2S, NaOH).

Lahustatakse HNO_3-s ja analüüsitakse tabeli 8 järgi (alates punktist 12).

6. Tiosoolade lagundamine. Lahust hapustatakse kontsentreeritud äädikhappega, mida lisatakse tilkhaaval (segades) kuni happelise reaktsioonini (pH ≈ 5). Tuleb hoiduda CH_3COOH suurest liiast. Seejuures lagunevad tiosoolad ning sadestuvad neile vastavad sulfiidid As_2S_3, Sb_2S_5 ja HgS. Pärast mõneminutilist soojendamist vesivannil tsentrifugeeritakse lahust ja kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades selleks veel 1 tilk CH_3COOH. Pärast täielikku sadestumist eraldatakse tsentrifugaat sademest. Sadet pestakse NH_4Cl sisaldava veega.

Sade: As_2S_3, Sb_2S_5, SnS_2, HgS, (S).

Tsentrifugaat: $NaCH_3COO$, CH_3COOH, H_2S.

7. As ja Hg eraldamine Sb-st ja Sn-st. Sulfiidide sadet kuumutatakse 3—5 minuti vältel 5—6 tilga kontsentreeritud (12*n*) HCl lahusega ja sama hulga veega. Tina ja antimoni sulfiidid lahustuvad, moodustades anioonid $[SbCl_6]'''$ ja $[SnCl_6]''$. As_2S_3 ja HgS ei lahustu aga soolhappes ja jäävad koos väävliga sademesse. Sadet pestakse veega.

Ei analüüsita.

Sade: As_2S_3, HgS, (S).

Tsentrifugaat: $[SbCl_6]'''$, $[SnCl_6]''$, (HCl).

8. As eraldamine Hg-st. Pestud sademele lisatakse 5—7 tilka vett ja tahket $(NH_4)_2CO_3$ ning kuumutatakse nõrgalt 1 min. vältel (pidevalt segades). As_2S_3 lahustub, moodustades $(NH_4)_3AsS_3$ ja $(NH_4)_3AsO_3$, kuna HgS ja S jäävad sademesse. Tsentrifugeeritakse. Sadet pestakse veega.

Sade: HgS, (S).

Tsentrifugaat: AsO_3''', AsS_3''', $(NH_4)_2CO_3$.

10. $Hg^{``}$ tõestamine. Sadet kuumutatakse 2—3 min. 2 tilga kontsentreeritud (12*n*) HCl ja 2 tilga KJ lahusega (pidevalt segada). Seejuures HgS lahustub, moo-

9. As tõestamine. a) Osale tsentrifugaadist lisatakse 2*n* HCl kuni happelise reaktsioonini. Kollase As_2S_3 sademe teke osutab As esinemisele. b) Ülejäänud tsentri-

11. Sn ja Sb tõestamine.

a) Sn tõestamine. Ühele tilgale uuritavale lahusele alusklaasil lisatakse 1 tilk 2*n* NH_4OH. Kui tekib sade, siis hapustatakse lahust 2 tilga 2*n* HCl-ga. Alusklaasi kuumutatakse nõrgalt, kuni tilga ümber tekib ääris. Pärast jahutamist vaadeldakse tekkinud $(NH_4)_2[SnCl_6]$ oktaeedrilisi kristalle mikroskoobis (vt. joonis 18).

dustades kompleksiooni $[HgJ_4]''$. Lahustamata jäänud väävel eemaldatakse tsentrifugeerimise teel. Tsentrifugaat vabastatakse väävelvesinikust kuumutamisel ja lisatakse 1 tilk $2n$ NH_4OH ning liias konts. NaOH lahust. Punakaspruuni sademe teke tõestab Hg^{++} esinemist.

fugaadile lisatakse 1—2 tilka H_2O_2 ja kuumutatakse 1—2 min. Saadud lahuses võib As tõestada kas ammooniummolübdaadiga (pärast hapustamist HNO_3-ga), magnesiaalseguga või mikrokristalloskoopilise reaktsiooniga (vt. § 37, p. 5).

b) Sb tõestamine. Tilk lahust asetatakse tinapaberile ja lastakse seista. Kui tekib must laik, siis pestakse teda veega ja töödeldakse värskeltvalmistatud NaOBr lahusega. Kui laik jääb seejuures püsima, osutab see Sb esinemisele.

destuva soola ring. Seejärel lastakse alusklaasil jahtuda. Umbes 2 minuti pärast vaadeldakse tekkinud $(NH_4)_2[SnCl_6]$ suuri oktaeedrilisi kristalle mikroskoobis (joonis 18).

Kui uuritavas lahuses esineb kahevalentne tina, siis tuleb ta eelnevalt muuta neljavalentseks, hapendades seda mõne tilga H_2O_2 lahusega.

Seda reaktsiooni ei sega arseen ja antimon. Reaktsioon võimaldab tõestada 0,05 γ $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Piirlahjendus 1 : 20 000.

Analoogilise reaktsiooni $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ioonidega annab rubiidiumkloriid või tseesiumkloriid.

§ 40. V—I rühma katioonide segu analüüs

V rühma katioonide tähtsamad reaktsioonid on toodud tabelis 9.

V—I rühma katioonide analüüsi süstemaatiline käik selgub skeemist, mis on antud tabelis 10.

VII. ANIOONID

§ 41. Anioonide klassifikatsioon

Anioonide rühmi määratakse kahe reaktiivi — $AgNO_3$ ja $BaCl_2$ abil. Tuginedes hõbe- ja baariumsoolade erinevale lahustuvusele, jaotatakse anioonid enamasti kolme rühma (vt. tabel 11).

Tabel 11

Anioonide klassifikatsioon

Rühm	Anioonid	Rühma iseloomustus
I	SO_4'' (sulfaat-ioon) SO_3'' (sulfit-ioon) S_2O_3'' (tiosulfaat-ioon) CO_3'' (karbonaat-ioon) SiO_3'' (silikaat-ioon) PO_4''' (fosfaat-ioon) BO_2' või B_4O_7'' (boraat-ioonid) AsO_4''' (arsenaat-ioon) AsO_3''' (arseniit-ioon) jt.	$AgNO_3$ annab sademe, mis lahustub HNO_3-s. $BaCl_2$ annab samuti sademe, mis lahustub HNO_3-s. *Märkus.* Erandiks on SO_4'' ioon, sest ta moodustab $AgNO_3$-ga sademe ainult kontsentreeritud lahuses; $BaCl_2$-ga annab sademe, mis ei lahustu HNO_3-s
II	Cl' (kloriid-ioon) Br' (bromiid-ioon) J' (jodiid-ioon) S'' (sulfiid-ioon) jt.	$AgNO_3$ annab sademe, mis ei lahustu HNO_3-s. $BaCl_2$ sadet ei anna. *Märkus.* AgS lahustub HNO_3-s kuumutamisel
III	NO_2' (nitrit-ioon) NO_3' (nitraat-ioon) jt.	$AgNO_3$ ja $BaCl_2$ sadet ei moodusta

Enamikul juhtudel ei sega anioonid üksteise tõestamist, mille tõttu ei ole vajadust selliseks süstemaatiliseks analüüsiks nagu katioonide tõestamisel. Piisab uuritava

lahuse üksikosadega teostatavaist erireaktsioonidest. Ainult erandjuhtudel tuleb kasutada süstemaatilise analüüsi käiku. Seetõttu kasutatakse anioonide rühmareaktiive ainult rühma esinemise kindlakstegemiseks, mitte aga rühmade eraldamiseks üksteisest. On arusaadav, et kui õnnestub rühmareaktiiviga kindlaks teha mõne rühma puudumine uuritavas lahuses, kaob ka vajadus selle rühma anioonide esinemise tõestamiseks erireaktsioonidega.

Anioonide analüüsi juures tuleb hoolega jälgida mõnede anioonide individuaalseid omadusi, mis võivad mõjustada nende tõestamist. Näiteks on oluline arvestada mõnede anioonide püsivust ainult sooladena ja ebapüsivust hapetena, mille tõttu nad lagunevad keskkonna hapustamisel. Seda võib kasutada olulise analüütilise tõestusvahendina. Niisuguste vabas olekus ebapüsivate hapete hulka kuuluvad H_2CO_3, $H_2S_2O_3$, HNO_2 ja H_2SO_3.

Mõned anioonid hapenduvad (SO_3'', S_2O_3'', S'', Br' ja J'), teised aga taanduvad (näiteks NO_3' ja NO_2') väga kergesti. Nende koosesinemisel lahuses võivad hapendustaandusprotsessi tulemusena tekkida hoopis uued ained (näiteks NO_2' hapendab happelises keskkonnas J' ioonid vabaks joodiks, muutudes seejuures ise NO-ks).

Anioone tõestatakse harilikult pärast katioonide määramist. Anioonide tõestamiseks kasutatav lahus peab olema vaba raskemetallidest, ta võib sisaldada ainult leelismetallide soolasid. On uuritavas lahuses peale leelismetallide veel teisi, siis kõrvaldatakse need soodalahuse abil (vt. § 56 p. 7) ning lahust kasutatakse pärast sobiva happega neutraliseerimist anioonide tõestamiseks.

ANIOONIDE I RÜHM

Anioonide I rühma kuuluvad: sulfaat-ioon SO_4'', sulfitioon SO_3'', tiosulfaat-ioon S_2O_3'', karbonaat-ioon CO_3'', silikaat-ioon SiO_3'', fosfaat-ioon PO_4''', boraat-ioonid BO_2' või B_4O_7'', arsenaat-ioon AsO_4''', arseniit-ioon AsO_3''' jt. Nende anioonide baariumsoolad on vees raskesti lahustuvad, hapetes aga lahustuvad kergesti (erandiks on $BaSO_4$). Seetõttu sadestuvad baariumsoolad ainult neutraalses või nõrgalt leeliseses keskkonnas. Hõbesoolad lahustuvad lahjendatud hapetes (Ag_2SO_4 lahustub isegi vees).

Arseeni ioonid leidsid käsitlemist eespool ja siinkohal neid ei vaadelda.

§ 42. SO_4'' iooni reaktsioone

Sulfaat-ioon SO_4'' on väävelhappe aniooniks. Lahustumatud on kaltsium-, strontsium-, baarium-, plii-, elavhõbe (I) sulfaat ja mõned aluselised sulfaadid (Hg, Bi, Cr, Sb). SO_4'' ioon on värvusetu.

1. Baariumkloriid $BaCl_2$ moodustab sulfaat-iooniga valge sademe $BaSO_4$, mis ei lahustu hapetes:

$$Ba'' + SO_4'' = BaSO_4\downarrow.$$

2. Hõbenitraat $AgNO_3$ ei moodusta lahjendatud lahustes sulfaat-iooniga sadet. Kontsentreeritud lahustes võib aga Ag_2SO_4 sade tekkida.

3. Pliiatsetaat $Pb(CH_3COO)_2$ annab sulfaat-ioonidega valge sademe $PbSO_4$, mis lahustub kontsentreeritud KOH-s ning NaOH-s, kontsentreeritud H_2SO_4-s, NH_4CH_3COO-s ja $Na_2S_2O_3$ toimel:

$$Pb'' + SO_4'' = PbSO_4,$$

$$PbSO_4 + 3Na_2S_2O_3 = Na_2SO_4 + Na_4[Pb(S_2O_3)_3].$$

4. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Uuritava lahuse tilka kuumutatakse alusklaasil ühe tilga $Ca(CH_3COO)_2$ või $Ca(NO_3)_2$ lahusega seni, kuni tilgal tekib valge ääris. Moodustunud kipsi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristalle vaadeldakse mikroskoobis (joonis 12). Reaktsiooni tundlikkus on 0,035 γ SO_4''. Piirlahjendus 1 : 86 000.

§ 43. SO_3'' iooni reaktsioone

Sulfit-ioon SO_3'' on väävlishappe aniooniks. H_2SO_3 on keskmise tugevusega hape, mis veevabal kujul ei esine, esineb ainult soolade ja vesilahusena. Vees lahustuvad ainult leelismetallide sulfitid. Seevastu vesiniksulfitid on kõik vees hästi lahustuvad.

Väävlishape ja tema soolad on tugevad taandajad, mis hapenduvad väävelhappeni või sulfaatideni juba suhteliselt nõrkade hapendajate, nagu näiteks kolmevalentse raua soolade ja õhuhapniku toimel.

Ainult teatud juhtudel võib SO_3'' esineda nõrga hapendajana, taandudes ise seejuures väävliks, näiteks:

$$H_2SO_3 + 2H_2S = 3S + 3H_2O.$$

SO_3'' ioon on värvusetu.

1. Baariumkloriid $BaCl_2$ moodustab SO_3'' ioonidega valge baariumsulfiti sademe:

$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_3'' = BaSO_3''\downarrow.$$

$BaSO_3$ lahustub hapetes (erinevus $BaSO_4$-st), eraldades teravalõhnalist gaasi SO_2 (põleva väävli lõhn!), mis muudab $Hg_2(NO_3)_2$ lahusega märjastatud paberi hallikasmustaks (Hg) või valastab $KMnO_4$ lahuse tilga klaaspulgal:

$$BaSO_3 + 2H^{\cdot} = Ba^{\cdot\cdot} + H_2SO_3,$$
$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2\uparrow,$$
$$Hg_2^{\cdot\cdot} + SO_3'' = 2Hg + SO_3,$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4,$$
$$2KMnO_4 + 5H_2SO_3 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4 + 3H_2O.$$

2. Hõbenitraat $AgNO_3$ annab SO_3'' ioonidega valge hõbesulfiti sademe:

$$2Ag^{\cdot} + SO_3'' = Ag_2SO_3\downarrow.$$

Ag_2SO_3 lahustub lahjendatud HNO_3-s ja ammooniumhüdroksüüdis:

$$3AgSO_3 + 2HNO_3 = 3Ag_2SO_4 + 2NO\uparrow + H_2O,$$
$$Ag_2SO_3 + 4NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]_2SO_3 + 4H_2O.$$

Ag_2SO_3 lahustub ka veel leelismetalli sulfiti liias:

$$Ag_2SO_3 + Na_2SO_3 = 2Na[AgSO_3].$$

Selle lahuse keetmisel sadestub hõbe halli sademena:

$$2Na[AgSO_3] = 2Ag\downarrow + Na_2SO_4 + SO_2\uparrow.$$

3. Happed lagundavad nii lahustuvaid kui ka lahustumatuid sulfiteid ja hüdrosulfiteid, eraldades gaasi SO_2:

$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SO_3 = 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O,$$
$$NaHSO_3 + HCl = NaCl + H_2SO_3 = NaCl + SO_2\uparrow + H_2O.$$

Eralduv SO_2 tõestatakse $KMnO_4$ lahuse valastumise järgi.

Reaktsioon viiakse läbi gaasikambris (kaks vastamisi asetatud uuriklaasi). Katmiseks kasutatava uuriklaasi

põhjale asetatakse tilk tugevasti lahjendatud $KMnO_4$ lahust, kambri põhjale aga mõni tilk uuritavat lahust. Viimasele lisatakse HCl või H_2SO_4 lahust ja uuriklaasid asetatakse tihedalt vastakuti. SO_2 eraldumisel valastub $KMnO_4$ tilk. Reaktsiooni võib teostada ka joonisel 19 kujutatud seadmes.

Peale sulfitite võivad hapete toimel eraldada SO_2-te ka veel tiosulfaadid. Sulfiidid eraldavad neis tingimustes H_2S, mis samuti valastab $KMnO_4$. Seega S_2O_3'' ja S'' ioonid segavad seda reaktsiooni.

4. Joodi lahus valastub sulfitite toimel, kusjuures lahus muutub happeliseks:

$$SO_3'' + J_2 + H_2O = SO_4'' + 2J' + 2H^{\cdot}.$$

S_2O_3'' ja S'' ioonid valastavad samuti joodi lahuse, kuid hapet seejuures ei moodustu:

$$2S_2O_3'' + J_2 = 2J' + S_4O_6'' \text{ (tetrationaat-ioon)}.$$

Reaktsioon on väga tundlik ja seda kasutatakse süstemaatilise analüüsi käigus.

Reaktsiooni ei saa teostada leeliseses keskkonnas, kus jood valastub ka ilma SO_3'' ioonide manuluseta:

$$3J_2 + 6KOH = 5KJ + KJO_3 + 3H_2O.$$

5. Kaaliumpermanganaadi $KMnO_4$ lahus valastub samuti SO_3'' iooni toimel, näiteks:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = \\ = 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O.$$

6. Pliisoolad moodustavad valge, vees raskesti lahustuva pliisulfiti sademe:

$$Pb^{\cdot\cdot} + SO_3'' = PbSO_3\downarrow.$$

$PbSO_3$ lahustub külmas lahjendatud lämmastikhappes:

$$PbSO_3 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + SO_2\uparrow + H_2O.$$

Saadud lahuse keetmisel sadestub $PbSO_4$:

$$3PbSO_3 + 2HNO_3 = 3PbSO_4 + 2NO\uparrow + H_2O.$$

§ 44. S_2O_3'' iooni reaktsioone

Tiosulfaat-ioon S_2O_3'' on tioväävelhappe aniooniks. Tioväävelhape on tugev, kuid ebapüsiv hape, mis laguneb väävlishappeks ja väävliks. Tiosulfaatidest lahustuvad vees hästi leelismetallide, strontsiumi, tsingi ja kadmiumi soolad. Ülejäänud tiosulfaadid lahustuvad raskemini.

S_2O_3'' ioon on värvusetu.

1. Baariumkloriid $BaCl_2$ annab S_2O_3'' ioonidega valge sademe — BaS_2O_3, mis lahustub raskesti külmas, kergesti aga kuumas vees:

$$Ba^{\cdot\cdot} + S_2O_3'' = BaS_2O_3\downarrow.$$

BaS_2O_3 moodustab kergesti üleküllastatud lahuseid. Klaaspulgaga hõõrumine kiirendab sademe ilmumist.

2. Hõbenitraat $AgNO_3$ moodustab valge sademe, mis muutub seismisel Ag_2S eraldumise tõttu mustaks:

$$2Ag^{\cdot} + S_2O_3'' = Ag_2S_2O_3\downarrow,$$
$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S\downarrow + H_2SO_4.$$

$Ag_2S_2O_3$ lahustub kergesti $Na_2S_2O_3$ liias, moodustades kompleks-iooni $[Ag(S_2O_3)_2]'''$:

$$Ag_2S_2O_3 + 3Na_2S_2O_3 = 2Na_3[Ag(S_2O_3)_2].$$

Soojendamisel eraldub Ag_2S must sade:

$$2Na_3[Ag(S_2O_3)_2] = Ag_2S\downarrow + 2Na_2S_2O_3 + Na_2SO_4 + + SO_2\uparrow + S\downarrow.$$

3. Lahjendatud happed (H_2SO_4 või HCl) lagundavad tiosulfaate, eraldades SO_2 ja väävlit:

$$S_2O_3'' + 2H^{\cdot} = H_2S_2O_3$$
$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$$
$$H_2SO_3 = H_2O + SO_2$$
$$\overline{S_2O_3'' + 2H^{\cdot} = S + SO_2 + H_2O}$$

Eralduv kolloidaalne väävel lahustub loksutamisel CS_2-s või C_6H_6-s (alkoholi lisandamisel). Väävli eraldumine S_2O_3'' lahuste hapustamisel (erinevus SO_3'' ioonist) on kõige iseloomulikumaks S_2O_3'' tõestusreaktsiooniks.

4. Joodi lahus valastub tiosulfaadi lahuse toimel. Seejuures S_2O_3'' ioon hapendub S_4O_6'' iooniks (tetrationaat-ioon):

$$2S_2O_3'' + J_2 = 2J' + S_4O_6''.$$

Lahuse reaktsioon seejuures ei muutu.

5. Kaaliumpermanganaat $KMnO_4$ taandub S_2O_3'' iooni toimel happelises keskkonnas kuni $Mn^{``}$ iooniniks, leeliseses keskkonnas aga kuni $Mn(OH)_2$-ni. Viimane eraldub pruuni sademena. Seejuures tekivad sulfaadid ja tetrationaadid.

6. Rauakloriidi $FeCl_3$ toimel tekib lilla värvus, mis peagi kaob ferri-iooni redutseerumise ning tetrationaat-iooni tekkimise tõttu:

$$2Fe^{```} + 2S_2O_3'' = 2Fe^{``} + S_4O_6''.$$

§ 45. CO_3'' iooni reaktsioone

Karbonaat-ioon CO_3'' on süsihappe H_2CO_3 aniooniks. Süsihape on nõrk ja ebapüsiv hape, mis laguneb kergesti veeks ja CO_2-ks. Vabal kujul ei esine. Vees lahustuvad leelismetallide soolad ja Mg, Ca, Sr, Fe, Mn vesinikkarbonaadid.

CO_3'' ioon on värvusetu.

1. Baariumkloriid $BaCl_2$ annab CO_3'' iooniga valge sademe $BaCO_3$, mis lahustub sool-, lämmastik- ja äädikhappes (väävelhappega annab lahustumatu $BaSO_4$) ning CO_2 liias (tekib lahustuv vesinikkarbonaat).

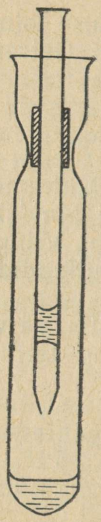
2. Hõbenitraat $AgNO_3$ moodustab CO_3'' ioonidega kollakasvalge Ag_2CO_3 sademe, mis kuumutamisel hüdrolüüsi tõttu laguneb ja muutub pruuniks:

$$2Ag^{`} + CO_3'' = Ag_2CO_3\downarrow$$
$$Ag_2CO_3 + H_2O = AgOH + AgHCO_3$$
$$AgHCO_3 + H_2O = AgOH + H_2CO_3$$
$$2AgOH = Ag_2O\downarrow + H_2O$$
$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow$$

$$Ag_2CO_3 = Ag_2O\downarrow + CO_2\uparrow$$

Ag_2CO_3 lahustub hapetes. HCl toimel tekib AgCl.

3. Happed lagundavad karbonaate, eraldades lõhnatu CO_2:



Joonis 19. Seade CO_2, SO_2 jt. reaktsioonil eralduvate gaaside tõestamiseks.

$$CO_3'' + 2H^{\cdot} = H_2CO_3,$$
$$H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow.$$

CO_2 eraldumist tehakse kindlaks lubjavee või barüütvee abil. Tekib $CaCO_3$ või $BaCO_3$ sade:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Reaktsiooni võib teostada joonisel 19 kujutatud seadmes.

Võetakse katseklaasi 8—10 tilka uuritavat lahust või veidi tahket ainet ja lisatakse umbes võrdne hulk $2n$ HCl. Otsekohe asetatakse katseklaasile kork, mida läbib pipett 1—2 tilga barüütveega [$Ba(OH)_2$ küllastatud lahus]. Pipetiga kork surutakse tihedalt katseklaasi kaelale (barüütvee tilk peab seejuures pipetis tõusma, see näitab seadme hermeetilisust). Barüütvee tilk hägustub eralduva CO_2 toimel. Mõne aja pärast hapu soola tekke tõttu hägu kaob:

$$BaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ba(HCO_3)_2.$$

CO_3'' iooni tõestamiseks SO_3'', S_2O_3'' ja S'' ioonide manulusel, mis hapete toimel eraldavad samuti värvusetuid gaase (SO_2, H_2S), on vaja eelnevalt lisada lahusele mõni tilk H_2O_2 lahust ja keeta 2—3 minutit. Seejuures nimetatud ioonid hapenduvad SO_4'' iooniks ja ei sega CO_3'' iooni edasist tõestamist.

§ 46. SiO_3'' iooni reaktsioone

Looduslikud silikaadid on mitmesuguste ränihapete sooladeks. Ränihapete üldvalemiks on $xSiO_2 \cdot yH_2O$, kus x ja y on muutuvad väärtused. Kõige tavalisemaks ränihappeks on metaränihape H_2SiO_3, kus $x = 1$ ja $y = 1$. Metaränihapet nimetatakse lihtsalt ränihappeks. Ta on väga nõrk hape. Ränihappe soolad — silikaadid — on värvusetud, neist lahustuvad vees ainult leelismetallide silikaadid. Tugevad happed eraldavad leelismetallide silikaatide vesi-

lahustest vaba ränihappe geeli. Hõõgutamisel kaotab ränihape vee ja muutub SiO_2-ks.

Silikaat-ioon SiO_3'' on värvusetu.

1. Baariumkloriid $BaCl_2$ moodustab $BaSiO_3$ valge sademe, mis lahustub tugevates hapetes, seismisel eraldub temast ränihape.

2. Hõbenitraat $AgNO_3$ eraldab silikaatide lahustest kollase sademe — Ag_2SiO_3, näiteks:

$$2AgNO_3 + Na_2SiO_3 = Ag_2SiO_3\downarrow + 2NaNO_3.$$

Ag_2SiO_3 lahustub HNO_3-s ja NH_4OH-s. Esimesel juhul eraldub lahusest seismisel ränihape. Soojendamisel laguneb Ag_2SiO_3:

$$Ag_2SiO_3 + H_2O = Ag_2O \text{ (pruun)} + H_2SiO_3.$$

3. Happed (HCl, HNO_3, H_2SO_4, CH_3COOH) sadestavad lahustuvatest silikaatidest vaba ränihappe. Sade on sültjas:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3\downarrow + NaCl.$$

Sadestamine ei ole kunagi täielik, sest ränihape jääb kolloidses olekus lahusesse püsima.

4. Ammooniumsoolad sadestavad samuti ränihappe. See on tingitud silikaatide tugevast hüdrolüüsist:

$$Na_2SiO_3 + 2H_2O \rightleftarrows H_2SiO_3 + 2NaOH,$$
$$2NaOH + 2NH_4Cl \rightleftarrows 2NaCl + 2NH_4OH,$$
$$2NH_4OH = 2NH_3\uparrow + 2H_2O.$$

Kuumutamine kiirendab reaktsiooni (eraldub NH_3).

Al''' ioon ja mõned teised ioonid (tina, antimon) segavad seda reaktsiooni, andes neis tingimustes välimuselt ränihappele sarnanevaid hüdroksüüdide sademeid. Seetõttu tuleb teostada kontrollreaktsioon SiO_3'' ioonile. Selleks aurustatakse osa uuritavat lahust pärast ammooniumsoola lisamist kuivaks. Kuivjääki töödeldakse filtril 0,5%-lise metüleensinise äädikhappelise lahusega. Pärast külma veega pesemist jääb filtrile ränihappe sültjas sade, mis on värvunud siniseks.

§ 47. PO_4''' iooni reaktsioone

Fosfaat-ioon PO_4''' on ortofosforhappe aniooniks. Ortofosforhape on keskmise tugevusega kolmealuseline hape. Tema sooladest lahustuvad vees leelismetallide ja ammooniumi fosfaadid, samuti leelismuldmetallide divesinikfosfaadid.

PO_4''' ioon on värvusetu. Reaktsioonide läbiviimiseks võetakse Na_2HPO_4.

1. Baariumkloriid $BaCl_2$ annab baariumvesinikfosfaadi valge sademe, mis lahustub sool-, lämmastik- ja äädikhappes:

$$Ba^{\cdot\cdot} + HPO_4'' = BaHPO_4\downarrow.$$

Kui reaktsiooni viia läbi leeliseses keskkonnas, siis muutub HPO_4'' ioon PO_4''' iooniks:

$$HPO_4'' + OH' = PO_4''' + H_2O$$

ja sadestub $Ba_3(PO_4)_2$:

$$3Ba^{\cdot\cdot} + 2PO_4''' = Ba_3(PO_4)_2\downarrow.$$

$Ba_3(PO_4)_2$ lahustub äädikhappes.

2. Hõbenitraat $AgNO_3$ moodustab fosfaatide lahustega hõbefosfaadi kollase sademe, mis lahustub kergesti mineraalhapetes ja NH_4OH-s:

$$3AgNO_3 + 2Na_2HPO_4 = AgPO_4\downarrow + NaH_2PO_4 + \\ + 3NaNO_3.$$

Fosfaat-iooniga sarnanev AsO_4''' ioon moodustab $AgNO_3$-ga pruuni sademe.

3. Magneesiaalsegu ($MgCl_2$, NH_4Cl ja NH_4OH lahuste segu) moodustab valge kristalse magneesium-ammooniumfosfaadi sademe:

$$Mg^{\cdot\cdot} + HPO_4'' + NH_4OH = MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O.$$

Sade lahustub hapetes kergesti.

Analoogilise sademe annab neis tingimustes ka AsO_4''' ioon.

4. Ammooniummolübdaat $(NH_4)_2MoO_4$ annab fosfaatide lahustega HNO_3 juuresolekul kuumutamisel kollase kristalse sademe — $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, mis ei lahustu HNO_3-s, küll aga lahustub leelistes ja NH_4OH-s:

$$PO_4''' + 3NH_4^{\cdot} + 12MoO_4'' + 24H^{\cdot} = (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 12H_2O.$$

Reaktsiooni läbiviimiseks lisatakse 1—2 tilgale fosfaadi lahusele 8—10 tilka NH_4-molübdaadi lahust ja soojendatakse (kuni 40—50°-ni). Jäetakse seisma sademe tekkeni.

Analoogilise reaktsiooni annab ka AsO_4''' ioon.

Taandajate (näiteks SO_3'', S_2O_3'', S'', Cl' jt.) juuresolek segab reaktsiooni, kuna kuuevalentne molübdeen taandub neis tingimustes «molübdeensiniseks» (madalama valentsiga Mo-ühendite segu). Taandajate hapendamiseks Cl' ioonide eemaldamiseks keedetakse 1—2 tilka lahust 2—3 tilga 6*n* HNO_3 lahusega ja saadud lahusega viiakse läbi eespool kirjeldatud reaktsioon.

5. Raudkloriid $FeCl_3$ eraldab fosfaatide neutraalsest lahusest $NaCH_3COO$ juuresolekul raudfosfaadi kollakasvalge sademe:

$$FeCl_3 + NaCH_3COO + Na_2HPO_4 = FePO_4\downarrow + 3NaCl + CH_3COOH.$$

§ 48. BO_2' ja B_4O_7'' ioonide reaktsioone

Boorhape (ortoboorhape) H_3BO_3 on nõrk tahke hape, mis lahustub hästi vees. Boorhappe soolad ei vasta oma koostiselt ortoboorhappele, vaid metaboorhappele HBO_2 või tetraboorhappele $H_2B_4O_7$.

Boraatidest lahustuvad vees ainult leelismetallide soolad ($Na_2B_4O_7$, $K_2B_4O_7$). Boraatide lahused on värvusetud.

Boraat-ioonide reaktsioonide tundmaõppimiseks võetakse $Na_2B_4O_7$.

1. Baariumkloriid $BaCl_2$ moodustab $Na_2B_4O_7$ lahusega valge baariummetaboraadi $Ba(BO_2)_2$ sademe, mis lahustub hapetes ja $BaCl_2$ liias:

$$B_4O_7'' + 3H_2O = 2BO_2' + 2H_3BO_3$$
$$Ba^{\cdot\cdot} + 2BO_2' = Ba(BO_2)_2$$
$$B_4O_7'' + Ba^{\cdot\cdot} + 3H_2O = Ba(BO_2)_2\downarrow + 2H_3BO_3$$

2. Hõbenitraat $AgNO_3$ sadestab boraatide lahustest hõbemetaboraadi $AgBO_2$ valge sademe:

$$B_4O_7'' + 2Ag^{\cdot} + 3H_2O = 2AgBO_2\downarrow + 2H_3BO_3.$$

$AgBO_2$ lahustub HNO_3-s ja ammoniaagis. Kuumutamisel muutub sade pruuniks:

$$2AgBO_2 + 3H_2O = Ag_2O + 2H_3BO_3.$$

3. Leekreaktsioon. 4—5 tilka uuritavat lahust aurustatakse portselantiiglis kuivaks. Tahket jääki töödeldakse pärast jahtumist 3—4 tilga kontsentreeritud H_2SO_4-ga ja 5—6 tilga etüülalkoholiga (või metüülalkoholiga). Segu süüdatakse põlema. Boraatide manulusel värvub leegi äär roheliseks.

$$B_4O_7'' + 2H^+ + 5H_2O = 4H_3BO_3 \text{ [ehk } B(OH)_3\text{]},$$
$$B(OH)_3 + 3C_2H_5OH = B(OC_2H_5)_3 + 3H_2O.$$

Tekkiv boorhappeetüülester $B(OC_2H_5)$ on lenduv ja värvib seetõttu leegi roheliseks.

4. Kurkumpaber värvub punakaspruuniks, kui seda märjastada soolhappega nõrgalt hapustatud boraadi lahusega ja seejärel kuivatada. Lahjendatud NaOH lahuse toimel muutub paberi värvus hallikassiniseks kuni sinakasmustaks.

ANIOONIDE II RÜHM

Anioonide teise rühma kuuluvad kloriid-ioon Cl', bromiid-ioon Br', jodiid-ioon J', sulfiid-ioon S'' jt. Nende ioonide hõbedasoolad on lahjendatud HNO_3-s lahustumatud (erandiks on Ag_2S). Seevastu anioonide kolmanda rühma (ja SO_4'') Ag-soolad lahustuvad vees, esimese rühma anioonide Ag-soolad lahustuvad aga lahjendatud lämmastikhappes.

Seega on anioonide teise rühma reaktiiviks $AgNO_3$ lahjendatud HNO_3 juuresolekul.

Anioonide teise rühma baariumsoolad lahustuvad vees. Cl', Br', J' ja S'' ioonid on värvusetud.

§ 49. Cl' iooni reaktsioone

Kloriid-ioon Cl' on soolhappe aniooniks. Soolhape on tugev hape, mille sooladest lahustuvad vees raskesti CuCl, AuCl, AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $PtCl_2$ ja vismuti, antimoni ning tina aluselised soolad. Ülejäänud kloriidid lahustuvad vees kergesti.

1. Hõbenitraat $AgNO_3$ annab Cl' ioonidega valge mahuka sademe — AgCl, mis ei lahustu vees ega hapetes. AgCl lahustub kergesti NH_4OH-s:

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]^{\cdot} + Cl' + 2H_2O.$$

Kui saadud ammoniakaalset lahust hapustada lämmastikhappega, sadestub uuesti AgCl:

$$[Ag(NH_3)_2]^{\cdot} + Cl' + 2H^{\cdot} = AgCl\downarrow + 2NH_4^{\cdot}.$$

Valguse käes muutub AgCl sade lagunemise tõttu algul hallikasvioletseks ja lõpuks mustaks.

2. Kontsentreeritud H_2SO_4 tõrjub tahketest kloriididest välja gaasilise HCl:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl\uparrow.$$

Viimast võib ära tunda lõhna järgi või märjastatud sinise lakmuspaberi abil. Katseklaasi suudmesse võib viia NH_4OH-ga märjastatud klaaspulga. HCl eraldumise korral tekib pulga ümber valge pilv. $AgNO_3$ lahusega märjastatud klaaspulgal annab HCl valge sademe.

3. Tugevad hapendajad, nagu näiteks $KMnO_4$, PbO_2, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, MnO_2 jt., hapendavad happelises keskkonnas Cl' ioonid vabaks klooriks, näiteks:

$$MnO_2 + 2Cl' + 4H^{\cdot} \rightleftarrows Cl_2\uparrow + Mn^{\cdot\cdot} + 2H_2O.$$

Eralduvat kloori võib kindlaks teha iseloomuliku lõhna järgi ja võime poolest muuta KJ ja tärkliselahusega märjastatud filterpaberit siniseks.

Neid reaktsioone tavaliselt Cl' iooni tõestamiseks ei kasutata, kuid neid tuleb analüüsi käigus arvestada.

4. Pliisoolad eraldavad valge $PbCl_2$ sademe, kuid ainult kontsentreeritud lahusest.

§ 50. Br′ iooni reaktsioone

Bromiid-ioon Br' on broomvesinikhappe aniooniks. HBr on sama tugev hape nagu HCl. Bromiidide lahustuvus on ligikaudu samasugune kui kloriididel. Ka muude omaduste poolest sarnanevad bromiidid kloriididele, erinedes viimastest peamiselt kergema oksüdeeruvuse poolest.

1. Hõbenitraat $AgNO_3$ sadestab kollakasvalge AgBr sademe:

$$Br' + Ag^{\cdot} \rightleftarrows AgBr\downarrow.$$

AgBr ei lahustu HNO_3-s ja on peaaegu lahustumatu ammooniumhüdroksüüdis [või $(NH_4)_2CO_3$-s].

2. Kontsentreeritud H_2SO_4 toimel tahketesse bromiididesse (näiteks NaBr) eraldub gaasiline broomvesinik:

$$NaBr + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HBr\uparrow.$$

Erinevalt kloorvesinikust hapendub eralduv HBr osaliselt vabaks Br_2-ks, mida on märgata gaasi pruunikast värvusest:

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2\uparrow + 2H_2O + SO_2\uparrow.$$

3. Hapendajate toime. Vaba kloor, kloorvesi, NaClO, $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$ jt. hapendavad bromiid-ioonid happelises keskkonnas vabaks broomiks:

a) $2Br' + Cl_2 = Br_2 + 2Cl'$,

b) $6Br' + Cr_2O_7'' + 14H^{\cdot} = 3Br_2 + 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O$,

c) $5Br' + BrO_3' + 6H^{\cdot} = 3Br_2 + 3H_2O$.

Katseklaasi võetakse 1—2 tilka uuritavat lahust, hapustatakse mõne tilga $2n$ H_2SO_4 lahusega, lisatakse 1—2 tilka kloorvett või NaClO. Lahus muutub seejuures bromiid-ioonide manulusel pruuniks (eraldub vaba Br_2). Kui vedelikule lisada mõni tilk kloroformi $CHCl_3$ või bensooli C_6H_6 (viimane ei tohi sisaldada küllastamatuid ühendeid, mis valastavad Br_2-lahuse) ja loksutada, värvub kloroformi või bensooli kiht pruuniks.

4. Pliiatsetaat $Pb(CH_3COO)_2$ annab bromiid-ioonidega valge sademe $PbBr_2$:

$$2Br' + Pb^{\cdot\cdot} = PbBr_2\downarrow.$$

$PbBr_2$ lahustub KBr liias:

$$PbBr_2 + 2KBr = K_2[PbBr_4].$$

§ 51. J′ iooni reaktsioone

Jodiid-ioon J′ on joodvesinikhappe anioon. Joodvesinikhape kui ka tema soolad — jodiidid, sarnanevad omadus-

telt eespool käsitletud kloorvesinik- ja broomvesinikhappega ning nende sooladega, kuid taandavad omadused on neil veelgi tugevamad.

1. Hõbenitraat $AgNO_3$ eraldab jodiidide lahustest mahuka kollase sademe AgJ:

$$J' + Ag^{\cdot} = AgJ\downarrow.$$

AgJ ei lahustu HNO_3-s ja on peaaegu lahustamatu NH_4OH-s.

2. Kloorvesi tõrjub jodiididest välja vaba joodi, mis loksutamisel värvib kloroformi või bensooli lillaks.

$$Cl_2 + 2J' = 2Cl' + J_2.$$

Kloorvesi ülihulgas võetuna oksüdeerib joodi värvusetuks joodhappeks.

$$J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 10HCl + 2HJO_3.$$

Ka teised hapendajad ($K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, MnO_2 jt.) oksüdeerivad J' ioonid vabaks joodiks (märksa kergemini kui Br' ja Cl' ioone).

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2J' = 2Fe^{\cdot\cdot} + J_2.$$

3. Jood-tärklise reaktsioon. Jood värvib tärklise lahuse siniseks. Sellel põhineb jood-tärklise reaktsioon. Filterpabeririba niisutatakse 1%-lise tärklise lahusega. Tärklisega immutatud paberile asetatakse tilk $NaNO_2$ või (KNO_2) lahust ja seejärel tilk hapustatud uuritavat lahust. Viimase peale tilgutatakse veel tilk nitriti lahust. Sõltuvalt jodiidi kontsentratsioonist ilmub sinine või sinakasmust laik. Reaktsioon on väga tundlik ja spetsiifiline jodiididele.

4. Pliisoolad moodustavad jodiididega kollase sademe PbJ_2, mis lahustub kergesti kuumas vees ja eraldub jahtumisel kuldkollaste plaatjate kristallidena (vt. joonis 16).

5. Kontsentreeritud H_2SO_4 lagundab enamiku jodiididest juba külmalt. Seejuures ei teki HJ, sest see hapendub vabaks joodiks:

$$8J' + 5H_2SO_4 = 4J_2 + H_2S\uparrow + 4SO_4'' + 4H_2O.$$

Analüüsi käik Cl′, Br′ ja J′ koosesinemisel

1. Uuritava lahuse 3—4 tilgale lisatakse mõni tilk $AgNO_3$ lahust ja 2—3 tilka 6*n* HNO_3 ning kuumutatakse. Kui sade lahustub täielikult, siis puuduvad Cl′, Br′ ja J′ ioonid.

2. Pestud sadet loksutatakse 1 minuti vältel 20—30 tilga 12%-lise $(NH_4)_2CO_3$ lahusega. Seejuures osa AgCl-st lahustub, andes $[Ag(NH_3)_2]Cl$, kuna AgBr ja AgJ jäävad sademesse. Sade eraldatakse tsentrifugeerimisel ja pestakse. Sadet uuritakse p. 3 järgi. Tsentrifugaadile lisatakse tilkhaaval KBr lahust. $[Ag(NH_3)_2]Cl$ manulusel tekib intensiivne hägu (tekkiva AgBr tõttu), mis tõestab Cl′ iooni esinemise lahuses.

3. Pestud sademele lisatakse 5—6 tilka vett ja veidi tsinktolmu (tsingitükikeste kasutamise korral tuleb lisada 2*n* H_2SO_4 ja kuumutada). Minuti vältel segatakse katseklaasi sisu klaaspulgaga. Tsingi jääk ja moodustunud metalne hõbe eraldatakse tsentrifugeerimise teel ja heidetakse kõrvale. Saadud tsentrifugaadi 2—3 tilgale lisatakse 2*n* H_2SO_4 lahust (hapustamiseks) ja tõestatakse J′ ja Br′ ioonid kloorvee või NaClO lahuse abil kloroformi või bensooli juuresolekul.

Rööbiti kirjeldatud reaktsiooniga tõestatakse J′ ioon KNO_2-ga tärklise juuresolekul.

§ 52. S″ iooni reaktsioone

Sulfiid-ioon S″ on väävelvesinikhappe H_2S aniooniks. Väävelvesinikhape on üks kõige nõrgemaid happeid. Sulfiidide lahustuvus vees on üksikasjaliselt leidnud käsitlemist katioonide analüütilisel iseloomustamisel. H_2S on tugev taandaja.

1. Hõbenitraat $AgNO_3$ sadestab musta Ag_2S sademe:

$$S'' + 2Ag^{\cdot} = Ag_2S\downarrow.$$

Ag_2S ei lahustu NH_4OH-s ega ka külmas HNO_3-s, küll aga lahustub HNO_3-s keetmisel.

2. Lahjendatud happed (HCl, H_2SO_4) lagundavad sulfiide, eraldades gaasilise H_2S, mida võib tunda lõhnast ja mis plumbitpaberi [Na_2PbO_2 või ka $Pb(CH_3COO)_2$ lahusega immutatud paber] mustaks muu-

dab (PbS tekke tõttu). Reaktsioon on väga tundlik ja seda on kõige parem läbi viia gaasikambris (vt. joonis 10).

3. Tugevad hapendajad ei eralda sulfiididega reageerimisel gaasilist H_2S, vaid hapendavad S'' iooni SO_4'' iooniks.

4. Nitroprussiidnaatrium $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ annab S'' ioonidega (mitte aga HS' iooniga) iseloomuliku intensiivse purpurpunase värvusega kompleksühendi $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$. Väävelvesinikvesi, mis moodustab peamiselt HS' ioone, seda reaktsiooni ei anna. Leelise lisamisel tekib aga palju S'' ioone, mille tõttu ilmub värvus:

$$H_2S + 2OH' = S'' + 2H_2O.$$

5. Kadmiumsoolad annavad sulfiididega kollase sademe CdS, mis ei lahustu lahjendatud hapetes. Seda tundlikku reaktsiooni kasutatakse sageli S'' iooni tõestamiseks ja eraldamiseks.

6. Metalne hõbe. Sulfiid-ioone sisaldav lahus annab hõbedal musta laigu — Ag_2S. Antud reaktsiooni puhul on hapniku juurdepääs vajalik.

$$4Ag + 2HS' + 2OH' + O_2 \text{ (õhk)} = 4OH' + 2Ag_2S.$$

Analüüsi käik S'', S_2O_3'', SO_3'' ja SO_4'' koosesinemisel

Analüüsi käik põhineb: a) S'' iooni sadestamisel $CdCO_3$ abil, kusjuures SO_3'', SO_4'' ja S_2O_3'' ioonid jäävad lahusesse; b) SO_3'' ja SO_4'' ioonide sadestamisel strontsiumi soolaga, mis ei sadesta S_2O_3'' iooni; c) $SrSO_4$ praktilisel lahustumatusel lahjendatud hapetes, kusjuures $SrSO_3$ lahustub neis.

1. Ühele tilgale uuritavale lahusele lisatakse S'' iooni tõestamiseks tilk nitroprussiidnaatriumi. Purpurpunase värvuse ilmumine viitab S'' iooni esinemisele.

Kui esineb S'' ioon, lisatakse 5 tilgale uuritavale lahusele tahket $CdCO_3$ ja loksutatakse. Lahust tsentrifugeeritakse ja kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades tsentrifugaadile nitroprussiidnaatriumi. Vajaduse korral korratakse sadestamist $CdCO_3$-ga, kuni saavutatakse täielik sadestumine. Sadet tsentrifugeeritakse ja pestakse. Sademe kollane värvus viitab S'' iooni esinemisele.

Tsentrifugaat võib sisaldada S_2O_3'', SO_3'' ja SO_4'' (ning teisi anioone).

S_2O_3'' iooni tõestamiseks lisatakse 2 tilgale tsentrifugaadile (või S'' iooni puudumisel alglahusele) 3—4 tilka 2*n* HCl lahust ja kuumutatakse. Valge või kollaka väävli häo teke viitab S_2O_3'' iooni esinemisele.

Ülejäänud tsentrifugaadile lisatakse täieliku sadestumiseni $SrCl_2$ või $Sr(NO_3)_2$ lahust. Tekkinud sadet ($SrSO_3$, $SrSO_4$ jt. srontsiumi soolad) pestakse hoolikalt (S_2O_3'' ioonide eemaldamiseks) ja suspendeeritakse 3—4 tilgas vees. Saadud hägune vedelik jaotatakse kahte ossa. Ühele häguse lahuse osale lisatakse SO_3'' iooni tõestamiseks 2—3 tilka 2*n* HCl lahust ja tilgaviisi joodilahust. Viimase valastumine tõestab SO_3'' iooni esinemist.

SO_4'' iooni tõestamiseks toimitakse suspensiooni ülejäänud osale 2 tilga $BaCl_2$ lahusega. Seejuures SO_4'' iooni esinemise korral muutub $SrSO_4$ sade veelgi vähem lahustuvaks $BaSO_4$ sademeks. Sademe lahustumatus 2*n* HCl lahuse ülehulgas tõestab SO_4'' iooni esinemist.

Cl′, Br′ ja J′ ioonide tõestamine S'', SO_3'' ja S_2O_3'' ioonide juuresolekul

Br′ ja J′ ioonide tõestamist (kloorvee abil) segavad S'', SO_3'' ja S_2O_3'' ioonid, mis samuti reageerivad kloorveega. Seetõttu peab Br′ ja J′ iooni tõestamisele eelnema eelnimetatud taandajate eemaldamine.

Uuritava lahuse osale, mis on hapustatud 2*n* H_2SO_4 lahusega, lisatakse tilgaviisi joodi lahust. Viimase valastumine tõestab taandajate esinemist. Nende lahusest eemaldamiseks hapustatakse uuritavat lahust 2*n* H_2SO_4-ga ja keedetakse seni, kuni proov lakkab andmast joodi valastamise reaktsiooni. Alles seejärel võib asuda halogeen-ioonide tõestamisele (vt. lk. 128).

ANIOONIDE III RÜHM

Anioonide kolmandasse rühma kuuluvad nitraat-ioon NO_3', nitrit-ioon NO_2' jt. Selle rühma anioonid ei anna sadet $AgNO_3$ ega ka BaCl lahustega. Seega kolmandal rühmal puudub rühmareaktiiv .

NO_3' ja NO_2' ioonid on värvusetud.

§ 53. NO_3' iooni reaktsioone

Nitraat-ioon NO_3' on lämmastikhappe anioon. Lämmastikhape kuulub kõige tugevamate hapete hulka, samal ajal on ta ka tugev hapendaja. Lämmastikhappe soolad — nitraadid — on enamasti vees hästi lahustuvad, erandiks on mõned aluselised soolad.

1. Raudsulfaat $FeSO_4$. Uuriklaasile paigutatud uuritava lahuse tilka visatakse väike $FeSO_4$ kristallike ja lisatakse üks tilk kontsentreeritud H_2SO_4. Nitraat-iooni manulusel tekib kristalli ümber kompleksühendi $[Fe(NO)SO_4]$ tekke tõttu pruun ring:

$$6FeSO_4 + 2NaNO_3 + 4H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 4H_2O + 2NO,$$
$$2NO + 2FeSO_4 = 2[Fe(NO)SO_4].$$

Jodiidid ja bromiidid segavad seda reaktsiooni (vaba joodi ja broomi eraldumise tõttu). Lahuses ei tohi esineda CrO_4'', MnO_4', S_2O_3'', SO_3'' ja mõnesid teisi ioone.

NO_2' ioon annab samuti selle reaktsiooni, kuid reaktsioon toimub juba lahjendatud H_2SO_4 ja isegi CH_3COOH juuresolekul.

2. Vase laastud ja väävelhape. Uuritava lahuse 2—3 tilgale lisatakse mõni tilk konts. H_2SO_4 ja vase laast. Kuumutamisel eraldub pruun gaas (NO_2):

$$2NO_3' + 8H^{\cdot} + 3Cu = 3Cu^{\cdot\cdot} + 4H_2O + 2NO\uparrow,$$
$$2NO + O_2 \text{ (õhk)} = 2NO_2.$$

3. Lahjendatud H_2SO_4 ei toimi nitraatidesse (erinevus nitrititest).

4. Alumiiniumi laastud (või tsingi tolm) taandavad kontsentreeritud leelise juuresolekul nitraate kuni NH_3 tekkeni:

$$3NO_3' + 8Al + 5OH' + 2H_2O = 3NH_3\uparrow + 8AlO_2'.$$

Seda reaktsiooni segab NO_2' ioon (ja kõik teised N sisaldavad ioonid), mis annab samuti NH_3.

5. Kaaliumjodiid KJ. Kui lisada nitraadi lahusele KJ, mõni tilk CH_3COOH lahust ja veidi tsinki, siis taandub lämmastikhape lämmastikushappeks ja viimane hapendab KJ vaba joodini. Viimast võib tõestada tavalisel viisil.

6. Difenüülamiin $(C_6H_5)_2NH$ annab NO_3' iooni-

dega intensiivselt sinise värvuse. See reaktsioon on väga tundlik, kuid samasuguse värvumise annavad ka teised hapendajad (nitritid, kloraadid, kromaadid jt.).

Võetakse 4—5 tilka difenüülamiini lahust konts. H_2SO_4-s hoolikalt puhastatud uuriklaasile. Viiakse sinna klaaspulgaga võimalikult väike hulk uuritavat lahust ja segatakse. NO_3' manulusel tekib intensiivselt sinine värvus.

7. Antipüriin annab NO_3' ioonidega erepunase nitroantipüriini.

Kahele tilgale uuritavale lahusele lisatakse üks tilk 5%-list antipüriini vesilahust ja 3 tilka kontsentreeritud H_2SO_4. Pärast hoolikat segamist värvub lahus nitroantipüriini tekke tõttu erepunaseks. Lahuse lahjendamisel veega värvub lahus karmiinpunaseks.

§ 54. NO_2' iooni reaktsioone

Nitrit-ioon NO_2' on lämmastikushappe HNO_2 aniooniks. Viimane laguneb kergesti, andes NO_2, NO ja H_2O. Lämmastikushappe soolad — nitritid — on happest märksa püsivamad. Kõik nad lahustuvad hästi vees, välja arvatud $AgNO_2$. HNO_2 on võrdlemisi nõrk hape.

NO_2' iooni saab eristada NO_3' ioonist järgmiste reaktsioonide abil.

1. Happed lagundavad nitriteid, eraldades pruuni NO_2 gaasi:

$$2NO_2' + 2H^{\cdot} = 2HNO_2,$$
$$2HNO_2 = NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O.$$

2. Kaaliumpermanganaat $KMnO_4$ hapendab väävelhappega hapustatud nitriti lahusega kuumutamisel NO_2' iooni NO_3' iooniks. Seejuures $KMnO_4$ lahus valastub:

$$5NO_2' + 2MnO_4' + 6H^{\cdot} = 5NO_3' + 2Mn^{\cdot\cdot} + 3H_2O.$$

$KMnO_4$ valastub aga ka mitme teise taandaja toimel, näiteks S'', SO_3'', AsO_3''', J', Br' jt.

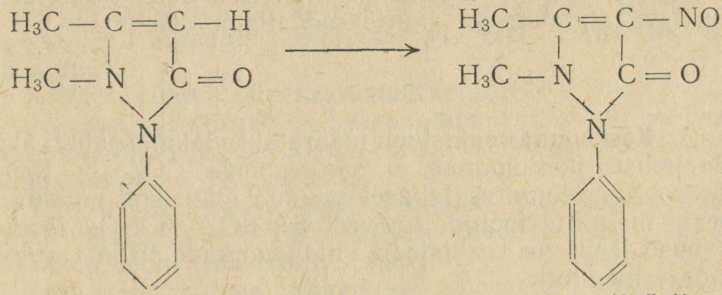
3. Sulfaniilhape ja alfa-naftüülamiin. Uuritava neutraalse või äädikhappelise lahuse tilgale uuriklaasil lisatakse sulfaniilhappe $H_2NC_6H_4SO_3H$ ja α-naftüülamiini $C_{10}H_7NH_2$ lahuseid, kumbagi lahust üks tilk. NO_2' iooni manulusel ilmub iseloomulik punane vär-

vus, mis on tingitud azovärvaine $H_2N-C_{10}H_6-N=N-C_6H_4-SO_3H$ tekkest.

4. Kaaliumjodiid KJ. Kui lisada nitriti lahusele KJ, mõni tilk CH_3COOH ja tärklise lahust, siis värvub tärklis eralduva vaba joodi toimel siniseks.

Analoogiliselt NO_2' ioonile toimivad ka mõned teised tugevad hapendajad, eraldades samuti vaba joodi (näiteks MnO_4' ja CrO_4'' jt.).

5. Antipüriin. 5—10 tilgale 5%-lisele antipüriini vesilahusele lisatakse 2—5 tilka uuritavat lahust ja seejärel 1 tilk kontsentreeritud H_2SO_4. Lahuse segamisel värvub see nitrozoantipüriini tekke tõttu roheliseks:



antipüriin nitrozoantipüriin

NO_2' ja NO_3' ioonide koosesinemisel tuleb NO_3' tõestamise eel eemaldada NO_2' ioon. Selleks kuumutatakse lahust tahke NH_4Cl või $(NH_4)_2SO_4$-ga:

$$NH_4^{\cdot} + NO_2' = N_2 \uparrow + 2H_2O.$$

4 tilgale uuritavale nitriti lahusele lisatakse mõni kübe tahket NH_4Cl või $(NH_4)_2SO_4$ ja kuumutatakse. Oodatakse reaktsiooni vaibumiseni ja vajadust mööda lisatakse uusi NH_4Cl või $(NH_4)_2SO_4$ hulki, kuni lahusest võetud proov ei anna enam reaktsiooni NO_2' ioonile (näiteks KJ-iga CH_3COOH ja tärklise juuresolekul).

Tuleb arvestada asjaolu, et nitritite kerge hapendumise tõttu esineb lahuses alati ka NO_3' iooni, mistõttu ei ole kunagi täielikku kindlust NO_3' ioonide tõestamisel. Ainult NO_3' iooni suured hulgad viitavad nitraatide esinemisele uuritavas lahuses. Seetõttu tuleb NO_3' tõestamisel kasutada vähemtundlikke reaktsioone (näiteks Cu-laastud kontsentreeritud H_2SO_4 juuresolekul).

§ 55. Anioonide segu analüüs

Enamasti tõestatakse anioone uuritava lahuse üksikosades, millest on eelnevalt eemaldatud kõik raskemetallid (võivad esineda ainult $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ ja $NH_4^{\cdot}$) (vt. lk. 141). Anioonid eraldatakse üksteisest ainult juhtudel, kui iooni tõestamiseks puudub iseloomulik reaktsioon. Seejuures eraldatakse ainult need anioonid, mis segavad otsitava anlooni tõestamist. Asudes mõne anlooni tõestamisele tuleb arvestada teiste lahuses viibivate ioonide mõju, et igal üksikjuhul leida sobiv analüüsi käik. Seetõttu alustatakse analüüsi eelkatsetest, mis võimaldab teha järeldusi ühtede või teiste ioonide esinemise kohta. Eelkatsed teostatakse uuritava alglahusega (mitte soodatõmmatisega!).

Eelkatsed

1. **Keskkonna reaktsioon** määratakse lakmuspaberi abil. Happelises keskkonnas ei saa esineda CO_3'' ja S_2O_3'' ioone. Kui seejuures lahusel puudub lõhn, siis puuduvad peale mainitud ioonide ka veel S'', SO_3'' ja NO_2' ioonid. Lahuse leelisene reaktsioon viitab nõrkade hapete anioonide esinemisele.

2. **Proov gaaside eraldumisele.** Osa neutraalset või nõrgalt leelisest lahust aurustatakse kuivaks. Tahkele jäägile valatakse peale mõni tilk $2n$ H_2SO_4 ja jälgitakse, kas toimub seejuures gaaside eraldumist. Võivad esineda järgmised juhud:

1) Eraldub värvusetu gaas:

a) gaas on mädamuna lõhnaga (H_2S) ja kutsub esile plumbitpaberi mustaks värvumise — esineb sulfiid-ioon S'';

b) gaas on terava põleva väävli lõhnaga (SO_2). Valastab hapustatud $KMnO_4$ lahusega niisutatud filterpaberi — esineb sulfit-ioon SO_3'' või tiosulfaat-ioon S_2O_3'';

c) gaas on lõhnatu; kutsub esile lubjavee või barüütvee hägustumise (CO_2) — esineb karbonaat-ioon CO_3''.

2) Eraldub pruun iseloomuliku lõhnaga gaas (NO_2) — esineb nitrit-ioon NO_2'.

Tuleb arvestada asjaolu, et koosesinemisel võivad mõned anioonid üksteise tõestamist takistada. Nii takistab SO_2 eraldumine CO_2 tõestamist. Karbonaatide tõesta-

miseks sulfitite ja tiosulfaatide manulusel, mis hapustamisel eraldavad SO_2 (SO_2 muudab barüütvee tekkiva $BaSO_4$ tõttu samuti häguseks), töödeldakse uuritavat lahust eelnevalt H_2O_2-ga (või $KMnO_4$-ga) ja alles seejärel asutakse CO_3'' tõestamisele. Seejuures hapenduvad sulfitid ja tiosulfaadid sulfaatideks ja ei sega karbonaatide tõestamist.

Kui SO_2 eraldumisega kaasneb hapustamisel ka veel väävli sadestumine, siis osutab see S_2O_3'' ja S'' ioonide esinemise võimalusele ning analüüsida tuleb lk. 129 antud skeemi järgi.

3. **Anioonide rühmade määramine $BaCl_2$ ja $AgNO_3$ abil.** Uuritava lahuse üksikosades, millest on eelnevalt eemaldatud raskemetallide katioonid, määratakse $BaCl_2$ ja $AgNO_3$ abil anioonide rühmade (I—III) esinemine või puudumine.

Esimese rühma esinemise määramiseks võetakse 2 tilka neutraalset või nõrgalt leelisest lahust (pH 7—9) ja lisatakse 2—3 tilka $BaCl_2$ lahust. Sademe teke osutab esimese rühma anioonide esinemisele.

Teise rühma määramiseks lisatakse 2—3 tilgale uuritavale lahusele 2—3 tilka $AgNO_3$. Sademe tekke korral lisatakse mõni tilk HNO_3. Sademe lahustumatus selles osutab teise rühma anioonide esinemise võimalusele (S_2O_3'' annab samuti Ag^+ iooniga sademe Ag_2S ja HNO_3-ga väävli sademe).

Kui $BaCl_2$ ja $AgNO_3$ sadet ei moodusta, siis on võimalik kolmanda rühma anioonide esinemine.

4. **Taandajate määramine.** Osa uuritavast lahusest neutraliseeritakse äädikhappega võimalikult täpselt (ei tohi tekkida happelist keskkonda) ja lisatakse tilgakaupa joodi lahust. Lahuse valastumine loksutamisel viitab anioonide-taandajate S'', SO_3'' ja S_2O_3'' esinemisele.

5. **Hapendajate määramine.** Taandajad (S'', SO_3'' ja S_2O_3'') takistavad hapendajate määramist, mistõttu nad eelnevalt kõrvaldatakse. Selleks lisatakse osale uuritavast lahusest $0{,}5n$ $Pb(CH_3COO)_2$ ja kuumutatakse. Tekkinud sade eemaldatakse tsentrifugeerimisel ja, olles veendunud sadestumise täielikkuses, kõrvaldatakse tsentrifugaadist plii-ioonid $2n$ Na_2SO_4 lahusega. Saadud lahust tsentrifugeeritakse ja tsentrifugaadis määratakse hapendajate esinemine: a) NO_2' ioon KJ-ga äädikhappelises keskkonnas; b) NO_2' ja NO_3' ioonid difenüülamiiniga.

1. SO_4'' — tõestatakse $BaCl_2$ lahusega. Tekib valge $BaSO_4$ sade, mis ei lahustu soolhappes. S_2O_3'' ja SiO_3'' ioonide manulusel hapustatakse lahust 2*n* HCl-ga, kuumutatakse, tsentrifugeeritakse ja toimitakse tsentrifugaadisse $BaCl_2$ lahusega.

2. SO_3'' — tõestatakse joodi valastumise järgi neutraalses keskkonnas. S'' ja S_2O_3'' ioonid segavad seda reaktsiooni. Viimaste esinemisel toimitakse, nagu kirjeldatud lk. 129.

3. S_2O_3'' — tõestatakse joodi valastumise järgi neutraalses keskkonnas ja väävli häo tekke järgi lahuse hapustamisel. S'' ja SO_3'' ioonide manulusel teostatakse analüüs, nagu kirjeldatud lk. 129.

4. CO_3'' — tõestatakse eelkatsetel (vt. lk. 134) või uuritava alglahuse üksikosas CO_2 eraldumise järgi hapustamisel (barüüt- või lubjavesi muutub häguseks). CO_3'' tõestamine SO_3'' ja S_2O_3'' manulusel on kirjeldatud lk. 134.

5. SiO_3'' — tõestatakse ränihappe geeli tekke järgi NH_4Cl toimel (kuumutamisel). Ränihappe geel võib eralduda ka veel lahuse ettevaatlikul hapustamisel mõne mineraalhappega (vt. lk. 121).

6. PO_4''' — tõestatakse: a) kollase $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ sademe tekke järgi ammooniummolübdaadi toimel nõrgal kuumutamisel. Taandajate manuluse korral tuleb eelnevalt uuritavat lahust mõne minuti vältel kontsentreeritud HNO_3-ga keeta; b) valge kristalse $MgNH_4PO_4$ sademe tekke järgi magneesiumsoola toimel NH_4OH ja NH_4Cl juuresolekul.

7. BO_2' ja B_4O_7'' — tõestatakse boorhappeetüülestri leegi rohelise värvuse järgi (vt. lk. 124).

8. Cl' — tõestatakse teiste halogeenide ja S'' ning S_2O_3'' ioonide puudumisel $AgNO_3$ lahusega (tekib valge sade, mis ei lahustu HNO_3-s, kuid lahustub NH_4OH-s, sadestudes uuesti lahuse hapustamisel). Br', J', S'', S_2O_3'' ja SO_3'' ioonide juuresolekul toimub Cl' iooni tõestamine, nagu kirjeldatud lk. 130.

9. J' ja Br' — taandajad S'', SO_3'' ja S_2O_3'' segavad nende ioonide tõestamist, mistõttu need eemaldatakse, keetes uuritavat lahust väävelhappega. Kui seejuures lahus muutub kollakaks, osutab see J' ja NO_2' ioonide esinemisele. Vaba joodi olemasolu lahuses tõestatakse bensooli (või kloroformi) kihi lillaks värvumise järgi. Kui lahus

H_2SO_4-ga keetmisel ei muutunud kollaseks, siis toimitakse, nagu kirjeldatud lk. 126. Pärast J' iooni tõestamist asutakse Br' iooni tõestamisele kloorvee abil.

10. S'' — tõestatakse kadmiumsoola lahusega. Kollase CdS sademe teke tõestab S'' iooni esinemist.

11. NO_2' — võib taandajate puudumisel tõestada juba eelkatsetel pruuni gaasi (NO_2) eraldumise järgi lahuse hapustamisel ning J_2 eraldumise järgi KJ-st äädikhappelises keskkonnas, kust eelnevalt on pliiatsetaadi abil eemaldatud tõestamist takistavad S'', SO_3'' ja S_2O_3'' ioonid.

12. NO_3' — tõestatakse taandades NO_3' leeliseses keskkonnas metalse alumiiniumi või tsingi abil kuni vaba NH_3-ni. Samuti võib kasutada tõestamiseks difenüülamiini. Tõestamist segab NO_2' ioon, mis tuleb eelnevalt eemaldada, keetes uuritavat lahust $(NH_4)_2SO_4$-ga või NH_4Cl-ga (vt. lk. 133).

VIII. AINE ANALÜÜSI ÜLDKÄIK

(katioonide ja anioonide tõestamine)

Analüüsiks määratud aine hulk jagatakse kolme ossa: üht osa kasutatakse katioonide, teist anioonide tõestamiseks, kuna kolmandat kasutatakse eelkatsetel.

§ 56. Analüüsitav proov on vedelik

Eelkatsed

1. Värvus ja lõhn. Kõigepealt tuleb jälgida lahuse värvust ja lõhna. Värvus võib osutada järgmiste ioonide esinemisele: $Co^{\cdot\cdot}$, CrO_4'', Cr_2O_7'', $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, seejuures roosa või punane värvus on omane $Co^{\cdot\cdot}$ ioonile, oranžpunane — Cr_2O_7'' ioonile, kollane — CrO_4'' ioonile, kollakas — $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ioonile või leelismetallide sulfiididele ja polüsulfiididele, roheline — $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ ja $Cu^{\cdot\cdot}$ ioonidele kloriidide manulusel, roheline — $Fe^{\cdot\cdot}$ ioonile, sinine — $Cu^{\cdot\cdot}$ ioonile SO_4'' või NO_3' ioonide manulusel, sinine — $Co^{\cdot\cdot}$ ioonile tugevalt happelises keskkonnas.

Mitme värvilise iooni esinemise korral ei saa lahuse värvuse järgi teha otsust mõne iooni esinemise kohta uuritavas lahuses.

Lõhna järgi võib kindlaks teha ainult lenduvaid ühendeid, näiteks NH_3, HCl, HNO_3, CH_3COOH, H_2S.

2. Reaktsioon lakmuspaberi suhtes.

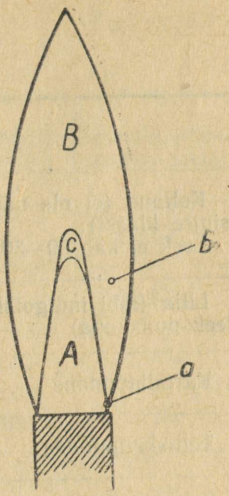
a) Vedelik (lahus) on neutraalse reaktsiooniga. Sel korral ei sisalda ta vaba hapet ega alust. Samuti puuduvad happelised soolad ja soolad, mis võiksid laguneda hüdrolüütiliselt (kui tegemist on vesilahusega).

b) Vedelik on leelisese reaktsiooniga. Leelisese reaktsiooni puhul esinevad lahuses OH' ioonid ülekaalus, võrreldes $H^{\cdot}$ ioonidega. See võib olla tingitud esmajoones leelis- või leelismuldmetallide hüdroksüüdide ja peroksüüdide esinemisest või nõrkade hapete leelisme-

tallide soolade hüdrolüüsist (karbonaadid, boraadid, silikaadid, sulfiidid jt.).

c) Vedelik on happelise reaktsiooniga. Lahuses võib olla vabu happeid, happelisi sooli ja nõrga aluse ning tugeva happe sooli, mille hüdrolüüsil tekivad H^+ ioonid.

3. Leegi värvumise katse. Puhastatud ja hõõgutatud plaatinatraadi (või kroomnikkeltraadi) silmusega haaratakse uuritavat lahust (või veel parem, selle aurustamisel saadud tahket jääki) ja viiakse gaasipõleti leeki, algul leegi madalama temperatuuriga alumisse ossa ja seejärel leegi kõrgema temperatuuriga ülemisse ossa (joonis 20). Seejärel võetakse traat leegist ja kastetakse soolhappesse, et muuta vähelenduvaid sooli kergestilenduvateks kloriidideks. Paljud katioonid värvivad leegi selle katse juures erinevalt (tabel 12).



Joonis 20. Gaasipõleti leegi ehitus.

A — õhu ja gaasi segu; *B* — hapendav leegiosa; *C* — taandav leegiosa; *a* — madalaima temperatuuriga leegiosa; *b* — kõrgeima temperatuuriga leegiosa.

4. Katse booraksheImega. Kuumaksaetud plaatinatraadi (või kroomnikkeltraadi) otsaga võetakse booraksit ja kuumutatakse sulaks. Niiviisi saadud boorakshelmega võetakse vähe lahust või selle aurustamisel saadud jääki ja hõõgutatakse algul gaasipõleti leegi hapendavas ja seejärel taandavas osas (vt. joonis 20). Helme värvused, mis tekivad mitmesuguste ioonide manulusel, on antud tabelis 13.

5. Rühmade kindlakstegemine, millesse kuuluvad uuritavas lahuses esinevad katioonid. Umbes 10 tilgale uuritavale lahusele lisatakse niisama palju $2n$ HCl lahust. Valge sademe ilmumine tõestab hõbeda alarühma katioonide esinemist. Sade eraldatakse tsentrifugeerides ja juhitakse selgesse tsentrifugaati H_2S. Sademe teke osutab IV ja V rühma katioonide esinemisele. Tuleb jälgida sademe värvust. Sade eemaldatakse tsentrifugeerides ja lahusele lisatakse NH_4Cl ja $2n$ NH_4OH kuni leelisese reaktsioonini ning seejärel

Tabel 12

Leegi värvumine

Leegi värvus	Aines esinev metall
Kollane (ei ole nähtav läbi indigolahuse või sinise klaasi). Leek ei kao 20—30 sek. vältel	Na
Lilla (läbi indigolahuse või sinise klaasi näib leek punakana)	K
Karmiinpunane	Sr
Telliskivipunane	Ca
Rohekaskollane	Ba
Roheline	Cu, Bi
Sinine	Cu, Pb, As, Sb

$(NH_4)_2S$ lahust. Sademe eraldumine viitab III rühma katioonide esinemisele (jälgida sademe värvust). Sade eraldatakse tsentrifugeerides ja tsentrifugaati hapustatakse HCl-ga. Lahust keedetakse kuni H_2S eemaldumiseni, aurustatakse kuivaks ja hõõgutatakse ammooniumsoolade eemaldamiseks. Kuivjäägile lisatakse 5—10 tilka vett, 5 tilka NH_4Cl lahust ja $2n$ NH_4OH kuni leelisese reaktsioonini. Saadud segu kuumutatakse kuni keemiseni ja lisatakse $(NH_4)_2CO_3$. Sademe ilmumine viitab II rühma katioonide esinemisele. Esimese rühma katioonidel puudub rühmareaktiiv ja neid tõestatakse erireaktsioonidega.

6. Katioonide tõestamine. Kui selgus, et uuritavas lahuses esineb ainult üks katioonide rühm, siis sadestatakse see rühmareaktiiviga ja sademes tõestatakse vastava rühma katioonid. Kui avastati uuritavas lahuses mitme rühma katioonide esinemine, siis asutakse kõigi viie rühma katioonide analüüsile (vt. tabel 10).

7. Anioonide tõestamine. Kui katioonide analüüsil selgus, et uuritavas lahuses esineb peale leelis-

Tabel 13

Boorakshelme värvumine

Helme värvus hapendavas leegis (pärast jahtumist)	Helme värvus taandavas leegis (pärast jahtumist)	Lahuses (aines) esinev metall
Roheline	roheline	Cr
Sinine	sinine	Co
Sinakasroheline	punakaspruun	Cu
Kollakaspruun	määrdunud roheline	Fe
Määrdunud pruun	hall punase või violetse varjundiga	Ni
Lilla	värvusetu	Mn
Värvusetu	karmiinpunane (Cu jälgede juuresolekul)	Sn
Värvusetu või väheiseloomulikult värvunud	hall	Zn. Ag, Pb, Bi, Cd, Sb

metallide katioonide veel II—V rühma katioone, tuleb nad enne anioonide analüüsi eemaldada. Seda saavutatakse lahuse keetmisel Na_2CO_3-ga. Seejuures lähevad lahuses olevad anioonid lahusesse vastavate naatriumisooladena, katioonid aga jäävad karbonaatidena või hüdroksüüdidena sademesse. Lahus tsentrifugeeritakse ja saadud tsentrifugaati («soodatõmmatis») kasutatakse pärast neutraliseerimist anioonide tõestamiseks.

Soodatõmmatise valmistamiseks võetakse 25—30 tilka uuritavat lahust ja leelistatakse värskeltvalmistatud $3n$ Na_2CO_3 lahusega, siis lisatakse viimast veel 25—30 tilka. Lahust keedetakse umbes 5 minutit, asendades vajaduse järgi keetmisel aurustunud vett. Seejärel lahus tsentrifugeeritakse. Sadet säilitatakse mõnede selle töötlemise juures halvasti lahustuvate anioonide tõestamiseks, saadud lahust aga kasutatakse pärast neutraliseerimist anioonide tõestamiseks. Tsentrifugaadi neutraliseerimiseks kasu-

tatakse äädikhapet (kui tahetakse tõestada CH_3COO^- iooni, siis tuleb teine osa tsentrifugaadist neutraliseerida lämmastikhappega). Neutraliseerimine peab toimuma võimalikult täpselt (pH $\approx$ 7), et mitte uuesti lahusesse viia soodaga sadestatud katioone.

Sade, mis tekkis uuritava lahuse töötlemisel soodaga, võib pärast II—V rühma katioonide (ja $Mg^{\cdot\cdot}$) karbonaatide ja hüdroksüüdide sisaldada veel fosfaate, sulfiide, silikaate ja hõbeda halogeniide. Seetõttu, kui soodaga töötlemisel saadud tsentrifugaadis ei õnnestu tõestada PO_4''', S'', S_2O_3'' ja halogeniid-ioone, tuleb neid otsida eelmainitud sademest (või uuritavast alglahusest).

Anioonide edasine analüüs on kirjeldatud §-s 55, p. 3—5.

§ 57. Analüüsitav proov on tahke aine (mitte metall)

1. **Eelkatsed.** Uuritav proov pulbristatakse, puistatakse valgele paberilehele ja vaadeldakse luubiga, et kindlaks teha, kas aine on ühtlik või mitme aine segu. Igal ainel on oma värvus. Näiteks CuO, NiO, Fe_3O_4, FeS, NiS, CoS, CuS, HgS, Hg_2S, Ag_2S, PbS, MnO_2 ja süsinik on mustad; Fe_2O_3, CdO, Bi_2S_3 ja PbO_2 on pruunid; enamik vase sooli on sinised; kolmevalentse kroomi ja nikli soolad ning vaskkarbonaat ja vasehalogeniidid on rohelised; HgO, CdS, SnS_2, As_2S_3, As_2S_5, PbO, PbJ_2 ja enamik kromaate on kollased; Ag_2CrO_4, HgO, HgS, Pb_3O_4, Sb_2S_5 ja bikromaadid on punased või oranžid; koobalti soolad, kahevalentse mangaani ühendid ja permanganaadid on roosad või tumepunased.

Leekreaktsioonid ja boorakshelme katsed teostatakse nagu eespool kirjeldatud.

2. Aine lahustamine ja katioonide tõestamine. a) Väga väike pulbristatud tahke aine hulk (mahult umbes tuletikupea suurune) puistatakse tsentrifuugiklaasi ja töödeldakse pideval segamisel 15—20 tilga destilleeritud veega. Kui vaja, siis kuumutatakse vedelikku 2—3 min. vesivannil.

Kui aine täielikult ei lahustu, tuleb välja selgitada, kas osa ainest ei ole läinud lahusesse. Selleks tsentrifugeeritakse vedelikku ja 2—3 tilka tsentrifugaati aurustatakse uuriklaasil kuivaks. Aurutusjääk näitab aine osalist lahustuvust vees. Sel juhul analüüsitakse vees lahustunud osa

sademest eraldi. Sadet aga lahustatakse, nagu on kirjeldatud allpool.

Kui aine lahustub vees täielikult, siis viiakse katioonide analüüsiks määratud osa tervenisti (0,02—0,03 g) lahusesse ja saadud lahust analüüsitakse tabeli 10 järgi.

b) Juhul, kui aine ei lahustu vees või lahustub ainult osaliselt, püütakse teda lahustada hapetes.

Vähest hulka ainet töödeldakse katseklaasis 2*n* HCl-ga. Jälgitakse, kas seejuures ei eraldu gaase (CO_2, SO_2, H_2S, NO_2), mida tuleb arvestada anioonide edasisel analüüsil. Kui aine külmalt ei lahustu, kuumutatakse vedelikku. Kui ka sel juhul lahustumist ei toimu, eemaldatakse lahjendatud hape ja asendatakse kontsentreerituga.

Sõltumata eespool teostatud katsete resultaatidest kuumutatakse teist aine proovi 6*n* HNO_3-ga.

Kui aine ei lahustu ei HCl-s ega ka HNO_3-s eraldi võetuna, püütakse teda lahustada nende segus (s. o. kuningvees) kuumutamisel.

Mõned ained ei lahustu hapetes. Siia kuuluvad paljud silikaadid, hõbeda halogeniidid, raskestilahustuvad sulfaadid, mõned oksüüdid, sulapagu, väävel, süsi ja mõned teised ained. Nende ainete lahusesse viimine toimub nagu on kirjeldatud punktis 2, *c*.

Hapetega saadud lahustest eemaldatakse happe liig aurustamise teel. Aurustamisel eemaldub lahusest suurem osa neist anioonidest, mille juuresolek segab katioonide tõestamist.

PO_4''' ioonid (mis segavad analüüsi, põhjustades II katioonide rühma ja $Mg^{''}$ iooni koossadestumist III rühmaga $(NH_4)_2S$ toimel) seejuures aga ei eemaldu. Katioonide analüüsi käik PO_4''' ioonide manulusel on kirjeldatud §-s 58.

K a t i o o n i d e a n a l ü ü s i k s k a s u t a t a v a l a h u s e v a l m i s t a m i s e k s võetakse, lähtudes eelkatsetest, kõige sobivam hape-lahusti, näiteks 6*n* HNO_3, ja töödeldakse viimasega (25—30 tilka) tiiglisse puistatud 0,02—0,03 g uuritavat ainet. Vedelikku keedetakse ja aurustatakse (vältides tahke jäägi hõõgutamist) kuivaks (tõmbekapis!). Nüüd lisatakse tiiglisse 25—30 tilka vett, segatakse lahustumise kiirendamiseks ja valatakse tiigli sisu tsentrifuugiklaasi. Kui aine happes täielikult ei lahustu, siis tsentrifugeeritakse vedelikku ja sadet uuritakse p. 2, *c* järgi.

Lahuses tõestatakse katioonid nagu tavaliselt (vt. tabel 10).

c) Hapetes lahustumatute ainete lahusesse viimiseks sulatatakse hästipeenestatud uuritava aine proov umbes kuuekordse hulga Na_2CO_3 ja K_2CO_3 seguga. Sulam lahustatakse lahjendatud HCl-s, lisatakse juurde kontsentreeritud HCl ja aurustatakse 2—3 korda kuivaks (ränihappe lahustumatuks muutmiseks). Viimase aurustamise jääki kuumutatakse mõne tilga kontsentreeritud HCl-ga, lisatakse 20—30 tilka vett ja pärast lahustamata jäänud ränihappe eemaldamist tsentrifugeerimise teel uuritakse lahust katioonide esinemise kindlakstegemiseks tavalisel viisil (vt. tabel 10).

3. Anioonide tõestamine. Umbes 0,005 g uuritava aine pulbrit segatakse väikeses keeduklaasis (või tiiglis) 0,2 g veevaba Na_2CO_3-ga, lisatakse 50—60 tilka destilleeritud vett ja keedetakse nõrgalt umbes 5 minuti vältel (klaaspulgaga segades!), lisades keetmisel aurustunud vee asemele tilkhaaval destilleeritud vett. Seejärel viiakse keeduklaasi (või tiigli) sisu tsentrifuugiklaasi. Tsentrifugeeritakse ja tsentrifugaadis tõestatakse anioonid tavalisel viisil (vt. § 55). Sadet aga uuritakse mõnede lahusesse mitteläinud ioonide esinemisele (vt. lk. 142).

Neil juhtudel, mil aine lahusesse viimiseks (katioonide tõestamise eesmärgil) tuleb teda sulatada kokku Na_2CO_3 ja K_2CO_3 seguga (vt. p. 2, *c*), tõestatakse anioone selle segu lahustamisel vees saadud lahuses. Eelnevalt anioonide tõestamisele tuleb aga lahus neutraliseerida (CH_3COOH-ga ja HNO_3-ga), nagu oli kirjeldatud eespool (§ 56, p. 6).

Neutraalses lahuses tõestatakse anioonid tavalisel viisil.

§ 58. III—I rühma katioonide analüüsi käik PO_4''' iooni manulusel

PO_4''' iooni manulusel sadestuvad II ja III rühma katioonid ja $Mg^{\cdot\cdot}$ ioon $(NH_4)_2S$-iga sadestamisel koos III rühmaga, mistõttu enne III—I rühma katioonide tõestamist tuleb PO_4''' ioon eemaldada.

1. **Eelkatsed ja $Fe^{\cdot\cdot}$ hapendamine.** Lahust, mis on saadud IV ja V rühma sadestamisel H_2S-iga, aurustatakse H_2S eemaldamiseks, kuni seda jääb järele 20—30 tilka.

Eraldunud väävel eemaldatakse tsentrifugeerides ja kahevalentse raua hapendamiseks kolmevalentseks lisatakse lahusele 4—5 tilka H_2O_2. Saadud lahuse üksikosades tõestatakse:

a) PO_4''' ioon — molübdeenvedelikuga;

b) Fe''' ioon — $K_4[Fe(CN)_6]$ lahusega HCl juuresolekul;

c) NH_4^+ ioon — tavaliste reaktsioonidega.

Kui esineb PO_4''' ioon, tuleb III—I rühma katioonide analüüsiks kasutada erikäiku, mis on kirjeldatud alljärgnevalt. Vastasel korral toimub aga analüüs tavalisel viisil (vt. tabel 10).

2. PO_4''' i o o n i e e m a l d a m i n e. Lahuse ülejäänud osale lisatakse tilkhaaval NH_4OH, kuni tekib püsiv fosfaatide ja hüdroksüüdide hägu (või leelisese reaktsioonini, kui hägu ei teki). Seejärel lisatakse lahusele tilkhaaval $2n$ HCl, kuni sade kaob (või kuni lahuse happelise reaktsioonini).

Saadud nõrgalt happelisele lahusele lisatakse 15—20 tilka 30% NH_4CH_3COO lahust (pH $\approx$ 5). Kui esinevad Fe''' ioonid, siis värvub lahus raudatsetaadi moodustumise tõttu punakaspruuniks. Kui seda ei esine, lisatakse tilkhaaval $FeCl_3$ lahust seni, kuni tekib punakaspruun värvus. Fe''' ioonid sadestavad seejuures PO_4''' ioone $FePO_4$-na. Fe''' ioonide liig on kahjulik, sest ta viib sademe kompleksühendina uuesti lahusesse. Vedelik koos sademega valatakse keeduklaasi või tiiglisse ja keedetakse 2—3 minutit Fe''' ioonide liia sadestamiseks. Lahust tsentrifugeeritakse kuumalt. Sadet pestakse ja pesuveed heidetakse kõrvale.

Fosfaatide ja aluseliste atsetaatide (Al, Fe, Cr) sadet analüüsitakse p. 3 järgi, tsentrifugaati aga p. 4 järgi.

3. **Al''' ja Cr''' ioonide tõestamine.** Sade lahustatakse mõnes tilgas kuumas $2n$ H_2SO_4 lahuses. Tsentrifugeeritakse. Tsentrifugaadile lisatakse $6n$ NaOH lahust kuni leelisese reaktsioonini ja seejärel veel 5—6 tilka leelist liias ning 4—5 tilka 3% H_2O_2 lahust. Katseklaasi kuumutatakse 2—3 minutit. Seejuures Cr''' ioonid hapenduvad CrO_4'' ioonideks, mis koos AlO_2' ioonidega ja leelise liiaga lähevad lahusesse, raud aga raudfosfaadina ja raudhüdroksüüdina sadestub välja. Kuna Fe''' ioonid on juba eelkatsetes tõestatud, siis sadet ei analüüsita.

Tsentrifugaadi üksikosades tõestatakse CrO_4'' ja Al'''

ioonid, nagu on kirjeldatud III rühma katioonide analüüsi puhul (vt. tabel 6, p. 9—10).

4. III, II ja I rühma katioonide tõestamine. Tsentrifugaat, mis saadi p. 2 juures, võib sisaldada III, II ja I rühma katioone. Nende analüüs teostub tavalisel viisil (§ 24, tabel 6).

KASUTATUD JA SOOVITATAV KIRJANDUS

1. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа. Изд. третье. Гос. научно-техн. изд. литературы, Москва, 1958.
2. Барков С. А., Ронжина Н. М. Качественный анализ. Госиздат «Советская наука», Москва 1957.
3. Блок Н. И. Качественный химический анализ. Государственное научно-техническое издательство литературы. Москва—Ленинград 1952.
4. Тредвелл Ф. П., Голл В. Т. Качественный анализ. Госхимиздат, Москва—Ленинград 1946.
5. Шемякин Ф. М., Карпов А. Н., Брусенцов А. Н. Аналитическая химия. Часть первая: Качественный химический полумикроанализ. Медгиз, Москва 1957.
6. Paris, A. Keemilise analüüsi praktikum I. Kvalitatiivne analüüs. RK «Teaduslik Kirjandus», Tartu, 1948.

LISA

I. POOLMIKROANALÜÜSIL KASUTATAVAD REAKTIIVID

A. Hapete ja aluste lahused

Happe või aluse nimetus ja valem	Normaalsus (ligikaudu)	Valmistamise juhis
1	2	3
Väävelhape H_2SO_4		
kontsentr. (erikaal 1,84)	36	
lahjendatud	2	945 ml veele lisatakse 55 ml H_2SO_4 (e. = 1,84)
Soolhape HCl		
kontsentr. (erikaal 1,19)	12	
lahjendatud	2	Segatakse 836 ml vett 167 ml HCl-ga (e. = 1,19)
Lämmastikhape HNO_3		
kontsentr. (erikaal 1,4)	16	
lahjendatud	6	Segatakse HNO_3 (e. = 1,4) võrdse mahuosa destilleeritud veega
Äädikhape CH_3COOH		
kontsentr. (erikaal 1,05)	17	
lahjendatud	2	Segatakse 116 ml konts. CH_3COOH 884 ml destilleeritud veega
Ammooniumhüdroksüüd NH_4OH		
kontsentr. (erikaal 0,90)	13	
lahjendatud	2	Segatakse 687 ml vett 133 ml kontsentreeritud NH_4OH-ga
lahjendatud	6	Segatakse 145 ml vett 105 ml kontsentreeritud NH_4OH-ga
Barüütvesi $Ba(OH)_2$	0,4	Küllastatud lahus

1	2	3
Naatriumhüdroksüüd		
NaOH kontsentreeritud	6	250 g NaOH lahustatakse vees ja lahjendatakse kuni 1 liitrini
lahjendatud	2	80 g NaOH lahustatakse vees ja lahjendatakse kuni 1 liitrini
Kaaliumhüdroksüüd KOH	2	112 g KOH lahustatakse vees ja lahjendatakse kuni 1 liitrini
Lubjavesi $Ca(OH)_2$	0,05	Küllastatud lahus

B. Soolade ja erireaktiivide lahused

Soola või reaktiivi nimetus ja valem	Normaalsus (ligikaudne)	Valmistamise juhis
1	2	3
Ammooniumatsetaat NH_4CH_3COO	4	300 g NH_4CH_3COO lahustatakse vees ja lahjendatakse veega 1 liitrini
Ammooniumjodiid NH_4J	1	145 g NH_4J lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Ammooniumkarbonaat $(NH_4)_2CO_3$ (II rühma katioonide rühmareaktiiv)	2	96 g pulbristatud $(NH_4)_2CO_3$ lahustatakse 1 liitris $2n$ NH_4OH lahuses
Ammooniumkarbonaat (reaktiiv Cl' tõestamiseks)	2,5	140 g $(NH_4)_2CO_3$ lahustatakse 860 ml vees
Ammooniumkloriid NH_4Cl	1	54 g NH_4Cl lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
„	2	108 g NH_4Cl lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
„ (küllastatud lahus)	—	290 g NH_4Cl lahustatakse 1 liitris vees ja lahust filtreeritakse

1	2	3
Ammooniummolübdaat $(NH_4)_2MoO_4$ 2% vesilahus (vt. samuti molübdeenvedelikku)	—	20 g $(NH_4)_2MoO_4$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Ammooniumnitraat NH_4NO_3	2,5	200 g NH_4NO_3 lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Ammooniumoksalaat $(NH_4)_2C_2O_4$	0,5	35 g $(NH_4)_2C_2O_4$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Ammooniumpersulfaat $(NH_4)_2S_2O_8$	0,5	57 g $(NH_4)_2S_2O_8$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Ammooniumrodaniid NH_4CNS	0,5	38 g NH_4CNS lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
sama (küllastatud lahus Co^{++} tõestamiseks)	—	Küllastatud vesilahus
Ammooniumsulfaat $(NH_4)_2SO_4$	—	50 g $(NH_4)_2SO_4$ lahustatakse 100 ml kuumas vees. Pärast jahtumist filtreeritakse
Ammooniumsulfiid $(NH_4)_2S$ (III rühma katioonide rühmareaktiiv)	6	Juhitakse H_2S 200 ml konts. NH_4OH lahusesse kuni küllastumiseni. Seejärel lisatakse veel 200 ml konts. NH_4OH ja lahjendatakse veega kuni 1 liitrini
Ammooniumtetrarodaanmerkuriaat $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$	—	8 g $HgCl_2$ ja 9 g NH_4CNS lahustatakse 100 ml vees
Alisariinnaatriumsulfonaat $C_{14}H_5O_2(OH)_2 \cdot SO_3Na$	—	Küllastatud lahus 95% etanoolis
Aluminoon $C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_3$	—	1 g aluminooni lahustatakse 1 liitris vees
Baariumkloriid $BaCl_2$	0,5	61,1 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini

1	2	3
Bensidiin $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot 2CH_3COOH$	—	Bensidiinatsetaadi küllastatud lahus 30% äädikhappes
Broomvesi	—	Broomi küllastatud vesilahus
Difenüülamiin $(C_6H_5)_2NH$	—	1 g difenüülamiini lahustatakse 100 ml konts. H_2SO_4 (e. = 1,84) lahuses
Ditizoon $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$	—	0,01 g ditizooni lahustatakse 100 ml-s CCl_4 või $CHCl_3$-s
Elavhõbe(II)kloriid $HgCl_2$	0,2	27,2 g $HgCl_2$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Hõbenitraat $AgNO_3$	0,1	17,0 g $AgNO_3$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
sama (kontsentreeritud lahus)	1	170 g $AgNO_3$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Joodilahus	—	1,3 g joodi ja 3 g KJ lahustatakse väheses vees ja lahjendatakse veega 1 liitrini
Kaaliumbikromaat $K_2Cr_2O_7$	1,5	73,8 g $K_2Cr_2O_7$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumbromiid KBr	0,5	59,5 g KBr lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumdivesinikantimoniaat KH_2SbO_4	—	22 g KH_2SbO_4 lahustatakse kuumutamisel 1 liitris vees. Keedetakse 3—5 minutit kuni soola lahustumiseni. Jahutatakse kiiresti ja lisatakse 35 ml 6*n* KOH lahust. Jäetakse seisma järgmise päevani. Filtreeritakse
Kaaliumferritsüaniid $K_3[Fe(CN)_6]$	1	109,7 g $K_3[Fe(CN)_6]$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumferrotsüaniid $K_4[Fe(CN)_6]$	1	105,6 g $K_4[Fe(CN)_6]$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini

1	2	3
Kaaliumjodiid KJ	0,5	83,0 g KJ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumkromaat K_2CrO_4	0,5	48,5 g K_2CrO_4 lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumnitrit KNO_2	0,5	42,5 g KNO_2 lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumpermanganaat $KMnO_4$	0,5	15,8 g $KMnO_4$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
sama (küllastatud lahus)	—	Küllastatud vesilahus
Kaaliumrodaniid KCNS (küllastatud lahus atsetoonis)	—	Küllastatud lahus atsetoonis
Kadmiumnitraat $Cd(NO_3)_2$	0,5	77,1 g $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Kaltsiumnitraat $Ca(NO_3)_2$	0,5	59,0 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Kipsivesi $CaSO_4$	0,03	Küllastatud vesilahus
Kloorvesi	—	Kloori küllastatud vesilahus
Koobaltnitraat $Co(NO_3)_2$	—	2 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Magnesiaalsegu $MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$	—	100 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ja 100 g NH_4Cl lahustatakse vees, lisatakse juurde 50 ml konts. NH_4OH ja lahjendatakse veega kuni 1 liitrini
Mangaannitraat $Mn(NO_3)_2$	0,5	72 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Metüleensinine	—	0,5 g metüleensinist lahustatakse 100 ml 2*n* CH_3COOH-s
Molübdeenvedelik	—	150 g $(NH_4)_2MoO_4$ lahustatakse 1 liitris destilleeritud vees ja saadud lahus valatakse 1 liitri HNO_3 (e. = = 1,2) lahusesse (mitte ümberpöördult!). Seejuures

1	2	3
		eraldub algul valge sade, mis lahustub. Lahusel lastakse 48 tundi seista ja sade (kui see esineb) eraldatakse dekanteerides
Naatriumatsetaat $NaCH_3COO$	1	136,1 g $NaCH_3COO$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Naatriumvesinikfosfaat Na_2HPO_4	0,5	59,7 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Naatriumvesiniktartraat $NaHC_4H_4O_6$	1	172,1 g $NaHC_4H_4O_6$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Naatriumkarbonaat Na_2CO_3	0,5	26,5 g Na_2CO_3 lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Naatriumkloriid NaCl (küllastatud lahus)	—	Küllastatud vesilahus
Naatriumkoobaltinitrit $Na_3[Co(NO_2)_6]$	—	a) 21 g keemiliselt puhast $NaNO_2$ ja 29 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ lahustatakse 50 ml destilleeritud vees ja hapustatakse 1 ml 80%-lise CH_3COOH-ga. Lastakse seista 24 tundi. Filtreeritakse ja lahjendatakse kuni 100 ml-ni. b) 3,43 g $Na[Co(NO_2)_6] \cdot \frac{1}{2} H_2O$ lahustatakse 100 ml vees
Naatriumsulfaat Na_2SO_4	2	322,2 g $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Naatriumsulfiid Na_2S (V rühma katioonide rühmareaktiiv)	—	480 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ ja 40 g NaOH lahustatakse 1 liitris vees
Naatriumsulfit Na_2SO_3	0,5	63,0 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini

1	2	3
Naatriumtiosulfaat $Na_2S_2O_3$	0,5	62,0 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Nessleri reaktiiv	—	115 g HgJ_2 ja 80 g KJ lahustatakse väheses vees ja lahjendatakse 500 ml-ni. Lisatakse juurde 500 ml 6*n* NaOH lahust. Seismisel võib tekkida anuma põhjale sade
α-naftüülamiin	—	Keedetakse 0,3 g α-naftüülamiini 20 ml vees ja lisatakse juurde 150 ml 2*n* CH_3COOH lahust
Nitroprussiidnaatrium	—	3 g nitroprussiidnaatriumi lahustatakse 100 ml vees
Oksükinoliin C_9H_6NOH	—	2,5 g oksükinoliini lahustatakse 100 ml 6% äädikhappes
Pliiatsetaat $Pb(CH_3COO)_2$	0,5	95,0 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Raudkloriid $FeCl_3$	0,5	45,0 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Strontsiumnitraat $Sr(NO_3)_2$	0,5	52,9 g $Sr(NO_3)_2$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Sulfaniilhape	—	0,5 g sulfaniilhapet lahustatakse 150 ml 2*n* äädikhappes
Tinakloriid $SnCl_2$	0,5	56,4 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini
Tärkliselahus	—	1 g tärklist hõõrutakse vähese hulga külma veega. Saadud vedel segu valatakse 100 ml keeva vette ja keedetakse mõni minut. Jahutatakse
Tšugajevi reaktiiv (dimetüülglüoksiim)	—	10 g dimetüülglüoksiimi lahustatakse 1 liitris 95% etanoolis
Vasknitraat $Cu(NO_3)_2$	0,5	60,4 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ lahustatakse 1 liitris vees

1	2	3
Vesinikülihapend H_2O_2	—	10 ml 30% H_2O_2 lahust lahjendatakse veega kuni 100 ml-ni
Vismutnitraat $Bi(NO_3)_3$	—	1 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ lahustatakse 100 ml nõrgalt HNO_3-ga hapustatud vees

C. Orgaanilised lahustid

1. Atsetoon $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$.
2. Etüülalkohol (80%) C_2H_5OH.
3. Dietüüleeter $(C_2H_5)_2O$.
4. Bensool C_6H_6.
5. Kloroform $CHCl_3$.
6. Väävelsüsinik CS_2.

D. Reaktiivpaberid

1. Lakmuspaber, sinine.
2. Lakmuspaber, punane.
3. Pliiatsetaadi 10% lahusega immutatud paber.
4. Merkuronitraadi 2% lahusega immutatud paber.
5. Tärklisepaber — filterpaber, mis on immutatud 1% tärkliselahusega.
6. Kurkumpaber — kurkumatinktuuriga immutatud filterpaber.

E. Tahked ained

1. Metalne alumiinium (laastud).
2. Metalne raud (laastud).
3. Metalne magneesium.
4. Metalne vask (laastud).
5. Tinapaber (stanniool).
6. Metalne tsink (granuleeritud ja pulbristatud).
7. Ammooniumpersulfaat $(NH_4)_2S_2O_8$.
8. Ammooniumkloriid NH_4Cl.
9. Kaaliumvesiniksulfaat $KHSO_4$.
10. Kaaliumkarbonaat K_2CO_3 (veevaba).
11. Kaaliumnitraat KNO_3.
12. Kaaliumrodaniid KCNS või ammooniumrodaniid NH_4CNS.
13. Naatriumvesinikkarbonaat $NaHCO_3$.
14. Naatriumvismutaat $NaBiO_3$.
15. Naatriumkarbonaat Na_2CO_3 (veevaba).
16. Naatriumnitraat $NaNO_3$.
17. Pliidioksüüd PbO_2.
18. Ammooniumvesiniksulfaat $(NH_4)_4HSO_4$ (kristalne).
19. Naatriumvesinikfosfaat Na_2HPO_4 (kristalne).
20. Naatriumatsetaat $NaCH_3COO$.
21. Rubiidiumkloriid RbCl või tseesiumkloriid CsCl.
22. Naatriumfluoriid NaF või ammooniumfluoriid NH_4F.

23. Kaaliumjodiid KJ.
24. Ammooniumnitraat NH_4NO_3.
25. Kadmiumkarbonaat $CdCO_3$.
26. Raud(II)sulfaat $FeSO_4$.
27. Kaaliumkloraat $KClO_3$.
28. Kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$.
29. Mangaandioksüüd MnO_2.

G. Katioonide uuritavate lahuste valmistamine

(sisaldavad 10 mg katiooni 1 ml-s lahuses)

I rühm:

NH_4Cl — 29 g NH_4Cl 1 liitri vee kohta.
KNO_3 — 26 g KNO_3 1 liitri vee kohta.
$NaNO_3$ — 37 g $NaNO_3$ 1 liitri vee kohta.
$Mg(NO_3)_2$ — 106 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 1 liitri vee kohta.

II rühm:

$BaCl_2$ — 18 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 1 liitri vee kohta.
$Ca(NO_3)_2$ — 60 g $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 1 liitri vee kohta.
$Sr(NO_3)_2$ — 32 g $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 1 liitri vee kohta.

III rühm:

$AlCl_3$ — 90 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ niisutatakse 20 ml 6*n* HCl lahusega ja lahjendatakse veega 1 liitrini.
$FeCl_3$ — 48 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ niisutatakse 40 ml 6*n* HCl lahusega ja lahjendatakse veega 1 liitrini.
$FeSO_4$ — 50 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ niisutatakse 20 ml 6*n* H_2SO_4 lahusega ja lahjendatakse veega 1 liitrini.
$Co(NO_3)_2$ — 50 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ niisutatakse 20 ml 6*n* HNO_3 lahusega ja lahjendatakse veega 1 liitrini.
$MnCl_2$ — 36 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 1 liitri vee kohta.
$Ni(NO_3)_2$ — 50 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 1 liitri vee kohta.
$Zn(NO_3)_2$ — 46 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 1 liitri vee kohta.

IV ja V rühm:

As_2O_3 — 13 g As_2O_3 lahustatakse 1 liitris soolhappes (1 : 1).
$Bi(NO_3)_3$ — 23 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ lahustatakse 500 ml-s 1*n* HNO_3 lahuses ja lahjendatakse veega 1 liitrini.
$Cd(NO_3)_2$ — 29 g $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 1 liitri vee kohta.
$Cu(NO_3)_2$ — 38 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ niisutatakse 5 ml 6*n* HNO_3 lahusega ja lahjendatakse veega 1 liitrini.
$SnCl_2$ — 19 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ lisatakse 25 ml kontsentreeritud HCl ja lahjendatakse veega kuni 1 liitrini.
$SnCl_4$ — 29 g $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 1 liitri 3*n* HCl lahuse kohta.
$Hg_2(NO_3)_2$ — 14 g $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ segatakse 150 ml 6*n* HNO_3 lahusega ja lahjendatakse veega 1 liitrini.
$HgCl_2$ — 14 g $HgCl_2$ 1 liitri vee kohta.
$Pb(NO_3)_2$ — 16 g $Pb(NO_3)_2$ niisutatakse 5 ml 6*n* HNO_3 lahusega ja lahjendatakse veega 1 liitrini.
$AgNO_3$ — 16 g $AgNO_3$ 1 liitri vee kohta.
$SbCl_3$ — 19 g $SbCl_3$ lahustatakse 1 liitris HCl (1 : 1).

H. Anioonide uuritavate lahuste valmistamine

(sisaldavad 10 mg aniooni 1 ml-s lahuses)

$Na_2B_4O_7$	— 22 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 1 liitri vee kohta.
Na_2CO_3	— 48 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 1 liitri vee kohta.
$NaNO_3$	— 16 g $NaNO_3$ 1 liitri vee kohta.
$NaNO_2$	— 15 g $NaNO_2$ 1 liitri vee kohta.
Na_2HPO_4	— 38 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 1 liitri vee kohta.
Na_3AsO_3	— 12 g Na_3AsO_3 1 liitri vee kohta.
Na_3AsO_4	— 23 g Na_3AsO_4 1 liitri vee kohta.
$(NH_4)_2SO_4$	— 14 g $(NH_4)_2SO_4$ 1 liitri vee kohta.
Na_2SO_3	— 16 g Na_2SO_3 1 liitri vee kohta.
Na_2S	— 75 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ 1 liitri vee kohta.
$Na_2S_2O_3$	— 22 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 1 liitri vee kohta.
Na_2SiO_3	— 27 g $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ 1 liitri vee kohta.
NaCl	— 17 g NaCl 1 liitri vee kohta.
KBr	— 15 g KBr 1 liitri vee kohta.
KJ	— 13 g KJ 1 liitri vee kohta.

II. MÕNEDE HAPETE, ALUSTE JA SOOLADE DISSOTSIATSIOONIASTMED

(1*n* lahustes 18° C temperatuuril)

Happed

HNO_3	0,82	* H_3BO_3	0,0001
HCl	0,784	* HCN	0,0001
H_2SO_4	0,510	** $HMnO_4$	0,933
HF	0,070	** HBr	0,899
* $H_2C_2O_4$	0,500	** $HClO_4$	0,880
* $H_2C_4H_4O_6$	0,082	** $HClO_3$	0,878
CH_3COOH	0,004	** HCl	0,876
* H_2CO_3	0,0017	** H_3PO_4	0,170
* H_2S	0,0007		

Alused

KOH	0,77	NH_4OH	0,004
NaOH	0,73	*** $Sr(OH)_2$	0,93
$Ba(OH)_2$	0,69	*** $Ca(OH)_2$	0,90

Soolad

Soolade ligikaudsed dissotsiatsiooniastmed 0,1*n* lahuses:

tüüp K^+A^- (näiteks KCl)	0,86
tüüp $K^{++}(A^-)_2$ (näiteks $BaCl_2$)	0,72
tüüp $(K^+)_2A^{--}$ (näiteks K_2SO_4)	0,72
tüüp $K^{++}A^{--}$ (näiteks $CuSO_4$)	0,45

---

* 0,1 *M* lahuses; dissotsiatsiooni esimene aste.
** 0,5*n* lahuses, 25° C temperatuuril.
*** $^1/_{64}n$ lahuses, 25° C temperatuuril.

III. MÕNEDE RASKESTILAHUSTUVATE ELEKTROLÜÜTIDE LAHUSTUVUSKORRUTISED

Elektrolüüt	Temperatuur C°	Lahustuvuskorrutis L	Elektrolüüt	Temperatuur C°	Lahustuvuskorrutis L
$Al(OH)_3$	15°	$4 \cdot 10^{-13}$	PbC_2O_4	18°	$2{,}74 \cdot 10^{-11}$
„	18°	$1{,}1 \cdot 10^{-15}$	$PbSO_4$	18°	$1{,}06 \cdot 10^{-8}$
„	25°	$3{,}7 \cdot 10^{-15}$	PbS	18°	$3{,}4 \cdot 10^{-28}$
$BaCO_3$	16°	$7 \cdot 10^{-9}$	$MgNH_4PO_4$	25°	$2{,}5 \cdot 10^{-18}$
„	25°	$8{,}1 \cdot 10^{-9}$	$MgCO_3$	12°	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$
$BaCrO_4$	18°	$1{,}6 \cdot 10^{-10}$	MgF_2	18°	$7{,}1 \cdot 10^{-9}$
„	28°	$2{,}4 \cdot 10^{-10}$	$Mg(OH)_2$	18°	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$
BaF_2	9,5°	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	MgC_2O_4	18°	$8{,}57 \cdot 10^{-5}$
„	18°	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	$Mn(OH)_2$	18°	$4 \cdot 10^{-14}$
„	25,8°	$1{,}73 \cdot 10^{-6}$	MnS	18°	$1{,}4 \cdot 10^{-15}$
$BaC_2O_4 \cdot 3\frac{1}{2}\,H_2O$	18°	$1{,}62 \cdot 10^{-7}$	HgS	18°	$4 \cdot 10^{-53}$ — $2 \cdot 10^{-49}$
$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	18°	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$			
$BaC_2O_4 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$	18°	$2{,}18 \cdot 10^{-7}$	Hg_2Br_2	25°	$1{,}3 \cdot 10^{-21}$
$BaSO_4$	18°	$0{,}87 \cdot 10^{-10}$	Hg_2Cl_2	25°	$2 \cdot 10^{-18}$
„	25°	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$	Hg_2J_2	25°	$1{,}2 \cdot 10^{-28}$
„	50°	$1{,}98 \cdot 10^{-10}$	NiS	18°	$1{,}4 \cdot 10^{-24}$
CdS	18°	$3{,}6 \cdot 10^{-29}$	$KHC_4H_4O_6$	18°	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$
$CaCO_3$	15°	$0{,}99 \cdot 10^{-8}$	AgBr	18°	$4{,}1 \cdot 10^{-13}$
„	25°	$0{,}87 \cdot 10^{-8}$	„	25°	$7{,}7 \cdot 10^{-13}$
CaF_2	18°	$3{,}4 \cdot 10^{-11}$	Ag_2CO_3	25°	$6{,}15 \cdot 10^{-12}$
„	26°	$3{,}95 \cdot 10^{-11}$	AgCl	25°	$1{,}56 \cdot 10^{-10}$
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	18°	$1{,}78 \cdot 10^{-9}$	Ag_2CrO_4	14,8°	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$
„	25°	$2{,}57 \cdot 10^{-9}$	„	25°	$9 \cdot 10^{-12}$
$CaSO_4$	10°	$1{,}95 \cdot 10^{-14}$	$Ag_2(CN)_2$	20°	$2{,}2 \cdot 10^{-12}$
CoS	18°	$3 \cdot 10^{-26}$	$Ag_2Cr_2O_7$	25°	$2 \cdot 10^{-7}$
CuS	18°	$8{,}5 \cdot 10^{-45}$	AgOH	20°	$1{,}52 \cdot 10^{-8}$
CuC_2O_4	25°	$2{,}87 \cdot 10^{-8}$	AgJ	13°	$0{,}32 \cdot 10^{-16}$
Cu_2S	18°	$2 \cdot 10^{-47}$	„	25°	$1{,}5 \cdot 10^{-16}$
CuCNS	18°	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$	Ag_2S	18°	$1{,}6 \cdot 10^{-49}$
CuJ	18°	$5{,}06 \cdot 10^{-12}$	AgCNS	18°	$0{,}49 \cdot 10^{-12}$
$Fe(OH)_3$	18°	$1{,}1 \cdot 10^{-36}$	„	25°	$1{,}16 \cdot 10^{-12}$
$Fe(OH)_2$	18°	$1{,}64 \cdot 10^{-14}$	$SrCO_3$	25°	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$
FeC_2O_4	25°	$2{,}1 \cdot 10^{-7}$	SrF_2	18°	$2{,}8 \cdot 10^{-9}$
FeS	18°	$3{,}7 \cdot 10^{-19}$	SrC_2O_4	18°	$5{,}61 \cdot 10^{-8}$
$PbCO_3$	18°	$3{,}3 \cdot 10^{-14}$	$SrSO_4$	2,9°	$2{,}77 \cdot 10^{-7}$
$PbCrO_4$	18°	$1{,}77 \cdot 10^{-14}$	„	17,4°	$3{,}81 \cdot 10^{-7}$
PbF_2	18°	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$	$Zn(OH)_2$	18—20°	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
PbJ_2	15°	$7{,}47 \cdot 10^{-9}$	$ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$	18°	$1{,}35 \cdot 10^{-9}$
„	25°	$1{,}39 \cdot 10^{-8}$	ZnS	18°	$1{,}2 \cdot 10^{-29}$

IV. MÕNEDE KOMPLEKS-IOONIDE DISSOTSIATSIOONI-KONSTANDID

(temperatuur ~25° C)

Kompleks-ioonide dissotsiatsioon		K
$[Ag(NH_3)_2]^{\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2NH_3$	$\frac{[Ag^{\cdot}] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]} = K$	$6{,}8 \cdot 10^{-8}$
$[AgS_2O_3]' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + S_2O_3''$	$\frac{[Ag^{\cdot}] \cdot [S_2O_3'']}{[AgS_2O_3']} = K$	$1 \cdot 10^{-13}$
$[Ag(CN)_2]' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2CN'$	$\frac{[Ag^{\cdot}] \cdot [CN']^2}{[Ag(CN)_2']} = K$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot} + 6NH_3$	$\frac{[Co^{\cdot\cdot}] \cdot [NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6^{\cdot\cdot}]} = K$	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$
$[Co(CNS)_4]'' \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot} + 4CNS'$	$\frac{[Co^{\cdot\cdot}] \cdot [CNS']^4}{[Co(CNS)_4'']} = K$	$1 \cdot 10^{-3}$
$[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot\cdot} + 6NH_3$	$\frac{[Co^{\cdot\cdot}] \cdot [NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6^{\cdot\cdot\cdot}]} = K$	$6 \cdot 10^{-36}$
$[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + 4NH_3$	$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}] \cdot [NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}]} = K$	$4{,}6 \cdot 10^{-14}$
$[Fe(CN)_6]'''' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 6CN'$	$\frac{[Fe^{\cdot\cdot}] \cdot [CN']^6}{[Fe(CN)_6'''']} = K$	$5 \cdot 10^{-37}$
$[Fe(CN)_6]''' \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 6CN'$	$\frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}] \cdot [CN']^6}{[Fe(CN)_6''']} = K$	$5 \cdot 10^{-44}$
$[Hg(CNS)_4]'' \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 4CNS'$	$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}] \cdot [CNS']^4}{[Hg(CNS)_4'']} = K$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[HgCl_4]'' \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 4Cl'$	$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}] \cdot [Cl']^4}{[HgCl_4'']} = K$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[HgJ_4]'' \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 4J'$	$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}] \cdot [J']^4}{[HgJ_4'']} = K$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[SnCl_6]'' \rightleftarrows Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6Cl'$	$\frac{[Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}] \cdot [Cl']^6}{[SnCl_6'']} = K$	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$
$[Zn(NH_3)_4]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 4NH_3$	$\frac{[Zn^{\cdot\cdot}] \cdot [NH_3]^4}{[Zn(HN_3)_4^{\cdot\cdot}]} = K$	$3{,}5 \cdot 10^{-10}$
$[Ni(NH_3)_6]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ni^{\cdot\cdot} + 6NH_3$	$\frac{[Ni^{\cdot\cdot}] \cdot [NH_3]^6}{[Ni(NH_3)_6^{\cdot\cdot}]} = K$	$6 \cdot 10^{-9}$
$[Cd(NH_3)_4]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cd^{\cdot\cdot} + 4NH_3$	$\frac{[Cd^{\cdot\cdot}] \cdot [NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}} = K$	$1 \cdot 10^{-7}$

V. TÄHTSAMAD pH INDIKAATORID

Indikaator	Pöörde-ala	Värvus		Indikaatorilahuse valmistamine
		happelises keskkonnas	leeliseses keskkonnas	
metüüloranž	3,1—4,4	roosa	oranž-kollane	0,035 g indikaatorit lahustatakse 100 ml vees
metüülpunane	4,4—6,2	punane	kollane	0,1 g indikaatorit lahustatakse 100 ml etüülalkoholis
fenoolftaleiin	8,0—10,0	värvusetu	punane	0,1 g indikaatorit lahustatakse 100 ml etüülalkoholis
tümoolftaleiin	9,3—10,5	värvusetu	sinine	0,5 g indikaatorit lahustatakse 100 ml etüülalkoholis

VI. SAGEDAMINI KASUTATAVAID HAPENDAJAID JA TAANDAJAID

A. Hapendajad

Hapendaja algkuju	Hapendaja lõppkuju	Elektronide vastuvõtu protsess
Cl_2	$2Cl^{-1}$	$Cl_2 + 2e = 2Cl^{-1}$
Br_2	$2Br^{-1}$	$Br_2 + 2e = 2Br^{-1}$
J_2	$2J^{-1}$	$J_2 + 2e = 2J^{-1}$
HNO_3	NO_2	$N^{+5} + 1e = N^{+4}$
HNO_3	NO	$N^{+5} + 3e = N^{+2}$
HNO_3	NH_3	$N^{+5} + 8e = N^{-3}$
HClO	HCl	$Cl^{+1} + 2e = Cl^{-1}$
H_2O_2	H_2O	$O_2^{-2} + 2e = 2O^{-2}$
$KMnO_4$	$MnSO_4$ (happelises keskkonnas)	$Mn^{+7} + 5e = Mn^{+2}$
$KMnO_4$	MnO_2 (neutraalses või leeliseses keskkonnas)	$Mn^{+7} + 3e = Mn^{+4}$
K_2CrO_4	$CrCl_3$	$Cr^{+6} + 3e = Cr^{+3}$
$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2(SO_4)_3$	$2Cr^{+6} + 6e = 2Cr^{+3}$
$KClO_3$	KCl	$Cl^{+5} + 6e = Cl^{-1}$
KClO	KCl	$Cl^{+1} + 2e = Cl^{-1}$
KNO_3	KNO_2	$N^{+5} + 2e = N^{+3}$
KNO_2	NO	$N^{+3} + e = N^{+2}$
$FeCl_3$	$FeCl_2$	$Fe^{+3} + e = Fe^{+2}$
$Fe_2(SO_4)_3$	$2FeSO_4$	$2Fe^{+3} + 2e = 2Fe^{+2}$
PbO_2	$Pb(NO_3)_2$	$Pb^{+4} + 2e = Pb^{+2}$
MnO_2	$MnSO_4$	$Mn^{+4} + 2e = Mn^{+2}$
$(NH_4)_2S_2O_8$	$(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$	$S_2O_8^{-2} + 2e = 2SO_4^{-2}$

B. Taandajad

Taandaja algkuju	Taandaja lõppkuju	Elektronide loovutamise protsess
HJ	J_2	$J^{-1} - e = J^0$
HBr	Br_2	$Br^{-1} - e = Br^0$
HCl	Cl_2	$Cl^{-1} - e = Cl^0$
H_2S	S	$S^{-2} - 2e = S^0$
H_2S	H_2SO_4	$S^{-2} - 8e = S^{+6}$
S	H_2SO_4	$S^0 - 6e = S^{+6}$
HNO_2	HNO_3	$N^{+3} - 2e = N^{+5}$
H_2SO_3	H_2SO_4	$S^{+4} - 2e = S^{+6}$
K_2S	S	$S^{-2} - 2e = S^0$
KNO_2	KNO_3	$N^{+3} - 2e = N^{+5}$
Na_2SO_3	Na_2SO_4	$S^{+4} - 2e = S^{+6}$
$Na_2S_2O_3$	$Na_2S_4O_6$	$2S_2O_3^{-2} - 2e = S_4O_6^{-2}$
$Cr_2(SO_4)_3$	$H_2Cr_2O_7$ (happelises keskkonnas)	$2Cr^{+3} - 6e = 2Cr^{+6}$
$Cr_2(SO_4)_3$	K_2CrO_4 või Na_2CrO_4 (leeliseses keskkonnas)	$2Cr^{+3} - 6e = 2Cr^{+6}$
$FeSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$	$Fe^{+2} - e = Fe^{+3}$

VII. ELEMENTIDE AATOMKAALUD

Aatomnumber	Elemendi nimetus	Sümbol	Aatomkaal	Aatomnumber	Elemendi nimetus	Sümbol	Aatomkaal
1	Vesinik	H	1,008	22	Titaan	Ti	47,90
2	Heelium	He	4,003	23	Vanaadium	V	50,95
3	Liitium	Li	6,940	24	Kroom	Cr	52,01
4	Berüllium	Be	9,013	25	Mangaan	Mn	54,94
5	Boor	B	10,82	26	Raud	Fe	55,85
6	Süsinik	C	12,011	27	Koobalt	Co	58,94
7	Lämmastik	N	14,008	28	Nikkel	Ni	58,71
8	Hapnik	O	16,00	29	Vask	Cu	63,54
9	Fluor	F	19,00	30	Tsink	Zn	65,38
10	Neoon	Ne	20,183	31	Gallium	Ga	69,72
11	Naatrium	Na	22,991	32	Germaanium	Ge	72,60
12	Magneesium	Mg	24,32	33	Arseen	As	74,91
13	Alumiinium	Al	26,98	34	Seleen	Se	78,96
14	Räni	Si	28,09	35	Broom	Br	79,916
15	Fosfor	P	30,975	36	Krüptoon	Kr	83,80
16	Väävel	S	32,066	37	Rubiidium	Rb	85,48
17	Kloor	Cl	35,457	38	Strontsium	Sr	87,63
18	Argoon	Ar	39,944	39	Ütrium	Y	88,92
19	Kaalium	K	39,100	40	Tsirkoonium	Zr	91,22
20	Kaltsium	Ca	40,08	41	Nioobium	Nb	92,91
21	Skandium	Sc	44,96	42	Molübdeen	Mo	95,95

Aatom-number	Elemendi nimetus	Sümbol	Aatom-kaal	Aatom-number	Elemendi nimetus	Sümbol	Aatom-kaal
43	Tehneetsium	Tc	(99)	73	Tantaal	Ta	180,95
44	Ruteenium	Ru	101,1	74	Volfram	W	183,86
45	Roodium	Rh	102,91	75	Reenium	Re	186,22
46	Pallaadium	Pd	106,4	76	Osmium	Os	190,2
47	Hõbe	Ag	107,880	77	Iriidium	Ir	192,2
48	Kadmium	Cd	112,41	78	Plaatina	Pt	195,09
49	Indium	In	114,76	79	Kuld	Au	197,0
50	Tina	Sn	118,70	80	Elavhõbe	Hg	200,61
51	Antimon	Sb		81	Tallium	Tl	204,39
52	Telluur	Te	127,61	82	Plii (seatina)	Pb	207,21
53	Jood	J	126,91	83	Vismut	Bi	209,00
54	Ksenoon	Xe	131,3	84	Poloonium	Po	210
55	Tseesium	Cs	132,91	85	Astatiin	At	[210]
56	Baarium	Ba	137,36	86	Radoon	Rn	222
57	Lantaan	La	138,92	87	Frantsium	Fr	[233]
58	Tseerium	Ce	140,13	88	Raadium	Ra	226,05
59	Praseodüüm	Pr	140,92	89	Aktiinium	Ac	227
60	Neodüüm	Nd	144,27	90	Toorium	Th	232,05
61	Promeetium	Pm	[145]	91	Protaktiinium	Pa	231
62	Samaarium	Sm	150,35	92	Uraan	U	238,07
63	Euroopium	Eu	152,0	93	Neptuunium	Np	[237]
64	Gadoliinium	Gd	157,26	94	Plutoonium	Pu	[242]
65	Terbium	Tb	158,93	95	Ameriitsium	Am	[243]
66	Düsproosium	Dy	162,5	96	Küürium	Cm	[245]
67	Holmium	Ho	164,94	97	Berkelium	Bk	[249]
68	Erbium	Er	167,27	98	Kalifornium	Cf	[251]
69	Tuulium	Tu	168,94	99	Einsteinium	E	[254]
70	Üterbium	Yb	173,04	100	Fermium	Fm	[253]
71	Luteetsium	Lu	174,99	101	Mendelevium	Mv	[256]
72	Hafnium	Hf	178,60	102	Nobeelium	No	[253]

SISUKORD

Eessõna 3

I. **Sissejuhatus** 5

§ 1. Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi tehnika ja laboratooriumis töötamise kord 7

§ 2. Katioonide klassifikatsioon ja rühmareaktiivid . . . 15

II. **Katioonide I rühm** 19

§ 3. Rühma üldiseloomustus 19

§ 4. K^{+} iooni reaktsioone 19

§ 5. Na^{+} iooni reaktsioone 21

§ 6. NH_4^{+} iooni reaktsioone 23

§ 7. Mg^{++} iooni reaktsioone 25

§ 8. I rühma katioonide segu analüüs 29

III. **Katioonide II rühm** 34

§ 9. Rühma üldiseloomustus 34

§ 10. Rühmareaktiivi toime 34

§ 11. Ba^{++} iooni reaktsioone 36

§ 12. Sr^{++} iooni reaktsioone 37

§ 13. Ca^{++} iooni reaktsioone 38

§ 14. II ja I rühma katioonide segu analüüs 39

IV. **Katioonide III rühm** 45

§ 15. Rühma üldiseloomustus 45

§ 16. Rühmareaktiivi toime 46

§ 17. Al^{+++} iooni reaktsioone 48

§ 18. Kroomi ioonide reaktsioone 52

§ 19. Raua ioonide reaktsioone 56

§ 20. Mn^{++} iooni reaktsioone 58

§ 21. Zn^{++} iooni reaktsioone 61

§ 22. Co^{++} iooni reaktsioone 63

§ 23. Ni^{++} iooni reaktsioone 65

§ 24. III—I rühma katioonide segu analüüs 66

V. **Katioonide IV rühm** 75

§ 25. Rühma üldiseloomustus 75

§ 26. Rühmareaktiivi toime 76

§ 27. Ag^{+} iooni reaktsioone 78

§ 28. Pb^{++} iooni reaktsioone 79

§ 29. Hg_2^{++} iooni reaktsioone 81

§ 30. Hg^{++} iooni reaktsioone 82

§ 31. Cu^{++} iooni reaktsioone 83

§ 32. Cd^{++} iooni reaktsioone 85

§ 33. Bi^{+++} iooni reaktsioone 86

§ 34. IV—I rühma katioonide segu analüüs 94

VI. **Katioonide V rühm** 95
§ 35. Rühma üldiseloomustus 95
§ 36. Rühmareaktiivi toime 97
§ 37. Arseeni ioonide reaktsioone 101
§ 38. Antimoni ioonide reaktsioone 103
§ 39. Tina ioonide reaktsioone 104
§ 40. V—I rühma katioonide segu analüüs 112

VII. **Anioonid** 113
§ 41. Anioonide klassifikatsioon 113

Anioonide I rühm 114
§ 42. SO_4'' iooni reaktsioone 115
§ 43. SO_3'' iooni reaktsioone 115
§ 44. S_2O_3'' iooni reaktsioone 118
§ 45. CO_3'' iooni reaktsioone 119
§ 46. SiO_3'' iooni reaktsioone 120
§ 47. PO_4''' iooni reaktsioone 122
§ 48. BO_2' ja B_4O_7'' ioonide reaktsioone 123

Anioonide II rühm 124
§ 49. Cl' iooni reaktsioone 124
§ 50. Br' iooni reaktsioone 125
§ 51. J' iooni reaktsioone 126
§ 52. S'' iooni reaktsioone 128

Anioonide III rühm 130
§ 53. NO_3' iooni reaktsioone 131
§ 54. NO_2' iooni reaktsioone 132
§ 55. Anioonide segu analüüsi skeem 134

VIII. **Aine analüüsi üldkäik**
(katioonide ja anioonide tõestamine) 138
§ 56. Analüüsitav proov on vedelik 138
§ 57. Analüüsitav proov on tahke aine (mitte metall) . . 142
§ 58. III—I rühma katioonide analüüsi käik PO_4''' iooni manulusel 144

Kasutatud ja soovitatav kirjandus 146
Lisa 147

Тали Владимир

ЛАБОРАТОРНЫЕ ЗАНЯТИЯ
ПО КАЧЕСТВЕННОМУ ПОЛУМИКРОАНАЛИЗУ

На эстонском языке

Эстонское Государственное Издательство
Таллин, Пярнуское шоссе, 10.

*

Toimetaja A. Arak
Kunstiline toimetaja R. Tungla
Tehniline toimetaja H. Kohu
Korrektor H. Nassar

Ladumisele antud 16. II 1960. Trükkimisele antud 9. V 1960. Paber 54 × 84, 1/16. Trükipoognaid 10,25. Formaadile 60 × 92 kohaldatud trükipoognaid 8,41. Arvutuspoognaid 8,13. Trükiarv 2000. MB-02186. Tellimise nr. 1857. Hans Heidemanni nimeline trükikoda, Tartu, Ülikooli 17/19. II.

Hind rbl. 4.05

2—4

35
C 240
3.9.96.

A
45166
... 7831318

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00783131 8