

KEEMILISE ANALÜÜSI PRAKTIKUM

TOIMETANUD

PROF. A. PARIS

I

KVALITATIIVNE ANALÜÜS

DR. AUGUST PARIS

TARTU ÜLIKOOLI ANORGAANILISE KEEMIA
PROFESSOR

TEINE TAIENDATUD TRUKK



AKADEEMILINE KOOPERATIIV

KEEMILISE ANALÜÜSI PRAKTIKUM

TOIMETANUD

DR. A. PARIS

TARTU ÜLIKOOLI ANORG. KEEMIA PROFESSOR

I KVALITATIIVNE ANALÜÜS

II KVANTITATIIVNE ANALÜÜS

A-11959

I

KVALITATIIVNE ANALÜÜS

DR. AUGUST PARIS

TARTU ÜLIKOOLI ANORGAANILISE KEEMIA
PROFESSOR

TEINE TÄIENDATUD TRÜKK

*E. Skinde
stud. nr. no 1.
10. 1941.*

AKADEEMILINE KOOPERATIIV

TARTU 1940

Keeleline korrektuur dr. J. Veski't

648044039

J. Mällo trükk Tartus, 1940.

TARTU ÜLIKOOLI
RAAMATUKOGU

Saateks.

„Keemilise analüüsi praktikumi“ ülesandeks on olla analüüsi õppijale laboratooriumi-käsiraamatuks, pakkudes talle kokkuvõtlikult tähtsamaid peatükke keemilise analüüsi alalt.

Käesolevas osas leiab käsitlust kvalitatiivne analüüs, mis on esitatud süstemaatilise käiguna. Siin on arvestatud tähtsamaid katioone ja anioone, mis võivad esineda tavalises analüüsis, tuues nende tõestamiseks olulisemaid reaktsioone.

Analüüsi ei saa õppida eeskirju „mehaaniliselt“ jälgides. Kogu töö vältel tuleb õppijal enesele aru anda, milleks üks või teine manipulatsioon tähtis analüütiliselt, miks üks või teine meetod, tõestamisviis antud juhul eelistatavam jne. Ainult sel korral, kui praktikant püüab kõigest aru saada, kõigesse teadlikult suhtuda, hankides enesele selgust analüütiliste üksikprotsesside teoreetiliste aluste kohta, võib loota, et ta omandab tarvilise analüüsimise oskuse.

Mis puutub oskussõnadesse, siis on soolade nimetustes endised pikad lõpud **-aat** ja **-iit** asendatud lühikeste lõppudega **-at** ja **-it**. Säärane uuendus meie keemilises nomenklatuuris on tingitud järgmisest asjaolust.

Meie endise oskussõnastiku järgi on võimatu teatud käändeis, nagu omastavas ja mitm. nimetavas, vahet teha oskussõnade puhul, millede lõpud on **-iit** ja **-iid**. Eksituste vältimiseks otsustas Keemia Oskussõnade Komisjon asendada endise lõpu **-iit** lühikese lõpuga **-it**. Ent järjekindluse mõttes oleme siin ka **-aat**-lõpu asemele võtnud lühikese **-at**-lõpu, kuid seda vaid kahesilbilistes ning neist tuletatud liitsõnades, nii nagu seda ka üldkeeles leiame (senat, palat, kohtupalat).

Kolme- ja rohkemsilbiliste sõnade puhul oleme säilitanud pikad lõpud, sest vastasel korral satuksime vastuollu üldkeelega (atestaat, agregaat, konglomeraat).

Lähtudes sellest põhimõttest kirjutame nitrat, sulfaat, tiosulfaat, karbonaat, manganaat, permanganaat jne.

Teiseks erivuseks nomenklatuuri alal on **seatina** asendamine **pli**'ga (soome — *lyijy*, rootsi — *bly*), et võimalik oleks selgemini vahet teha tina ja seatina vahel.

Käesoleva osa teise trüki korraldamisel võlgnen palju tänu ass. A. Holst'ile rohkete täiendavate märkuste eest, ass. E. Raup'ile abi eest tabelite koostamisel ja dr. J. Veski'le keeleliste küsimuste lahendamisel.

Tartus, novembris 1939.

A. Paris.

Sisukord.

Sissejuhatus. Keemilise analüüsi jaotusest	1
Mõningaist analüüsi seisukohalt tähtsamaist teoreetilist küsimusist	3
1. Elektrolüütilisest dissotsiatsioonist	3
2. Amfoteersetest elektrolüütidest	5
3. Hüdrolüüsisit	14
5. Kompleks-ioonidest	15
Eelkatsed	17
A. Analüüsitav aine on vedelik	17
B. Eelkatsed tahke ainega	19
1. Väliste tunnuste vaatlus	19
2. Leegi värvimise katse	19
3. Katse boorakshelmega	21
4. Kuumutamiskatse	22
5. Katse lahj. väävelhappega	24
6. Katse konts. väävelhappega	25
7. Kuumutamiskatse söel	26
Aine ettevalmistamisest analüüsi süstemaatilisele käigule	28
Ioonide analüütilisest rühmitamisest	35
Katioonide tõestamine	37
Katioonide I ehk HCl-rühm	37
Katioonide II ehk H ₂ S-rühm	42
A-alarühm	46
B-alarühm	49
Katioonide III ehk (NH ₄) ₂ S-rühm	56
A. Fosforhape puudub	60
B. Fosforhape on olemas	70
Katioonide IV ehk (NH ₄) ₂ CO ₃ -rühm	76
Katioonide V rühm	81
Anioonide tõestamine	86
I. AgNO ₃ annab salpeeterhappes lahustumatu sademe	90
A. Ag-sade värviline. BaCl ₂ sadet ei anna	90
B. Ag-sade valge. BaCl ₂ sadet ei anna	95
C. Ag-sade valge. BaCl ₂ annab salpeeterhappes lahustuva sademe	101

II.	AgNO ₃ annab sademe, mis lahustub lahj. HNO ₃ toimel	103
	A. Ag-sade värviline	108
	B. Ag-sade valge	109
III.	AgNO ₃ ei anna sadet. BaCl ₂ annab valge sademe	118
	A. Ba-sade ei lahustu HCl ja ka HNO ₃ toimel	118
	B. Ba-sade lahustub HCl ja ka HNO ₃ toimel	120
IV.	AgNO ₃ ja BaCl ₂ sadet ei anna	121
	A. Hapustatud lahus ei valasta indigolahust	121
	B. Hapustatud lahus valastab indigolahuse	124
Mõningaid analüüsi erikäike		128
Tavaliste metallsulandite analüüsist (E. Umblia)		128
Väärismetall-sulandite analüüsist		132

Kvalitatiivne spektraalanalüüs.

Spektrite teoreetilistest alustest	135
A. Emissioonspektraalanalüüs	139
1. Uuritav aine Bunseni leegis	142
2. Uuritav aine Geissleri torus	145
3. Uuritav aine fulguraatoris	146
4. Teravikud	150
B. Absorptsioonspektraalanalüüs	153
Uuritav aine alkannalahuses	155

Sissejuhatus.

Keemilise analüüsi jaotusest.

Keemiline analüüs käsitleb ainete koostise määramist. Vastavalt sihtidele, mida seejuures taotletakse, võib keemilise analüüsi jaotada kaheks erinevaks osaks. Seda osa keemilisest analüüsist, mis õpetab meid kindlaks tegema, mis sugused koostisosised aineis esinevad, nimetatakse kvalitatiivseks analüüsiks. Tahame aga teada, millistes hulkades esineb üks või teine koostisosis uuritavas aines, siis tuleb analüüsimisel rakendada kvantitatiivse analüüsi meetodeid.

Nii kvalitatiivne kui ka kvantitatiivne analüüs võivad oma ülesannete lahendamisel toimida meetoodiliselt mitmeti. Me võime näiteks analüüsi teostada ainet spektroskoopiliselt uurides; säärast analüüsi haru nimetatakse spektraalanalüüsiks. — Kvantitatiivse analüüsi puhul võime määratavat aineosist sadestada teatud ühendina ja selle hulga siis kindlaks teha kaalumise teel; sääraseid meetodeid käsitleb kaal-analüüs. Elektrilise energia kasustamine analüütiliseks otstarbeks on elektro-analüüsi ülesandeks. — Ainete kiiret määramist võimaldab volu-

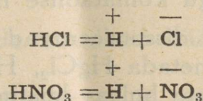
meetria ehk mõõt-analüüs. Siin tarvitatakse teatud kontsentratsiooniga reaktiivilahuseid. Neid teatud hulga uuritavale lahusele lisandades kuni reaktiivi toimel kulgeva reaktsiooni lõpuni, võime arvutada lahuses esineva aine hulka, lähtudes äratarvitatud lahuste ruumaladest.

Eriline osa analüüsist — gaas-analüüs — käsitleb analüütilisi meetodeid gaaside määramiseks.

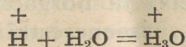
Mõningaist analüüsi seisukohalt tähtsamaist teoreetilist küsimusist.

1. **Elektrolüütilisest dissotsiatsioonist.** Enamik aineid, mis ette tulevad tavalises analüüsis, on elektrolüüdid (happed, alused, soolad). Teatavasti iseloomustavad elektrolüüte nende vesilahuste elektrijuhtivus ja elektrolüüsinähtused. Need elektrolüütide vesilahuste omadused põhjenevad nimetatud ainete omapärasel dissotsiatsioonil, mida tunname elektrolüütilise dissotsiatsiooni nime all. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni produktideks on elektriliselt laetud osakesed. Ühest elektrolüüdimolekulist tekib kaks liiki osakesi — ioonid: positiivselt laetud ioonid — katioonid (liiguvad elektriväljas katodi poole) ja negatiivselt laetud ioonid — anioonid (liiguvad elektriväljas anodi poole).

Hapete puhul on katiooniks alati vesinik-ioon, kuna järelejäänud osa molekulist esineb anioonina.

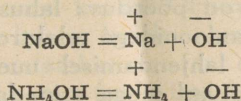


Vesinik-ioon on vesilahustes alati liitunud vee molekuliga; ta on hüdratiseerunud hüdroksoonium-iooniks

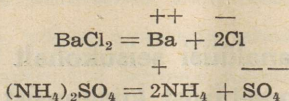


Lihtsuse mõttes märgitakse vesinik-iooni tavaliselt hüdratiseerumatult.

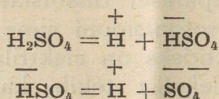
Aluste puhul on aniooniks alati hüdroksoonium-ioon, katiooniks loomulikult järelejäänud osa molekulist.



Soolade puhul on vastava happe radikaal aniooniks, kuna happe vesinikku asendav metall või radikaal (positiivne) esineb katioonina.



Kui elektrolüüdi molekulist võib dissotsiatsioonil tekkida mitu ühenimelistiooni, siis toimub dissotsiatsioon astmeliselt, kusjuures üksikud dissotsiatsiooniastmed pole võrdsed oma suuruselt. Nii näiteks dissotsieerub suurem osa väävelhapest H- ja HSO₄-ioonideks, viimastestioonidest dissotsieerub aga väga väike osa edasi H- ja SO₄-ioonideks.

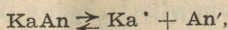


Elektrilaengute hulk, midaioon kannab, pole juhuslik: nagu ülaltoodud näidetest näha, vastab ta antud elemendi või elementide rühmitise (radikaali) keemilisele valentsile. Lihtsuse mõttes tähistame edaspidi positiivse laengu punktiga (•) ja negatiivse laengu komataolise märgiga (').

Enam-vähem hästi dissotsieeruvad lahustumisel soolad; erandina võiks siin nimetada HgCl₂, Hg(CN)₂, Hg(CNS)₂, CdCl₂. Hapete ja aluste hulgas leiame dissotsiatsiooni suuruselt mitmesuguseid. Osa neist on vesilahustes (lahj.) hästi dissotsieeruvad; need on tugevad happed (HCl, HNO₃, H₂SO₄) ja tugevad alused (NaOH, KOH). Nõrgad happed (CH₃COOH, H₂S, HCN) ja nõrgad alused (NH₄OH) on nõrga dissotsiatsiooniga. Iseenesestki mõista leidub nii hapete kui ka aluste seas sääraseid, mis seisavad oma dissotsiatsioonilt nende kahe äärmise rühma vahel (H₃PO₄, H₂SO₃, AgOH).

Elektrolüütilise dissotsiatsiooni suurus (aste) oleneb peale vastava elektrolüüdi loomuse ka selle aine kontsentratsioonist. Dissotsiatsioon on pöörduv: lahuse kontsentreerimisel ühinevad katioonid anioonidega elektroneutraalseiks molekuleks, mis lahuse lahjendamisel uuesti dissotsieeruvad. Elektrolüüdilahuses võivad seega esineda nii dissotsieeruma-

tud molekulid kui ka selle aine ioonid; kõikide nende osakeste vahel valitseb tasakaal. Nõrkade elektrolüütide puhul on see tasakaal säärast laadi, et võime rakendada massitoime seadust. Märkides elektrolüüti üldiselt $KaAn$ -ga ja dissotsiatsiooni tasakaalu

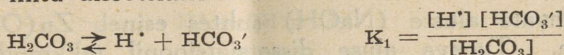


võime leida dissotsiatsioonikonstandi järgmiselt:

$$K = \frac{[Ka'] [An']}{[KaAn]},$$

kus $[Ka']$, $[An']$ tähendavad nende ionide kontsentratsioone dissotsiatsiooni tasakaalu puhul, kuna $[KaAn]$ all tuleb mõista dissotsieerumatu osa kontsentratsiooni samuti tasakaalu korral.

Toimub dissotsiatsioon astmeliselt, siis on vastavalt sellele ka mitu dissotsiatsioonikonstanti.



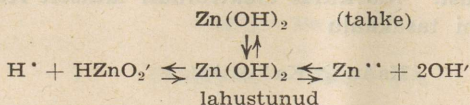
Nende konstantide arvulised väärtused on $20^\circ C$ temperatuuril

$$K_1 = 3 \times 10^{-7}, \quad K_2 = 4 \times 10^{-11}$$

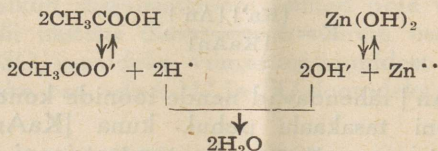
Tugevate elektrolüütide korral on dissotsiatsioon enam-vähem täielik; lahuses esinevad peamiselt antud elektrolüüdi ioonid. Mida rohkem aga on ioone, seda enam võivad mõjule pääseda ionide vahel elektrostaatilised tungid. Sellega on seletatavad teatavad raskused massitoime seaduse rakendamisel tugevate elektrolüütide puhul.

2. **Amfoteersetest elektrolüütidest.** Elektrolüütide hulgas võime leida sääraseid, mis elektrolüütilisel dissotsiatsioonil annavad nii H-ioone kui ka OH-ioone. Selle tõttu võivad nad omada nii happe kui ka aluse funktsiooni. Sääraseid elektrolüüte nimetatakse amfoteerseteks elektrolüütideks ehk amfolüütideks. Siia kuuluvad

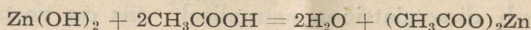
mõningate metallide hüdroksiüdid, nagu $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Sb(OH)_3$. Näitena vaatleme ligemalt $Zn(OH)_2$. Ta lahustuvus vees on väga väike.



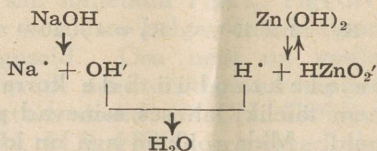
Hapete suhtes on $Zn(OH)_2$ aluseline aine. Näiteks



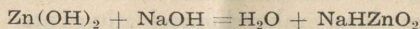
Ehk üldiselt:



Tugevate aluste ($NaOH$) suhtes esineb $Zn(OH)_2$ ka happena. Tugeva aluse dissotsiatsioonil tekkinud rohke OH -ioonide hulk tõrjub $Zn(OH)_2$ aluselise dissotsiatsiooni täielikult tagasi; see soodustab selle ühendi happelist dissotsiatsiooni. Keemilist protsessi sel puhul võib kujutada järgmiselt:



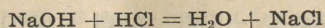
ehk üldisemalt:



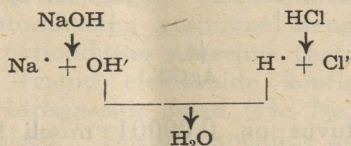
Samalaadiliselt reageerivad ka teised amfolüüdid.

3. **Reaktsioonidest ionide vahel.** Enamik analüütilisi reaktsioone, mis toimuvad lahustes, on reaktsioonid ionide vahel. Alljärgnevas peatume kolmel tähtsamal teguril, mis sääraste reaktsioonide juures on mõõduandvad.

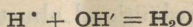
a. Dissotsieerumatu või vähese dissotsiatsiooniga aine tekkimine. Võtame näitena reaktsiooni



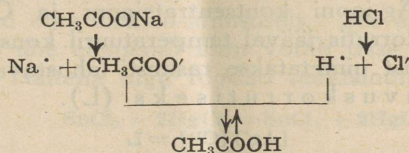
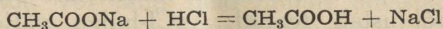
ioonide seisukohalt antud reaktsiooni vaadeldes, saame



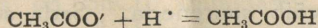
Ühenditest, mis nende ainete ionidest võiksime saada, on kõige väiksema dissotsiatsiooniga H_2O . (Harilikul temperatuuril dissotsieerub ligikaudu 500 miljonist veemolekulist vaid üks molekul.) See asjaolu määrabki antud ainete puhul reaktsiooni. Nii tuleb siis siin mõõduandvaks lugeda ionreaktsiooni



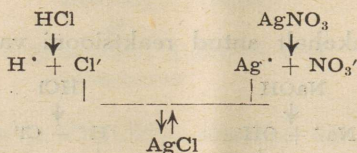
Teise näitena võtame reaktsiooni



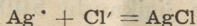
Antud korral on CH_3COOH väiksema dissotsiatsiooniga kui teised mõeldavad ühendid (kontsentratsiooni puhul 1 mool liitris dissotsieerub iga 1000 molekuli kohta haril. temperatuuril ligikaudu 4 molekuli CH_3COOH); selle ühendi tekkimise sihis toimubki reaktsioon ja antud ainete puhul on olulise tähendusega reaktsioon



b. Vähese lahustuvusega aine tekkimine (sademe või gaasilise aine eraldumine). Näitena võtame reaktsiooni



AgCl lahustuvus on 0,00001 mooli liitris, kuna aga AgNO₃ lahustub 7 mooli liitris. See suur vahe lahustuvuses tingibki reaktsiooni; antud reaktsiooni võime lühidalt väljendada järgmise ioonreaktsioonina:



Nagu juba tähendatud, on AgCl lahustuvus väga väike. Ta vähendab veel enam, kui lahusele lisandada mingit Cl-iooni andvat elektrolüüti. Lahustunud AgCl on praktiliselt kõik dissotsieerunud; Cl-iooni kontsentratsiooni suurendamine nihutab ülaltoodud ioonreaktsiooni tasakaalu vasakult paremale poole (vastavalt massitoime seadusele); see omakorda põhjustab teatud AgCl-hulga väljasadestumise. Üldiselt on Ag-iooni kontsentratsiooni ja Cl-iooni kontsentratsiooni korrutis jääval temperatuuril konstantne suurus. Säärast korrutist nimetatakse raskesti lahustuvate ainete puhul lahustuvuskorrutiseks (L).

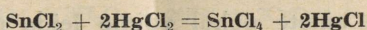
$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = L$$

AgCl puhul on $L(18^\circ \text{C}) = 1,2 \times 10^{-10}$. Suurendades Cl-iooni kontsentratsiooni (lisandades näiteks NaCl või HCl), peab vastavalt sellele vähenema Ag-iooni kontsentratsioon, et lahustuvuskorrutise arvuline väärtus ei muutuks.

Mis puutub üldiselt elektrolüütide toimesse raskesti lahustuvate ainete lahustuvusse (eriti kui elektrolüütidel erinevad ioonid), siis peab tähendama, et mõningatel kordadel aine lahustuvus võib suureneda. Seda seletatakse sellega, et ioonidest tingitud elektrostaatilisest tungid vähendavad ioonide aktiivsust, mis aga omakorda põhjustab aine lahustuvuse tõusu.

c. Ioonide elektro-afiinne erinevus reaktsiooni põhjustajana. Redoksreaktsioonid. Kehtivate vaadete kohaselt koosneb aatom positiivsest tuumast ja selle ümber tiirlevaist elektronest. Et aatom omaette on elektriliselt neutraalne, siis peab tema ümber tiirlevate elektronide laeng võrduma selle aatomituumaga positiivse laenguga. Üksikasjadesse tungimata olgu öeldud, et aatomituumaga positiivne laeng vastab elemendi kohanumbrile perioodilises süsteemis (aatom-number, järjesusarv). — Teatud elektronide konfiguratsioonid, nagu seda on nn. vääriskaaside omad (He, Ne, Ar, Kr, X, Em), on väga stabiilsed. Teiste elementide aatomite omad pole seda mitte; mõned võivad teatud tingimustel ära anda ühe või mitu elektroni (valentselektronid), teised jälle võivad elektrone teistelt omastada. Kõik see toimub selle põhimõtte järgi, et aatom omandaks stabiilsema elektronide konfiguratsiooni. Nii viisi tekivadki ioonid: katioonid — kui aatom elektrone ära annab, anioonid — kui aatom elektrone juurde saab. Vesinik-ioon (H^+) on vesiniku aatom, mis kaotanud ühe elektroni, kuna kloor-ioon (Cl^-) on kloori aatom, mis ühe elektroni mujalt omastanud.

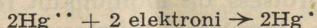
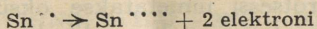
Mil määral üks või teine aatom oma elektrone jõuab kinni pidada või jälle neid mujalt omastada, see oleneb vastava elemendi keemilisest loomusest. Öeldakse, elemendid erinevad oma elektro-afiinsuselt. See erinevus võib olla nii suur, et ühe elemendiioon võtab teise elemendiioonilt elektrone. Näitena olgu toodud reaktsioon



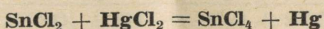
Ioonreaktsioonina oleks see:



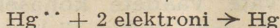
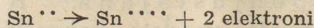
Üksikasjalisemalt:



Kui lahuses on $SnCl_2$ küllaldaselt, siis neutraliseerub Hg^{++} stanno-iooni arvel elektriliselt täielikult ja muutub metalliliseks elavhõbedaks, vastavalt reaktsioonile



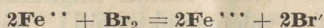
Üksikasjalisemalt:



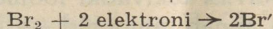
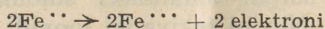
Protsessi, mille puhul mingi aatom või ioon elektrone ära annab, tuleb nimetada oksüdatsiooniks; selle vastand on reduktsioon. Reduktsiooni puhul omandab aatom või ioon elektrone.

Ülaltoodud reaktsioonides oksüdeerub Sn^{2+} , andes Sn^{4+} , kuna Hg^{2+} redutseerub merkuuro-ioniks või vastavalt metalliliseks elavhõbedaks.

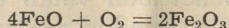
Teise näitena oleks



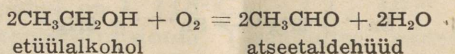
Üksikasjalisemalt:



Kõikides neis reaktsioonides üks aine oksüdeerub, teine aga redutseerub. Seepärast nimetatakse neid reaktsioone lühendatult redokssreaktsioonideks. Oksüdatsiooni- ja reduktsiooniprotsessid võivad kulgeda ka dissotsieerumata molekulide vahel ja samuti ka väljaspool vesilahuseid. Esmajoones kuuluvad nende protsesside hulka ainete ühinemised hapnikuga, nagu



Orgaaniliste ainete puhul võime leida reaktsioone, kus hapniku toimel vesiniku hulk molekulis väheneb, nagu näiteks

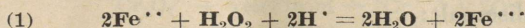


Ka säärast protsessi nimetatakse oksüdatsiooniks. Sellele vastupidine protsess on loomulikult reduktsioon.

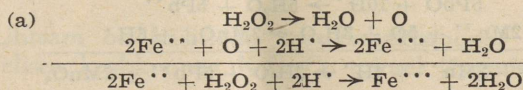
Analüüsis me tarvitame mitmesuguseid oksüdeerijaid. Tähtsamad neist on: halogeenid (kloor- ja broomvesi), vesinikülihapend, salpeeterhape, kuningvesi, plii-dioksüüd. Sulatamisprotsesside korral on meil oksüdeerijaiks salpeeter ja naatriumperokssüüd.

Mõni sagedamini analüüsis esinev oksüdeerimisreaktsioon olgu siin puudutatud.

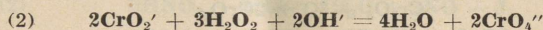
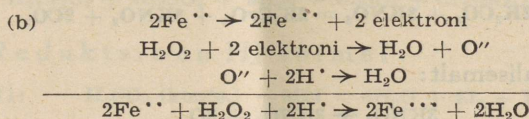
Oksüdatsioonid H_2O_2 toimel:



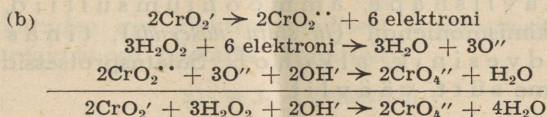
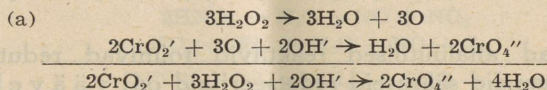
ehk üksikasjalisemalt:



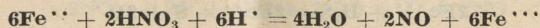
Ülaltoodud reaktsiooni võib tuletada ka lähtudes elektrokeemilisest oksüdatsiooniprotsessi käsitlusviisist:



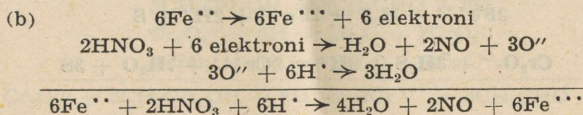
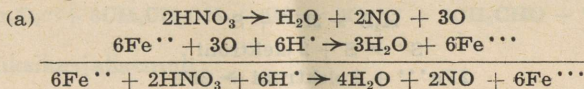
ehk üksikasjalisemalt:



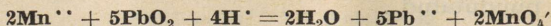
Oksüdatsioon HNO_3 toimel:



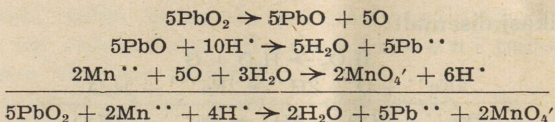
ehk üksikasjalisemalt:



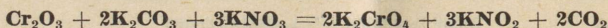
Oksüdatsioon PbO₂ toimel:



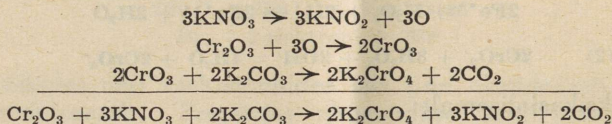
ehk üksikasjalisemalt:



Oksüdatsioon KNO₃ toimel (sulatamisel):

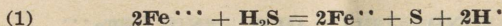


ehk üksikasjalisemalt:

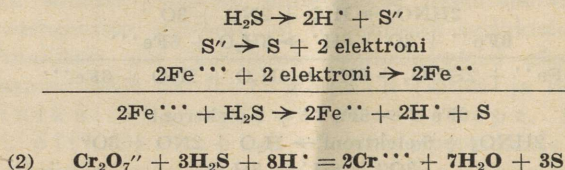


Mõningad analüütilised reaktiivid toimivad redutseerivalt. Tähtsamaid sääraseid **redutseerijaid** on: väävelvesinik, väävlishape, ammoniumsulfiid, vesinik tekkimismomendil (*in statu nascendi*), tinaskloriid, joodvesinik, alkohol. Sulatusprotsesside puhul kasustame sütt, väävlit.

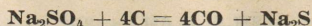
Reduktsioon H₂S toimel:



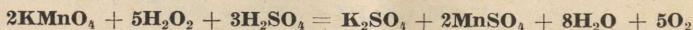
ehk üksikasjalisemalt:



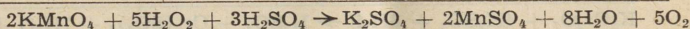
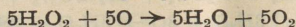
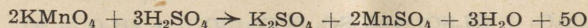
Reduktsiooni s e toimed:



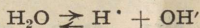
Lõpuks olgu tähendatud, et aine, mis uhe reaktsiooni puhul esineb oksüdeerijana, võib teisel reaktsioonil toimida redutseerivalt. Näitena olgu nimetatud H_2O_2 :



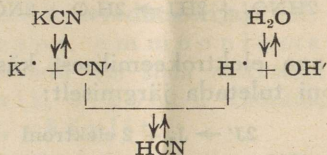
ehk üksikasjalisemalt:



4. **H drol usist.** Vesi dissotsieerub vähesel m aral vastavalt reaktsioonivõrrandile

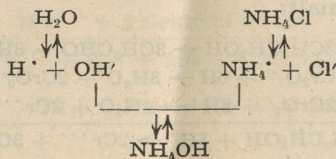


Olgugi et vee elektrol utiline dissotsiatsioon on äärmiselt väike, tuleb seda siiski paljude soolade puhul arvestada. Vee-ioonide toimel võib ionide tasakaal lahuses nihkuda teatud sihis. Mõningad näited selgitagu seda ligemalt.



Et siin tekib mõningal m aral dissotsieerumatuid HCN-molekule, siis põhjustab see OH-ioonide ülekaalu võrreldes H-ioonide hulgaga ja lahus omandab sellepärast leelilise reaktsiooni.

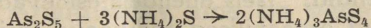
Ammooniumkloriidilahused omavad teatavasti happelist reaktsiooni. Seda selgitavad järgmised ionreaktsioonid:



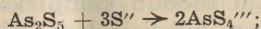
Et osa OH-ioone ühineb NH_4 -ioonidega dissotsieerumaks NH_4OH , siis esinevad H-ioonid lahuses teatud ülekaalus, — asjaolu, mis tingibki lahuse happelise reaktsiooni.

Üldiselt nimetatakse säärast vee toimet hüdrolüüsiks. Ta tuleb esile, kui on olemas tugeva aluse ja nõrga happe või ümberpöördult — nõrga aluse ja tugeva happe sool.

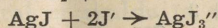
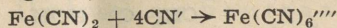
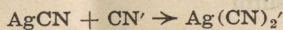
5. **Kompleks-ioonidest.** On ühendeid, mille molekulaarset struktuuri ei saa seletada tavalise valentsimõiste abil. Siia kuulub palju aineid, mis tekivad molekulide ühinemisel ja mida me tunneme kompleksühendite nime all. Paljud neist lahustuvad vees hästi, esinevad seal tüüpiliste elektroliitidena ja annavad elektrolüütilisel dissotsiatsioonil kompleks-ioone. Sääraste kompleksühendite ja kompleks-ioonide tekkimisega seletub mõningate raskesti lahustuvate ainete lahustumine reaktiivi toimet. Näiteks:



ehk ionreaktsioonina:

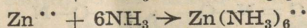
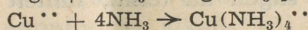
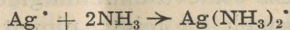


siis



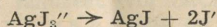
Ka paljud katioonid võivad ühineda lahuses esinevate elektriliselt neutraalsete molekulidega, andes kompleks-katioone.

Nii näiteks:



Kompleks-ioonid erinevad liht-ioonidest oma keemiliste reaktsioonide poolest. Nii näiteks annab Ag-ioon Cl-iooni toimet valge sademe — AgCl ; seda reaktsiooni aga ei anna $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ -ioon.

Kompleks-ioonide stabiilsus on mitmesugune. Tugevate hapete sooladest tekkinud kompleksühend (kompleks-anioon) dissotsieerub lahjendatud lahustes oma osadeks

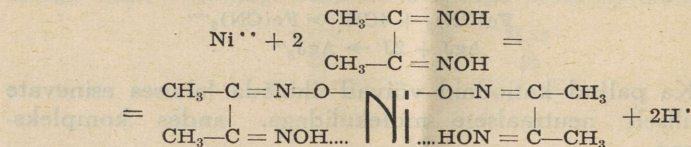


Nõrkade hapete või aluste sooladest tekkinud kompleksioonid on juba palju püsivamad.

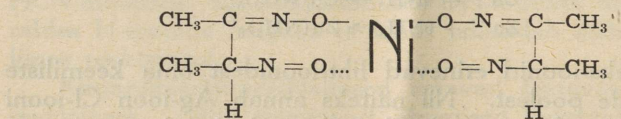
Kompleksioonides on mingi tsentraalse iooni ümber koordineerunud teatud arv teisi ioone või molekule. Nii on näiteks ferrotsüaan-ioonis tsentraalne ferro-ioon ümbritsetud 6 tsüaan-iooniga. Samuti ka ferritsüaan-ioonis. Öeldakse: ferro- ja ferri-ioonide koordineerumise arv nimetatud kompleksioonides on 6 ehk teiste sõnadega: nad omavad 6 koordineerumiskohta.

Seni oleme puudutanud sääraseid kompleksioone, kus koordineerumiskohtadel asuvad kas molekulid või ioonid. Kuid on kompleksioone, kus osa koordineerumiskohti on täidetud ionidega, osa aga molekulidega, nagu näiteks $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^-$ -nitroprussiaat-ioon, mis sisaldab ühel koordineerumiskohal lämmastikoksiüdi molekuli.

Erilise liigi kompleksühendite hulgas moodustavad nn. **sisekompleksühendid**. Neis ühendis esinevad koordineerumiskohtadel teatud orgaanilised radikaalid, mis täidavad ühe koordineerumiskoha harilikku ionina ning teise koha molekulina. Näitena olgu toodud komplekssool, mis tekib 100-sakaspunase sademena, kui lisandada nikkelo-soola vesilahusele dimetüülglüoksiimi



Selles kompleksis esineva dimetüülglüoksiim-rühma struktuuri käsitletakse sageli ka teisiti, nimelt



Nikkelo-iooni koordineerumise arvuks selles ühendis on võetud 4. Kriipsuga on märgitud peavalents, punktii-riga aga nn. koordineerivne kõrvalvalents, mis dimetüülglüoksiimi selles kompleksis mitte-iooniliselt seob.

Kvalitatiivne analüüs.

Ainet kvalitatiivselt analüüsides peame kinni pidama teatud analüüsikäigust. Analüüsi käiku võime jagada järgmisteks osadeks: eelkatsed, katioonide ja anioonide tõestamine.

Eelkatsed.

A. Analüüsitav aine on vedelik.

Kõigepealt võetakse vaatlusele aine välised tunnused, nagu värvus ja lõhn, siis vedeliku (lahuse) reaktsioon lakmuspaberi suhtes (neutraalne, alkaalne ehk leelisene, happeline).

a) Vedelik (lahus) on neutraalse reaktsiooniga. Sel korral ei sisalda ta vaba hapet ega alust (mis lakmuspaberiga reageeriks). Samuti puuduvad siin happelised soolad ja soolad, mis võiksid laguneda hüdrolyütiliselt (kui tegemist on vesilahusega).

b) Vedelik on alkaalse reaktsiooniga. Alkaalse reaktsiooni puhul võime öelda, et antud lahuses esinevad OH-ioonid ülekaalus võrreldes H-ioonidega. See võib tingitud olla esmajoones alkali- või alkalimuldmetallide hüdroksüüdide ja peroksüüdide esinemisest, siis nõrkade hapete alkalisoolade hüdrolyüsist (karbonaat, borat, tsüaniid, silikaat, sulfiid jt.), kui need analüüsitavas aines on olemas.

Leelismetallide hüdroksüüdide ja karbonaatide esinemist uuritavas lahuses võib ligemalt selgitada järgmiselt: lahusele lisandatakse $BaCl_2$ (krist.) suures ülihulgas juurde ja keedetakse. Kui lahus jahtumisel näitab ikka veel alkaalset reaktsiooni, siis on see tingitud hüdroksüüdi olemasolust. Eraldub lahj. HCl toimel lahusest (või $BaCl_2$ lisandamisel tekkinud sademest) süsihappugaas, siis on ka karbonaate olemas.

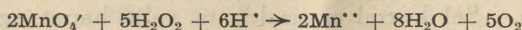
c) Vedelik on happelise reaktsiooniga. Sel korral võivad lahuses olla vabad happed, happelised soolad ja samuti ka nõrga aluse ja tugeva happe soolad, mis põhjustavad hüdrolüütiliselt vesinik-ioonide tekkimist.

Vedeliku puhul tuleb silmas pidada ka H_2O_2 esinemise võimalust. Seda võib ära tunda järgmiste reaktsioonide põhjal.

1) Lahj. H_2SO_4 hapustatud lahusele lisandatakse alkoholivaba eetrit, loksutatakse ja tilgutatakse mõni tilk lahj. $K_2Cr_2O_7$ -lahust juurde. On H_2O_2 olemas, siis värvub eetrikiht loksutamisel siniseks (tekib perkroomhape).

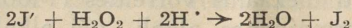
See katse on vaid sel korral tõestav, kui eeter on etüülperoksüüdivaba. Et eetrit etüülperoksüüdist vabastada, lastakse tal seista öö läbi metall-naatriumi peal ja destilleeritakse siis auru vannil. Veel parem on enne eetrit loksutada ferrosulfatilahusega, eraldada, kuivatada tahke naatriumhüdroksüüdiga, destilleerida ja alal hoida metall-naatriumi peal.*)

2) Väävelhappega hapustatud hästi lahj. $KMnO_4$ -lahusele lisandatakse uuritavat lahust: peroksüüdi toimel valastub $KMnO_4$ -lahus hapnikku eraldades



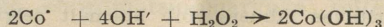
Ka mõned teised ained võivad MnO_4 -ioonile valastavalt mõjuda (vt. MnO_4' -reaktsioone).

3) Hapustatud joodkaalium-tärklise lahus värvub H_2O_2 toimel siniseks



Silmas pidada märkust NO_2 -iooni puhul.

4) $Co(NO_3)_2$ või $CoCl_2$ annavad H_2O_2 juuresolekul alkaalses keskkonnas ($NaOH$ lisandamisel) musta sademe.



must sade

A. Rieche ja U. R. Meister, Z. f. angew. Chemie, 49, 101 (1936).

5) Titaansulfat annab väävelhappelises lahuses kollase värvuse, mis tingitud titaanperoksüsulfati tekimisest.

On kõik ülalnimetatud asjaolud silmas peetud, tuleb osa vedelikust ettevaatlikult kuivaks aurutada, et näha, kas analüüsitav aine sisaldab lahustatuna lendumatuid aineid. On need olemas, siis tuleb kuivaksaurutamisel saadud jäägiga asuda järgnevate katsete korraldamisele.

Aurutamisel ka aure tähele panna (lõhn, suhtumine lakmuspaberisse jne.).

On jääki vähe, siis tuleb piirduda vaid mõningate tähtsamate B-osa katsete korraldamisega.

Need oleksid: väliste tunnuste vaatlus (B. 1), leegi värvimise katse (B. 2), booraks- ning fosforsoola-helme katse (B. 3), kuumutamiskatse orgaaniliste ainete peale (B. 4a). Katset B. 5 võib korraldada ka lahusega, seda tarbekorral kontsentreerides.

B. Eelkatsed tahke ainega.

1. Väliste tunnuste vaatlus.

Nagu vedelikkude puhul, nii ka siin vaadelda aine välistunnuseid.

a) värvus ja läige (metalliline, mittemetalliline).

b) lõhn: NH_3 (mõnede ammoniumsoolade puhul), Cl_2 (hüpoklorit), HCN (alkalitsüaniidid), SO_2 (bisulfit), iseloomulik savi lõhn jne.

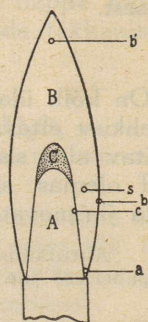
2. Leegi värvimise katse.

Plaatinatraadiga, mille ots silmusetaoliseks käänatud, võetakse veidi ainet ja kuumutatakse leegis. Kuumutama hakatakse leegi alumisel, välisel äärel, kus kuumus kõige madalam. Siin hakkavad kergemini-lenduvad ained auruma.

Vähehaaval viiakse kuumutamine kõrgemale, leegi keskpaika, kus kuumus kõige kõrgem.

Leegi ehitus.

- A. Öhu ja gaasi segu.
 a osa kõige madalama t⁰-ga.
- B. Hapendav leegi osa.
 b alumine } hapendav osa.
 b' ülemine }
 s sulatamisruum, kõige kõrgema t⁰-ga.
- C. Taandav leegi osa.
 c alumine taandav osa.



Joonis 1.

Et kloriidid kõige kergemini auruvad, on tarvilik enne katset aine konts. s o o l h a p p e g a niisutada (Pt-traat soolhappesse kasta; et reaktiivi mitte rikkuda, tuleb natuke HCl kallata katseklaasi ja sealt teda katse jaoks võtta).

Üksikud elemendid värvivad leeki järgmiselt:

- | | |
|--------------------------|----------------------------------|
| Na — kollaseks | Ca — tellispunaseks |
| K — lillaks | Cu, Ba, B — rohelineks |
| Li, Sr — karmiinpunaseks | Pb, Sn, Sb, As — valkjassiniseks |

Kui Na ja K on mõlemad aines olemas, siis varjab Na-leegi värvus kui intensiivsem K värvuse. Sel korral võetakse leegi vaatlemiseks sinine Co-klaas või indigo-lahusega täidetud klaasprisma appi. Na-kiired absorbeeruvad ja nähtavaks jääb vaid K värvus.

Tublisti värvivad leeki veel mõned haruldased metallid, nagu Tl (roheline), Rb, Cs (lilla).

Märkus: Et leegi värvimise katse annab katioonide leidmiseks väga väärtuslikke näpunäiteid, siis tuleb seda katset toimetada suure hoole ja püsivusega. Töös võib korraga esineda mitu leeki värvivat metalli. Nende leegid varjavad alul üksteist, kuid püsival vaatlemisel, niisutades Pt-traadil olevat ainet aeg-ajalt konts. HCl-ga, tulevad need värvused üksteise järel leegis nähtavale metallide kloriidide lenduvuse järjekorras.

Loomulikult ei tohi unustada kõige algelisemat nõuet, et enne katset tuleb kontrollida Pt-traadi puhtust, mis konts. HCl-ga niisutatult ei tohi tekitada leegis mingit värvust. Vastasel korral tuleb see hoolega puhastada konts. HCl ja kuumutamise abil.

3. Katse boorakshelmega.

Kuumaks aetud plaatinatraadi otsaga võetakse booraksit ja kuumutatakse ta sulaks. Niiviisi saadud boorakshelmega võetakse vähe ainet (eelmine märkus!) ja kuumutatakse. Kuumutamist võib toimetada:

1) leegi värvuseta osas, kus on hapnikku külluses, s. o. oksüdeerivas (hapendavas) leegis, või

2) leegi keskmises — redutseerivas (taandavas) osas (kui õhu juurdepääsu põleti õhuaukude sulgemisega sel määral takistada, et leegi osa C oleks valge — süsinikerikas).

Järgmised metallid annavad iseloomulikke värvilisi ühendeid (borateid) boorakshelmes.

Hapendavas (oksüdeerivas) leegis:

Taandavas (redutseerivas) leegis:

roheline	Cr	roheline
sinikasroheline	Cu	punakaspruun
sinine	Co	sinine
kollakaspruun	Fe	rohekas
pruunikas	Ni	hall (vaba metall)
lilla	Mn	värvusetu

Mõne aine puhul on värvus külmalt teissugune kui kuumalt.

Kui metalle on kaks või rohkem, siis võivad värvused teineteist katta (või täiendada), näit. Cr + Mn — värvitu; ka võivad tekkida segavärvused. Sel põhjusel võib — kui ei taheta eriliselt rõhutada boorakshelme katseid — ainult harilikus, s. o. hapendavas, leegis saadud helme värvust tähele panna.

SiO_2 jääb selle katse puhul suuremalt jaolt sulamatuks, — annab valge pära (ränihappe-skelett). Katset SiO_2 tõestamiseks on parem teha nn. fosforsoolaga: $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$. Selle soola helmes jääb SiO_2 täiesti sulamatuks. Ka teisi helmevärvuse katseid võib fosforsoolaga teha; enamalt jaolt on värvused needsamad mis boorakshelmegagi.

4. Kuumutamiskatse.

Kuumutada tuleb kuivas katseklaasis (\varnothing 0,5—1 cm) või vastavas klaastorus, mis ühelt poolt kinni sulatatud, punase hõõge alguseni. Seejuures võivad esile tulla järgmised nähted:

a) **Värvi muutumine.** Paljud värvilised ained muudavad kuumutamisel oma värvust; osa neist omandab jahtumisel oma esialgse värvuse.

Valge \rightarrow kollane: mõned Zn-ühendid (ZnO)

Valge \rightarrow pruunikaskollane: mõned Sn-ühendid (SnO_2)

Valge \rightarrow pruunikaspunane: m. Pb-ühendid, Bi-ühendid (jahtudes kollane)

Valge, kollakasvalge \rightarrow tumepruun: m. Mn-ühendid, Cd-ühendid (jahtudes helepruunikas)

Helesinine, -roheline \rightarrow must: m. Cu- ja Ni-ühendid (hüdrosüüdid, karbonaadid)

Hallikasvalge \rightarrow must: FeCO_3

Kollane \rightarrow oranž: K_2CrO_4 (sulab)

Kollane \rightarrow punane: CdS

Kollane \rightarrow roheline: $2(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$

Oranž \rightarrow roheline: $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$

Punane \rightarrow roheline: Hg_2CrO_4 (hallikas sublumaat: Hg)

Helepunane \rightarrow tumepunane: HgO

Helepunane \rightarrow pruun: Pb_3O_4

Punakaspruun \rightarrow must: Fe_2O_3

Orgaanilised ained enamikult **süsi**stuvad kuumutamisel. (Süsi põleb KNO_3 toimel, andes CO_2 .)

Süsiniku ja vesiniku tõestamine orgaanilistes ainetes.

Segatakse uuritav tahke aine värskelt kuumutatud vask-oksüüdiga (CuO). Kuumutamisel tekib süsihapu gaas, mida Ba(OH)_2 -lahusega võib tõestada (vt. B. 4e, B. 5a), ja veeaur, mis kondenseerub kuumutamistoru jahedamal osal.

b) **Sulam**ine. Seda võib ette tulla, kui esinevad näiteks nitratid või kloratid, siis S, Sb_2O_3 , PbCl_2 jt.

c) **Vee eraldum**ine. Eraldub peale hügrokoopilise vee ka kristallvesi, kondenseerudes kuumutamistoru külmemal osal. Kondenseerunud vett katsuma lakmuspaberiga; näitab see alkaalset reaktsiooni, siis võib aines esineda lenduv aluseline aine (NH_3), on aga reaktsioon happeline, siis on see tingitud mõnest happest, mis kuumutamisel võib gaasina eralduda (HCl , SO_2 , CH_3COOH jt.).

d) Sublimaadi ilmumine. Mõnede ainete aurud kondenseeruvad tahke kirmena (subliimaat) kuumutamistoru külmemal osal.

Subliimaat valge:

NH_4 -soolad (dissotsieeruvad osaliselt termiliselt, tekitades NH_3 , mis sinistab märjastatud punase lakmuspaberi); Hg -soolad; Sb_2O_3 ; As_2O_3 (selle juures on tunda sageli küüslaugu lõhna); mõned orgaanilised ained, nagu oblikhape, bensoehape, salitsüülhape jt.

Hg (läikivad piisakesed); As (tunda ka küüslaugu lõhna); J_2 (lilla aur).

Subliimaat kollane või kollakaspunane (ruuge):

S (iseloomulik lõhn põlemisel — SO_2); As_2S_3 ; HgJ_2 (muutub jahtudes punaseks modifikatsiooniks).

e) Gaaside eraldumine. Sagedamini võivad esineda:

1) Värvuseta gaasidest:

O_2 — nitratitest, peroksüüdidest, kloratitest jne.; N_2O — NH_4NO_3 lagunemisel (ühes veeauruga); nii hapnik kui ka N_2O süütavad hõõguva pirru põlema; väheste ainekade puhul ebaõnnestub see katse. CO_2 — karbonaatidest, orgaanilistest ainetest.

Kui seda gaasi $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -lahuse peale juhtida, ilmub valge sade (BaCO_3). Katset võib korraldada ka $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -lahusega varustatud kapillaari gaasis hoides või klaaspulka reaktiivitalgaga. Ka SO_2 annab valge sademe.

SO_2 — sulfitite lagunemisel, sageli ka sulfiidide ja sulfaatite segu puhul.

Tunda lõhnast (põleva väavli lõhn); märjastatud lakmuspaberi (sinise) suhtes happeline.

H_2S — sulfiidide ja ka tiosulfaatite lagunemisel (lõhn!).

NH_3 — ammoniumsooladest, mõnedest orgaanilistest lämmastikühendeist.

Tunda lõhnast; märjastatud lakmuspaberi (punase) suhtes leeline.

HCN — tsüaanühendeist (mõrumandli lõhn; väga mürgine!).

Põlevatest gaasidest nimetame: CO (põleb sinaka leegiga), $(\text{CN})_2$ — terava lõhnaga (põleb kollakaspunaselt); PH_3 — süttib iseenesest (põleb kollakasvalgelt); CH_4 ja teisi süsivesinikke orgaanilistest ainetest.

2) Värvusega gaasidest:

NO_2 (pruunikas) — nitrititest, nitrititest. Cl_2 (rohekaskollane); Br_2 (pruunikas); J_2 (lilla); CrO_2Cl_2 (punakaspruun).

5. Katse lahjendatud väävelhappega.

Katseklaasi asetatud vähesele ainehulgale (võib ka olla analüüsitava aine kontsentreeritud lahus) lisandatakse tilgaviisi lahj. H_2SO_4 . Kui külmalt on reaktsioon möödunud, siis soojendatakse ettevaatlikult. (Nõrka gaasi eraldumist võib ka kuulmise teel — katseklaasi kõrva juures hoides — kindlaks teha.)

a) Värvusetu gaasid:

CO_2 — karbonaatidest.

Annab $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -lahusega kokku puutudes valge sademe — BaCO_3 . Samuti reageerib ka SO_2 . Et SO_2 ei eralduks, tuleb analüüsitavale ainele lisandada NH_4OH (vähe), H_2O_2 , soojendada nõrgalt ja siis korraldada katse lahj. väävelhappega. (H_2O_2 toimel oksüdeeruvad sulfitid ja tiosulfaatid sulfaatiteks).

SO_2 — sulfititest, tiosulfaatitest ühes väävli (kollakasvalge sade) eraldumisega.

Tunda võib seda gaasi lõhnast (põleva väävli lõhn!). HgNO_3 -lahusega märjastatud filterpaberi riba muutub mustaks (Hg) selle gaasi toimel.

H_2S — sulfiididest. Halva lõhnaga.

Na-plumbit-lahusega märjastatud paber läheb mustaks (PbS).

HCN — tsüaniididest. Mõrumandli lõhnaga. (Kange mürk!)

H_2 — mõnede metallide esinemise korral.

Õhuga segatuna plahvatab süütamisel. (Vesiniku võib kogu kummulipöördud katseklaasi.) Leek värvusetu. Põlemisel tekib vesi.

CH_3COOH — äädika lõhn!

PH_3 — fosfiididest (süttib õhus põlema).

AsH_3 — arsenit sisaldavate metallide puhul (küüslaugu lõhn).

Mõned süsivesinikud (metaan, atsetüleen) karbiidide puhul.

b) Värvusega gaasid:

NO_2 (pruunikas) — nitrititest; ka nitratitest mõnede redutseerivate ainete (FeSO_4) juuresolekul;

Cl_2 (rohekaskollane) — hüpoklorititest, ka kloriidist + oksüdeerija;

Br_2 (pruunikas) — hüprobromititest, ka bromiidist + oksüdeerija;

J_2 (lilla) — jodiididest mõne oksüdeerija juuresolekul.

6. Katse kontsentreeritud väävelhappega.

Kui aine reageeris juba lahj. väävelhappega, siis tuleb lisandada mõned tilgad lahj. H_2SO_4 (kuni gaasi eraldumine selle toimel lakkab) ja alles siis ligikaudu 3—5 cm^3 konts. H_2SO_4 . Kui hape külmalt ei mõju, tuleb ettevaatlikult soojendada. Ainet esiteks hästi vähe tarvitada: plahvatusoht! Kaitseprillid!

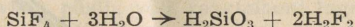
a) Värvuseeta gaasid:

HCl — kloriididest (terava lõhnaga, suitsev).

Ammoniaagilahusega määrjastatud klaaspulga ümber tekitab suitsutaolise pilve (NH_4Cl).

SiF_4 — fluoriididest.

Tekib esialgu H_2F_2 , aga see reageerib klaasiga: $2\text{H}_2\text{F}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4$. Seda gaasi võib ära tunda sellest, et veetilga (klaaspulgal) segaseks muudab (H_2SiO_3 tekkimine):



Kui katta katseklaas määrjastatud musta paberiga, siis võime SiF_4 eraldumise korral tähele panna valge ränihappesõõra tekkimist paberile. Katseklaas muutub seejuures määrjumatuks väävelhappe suhtes.

SO_2 — rodaniidist lagunemisel happe toimel, konts. H_2SO_4 enese lagunemisel metallide, väävli, söe, orgaaniliste ainete jt. toimel. Enesestmõistetavalt annavad seda gaasi ka lahj. H_2SO_4 katse juures nimetatud ained.

CO_2 — mõned orgaanilised ained (oblikhappe jt.).

CO — oksalaadid, tsüaniidid ja mõned teised org. ühendid.

H_2S — võib tekkida teatud kordadel väävelhappes enesest reduktsiooniproductina (näit. jodiidide toimel).

b) Värvusega gaasid:
 Cl_2 (rohekaskollane) — kloriididest oksüdeerijate juuresolekul;

ClO_2 (kollakas) — kloratitest.

Kergesti lõhkev gaas. (Ettevaatust!) Katset parem teisiti teha: H_2SO_4 katseklaasi kallata ja ainet vähehaaval sisse visata.

NO_2 (pruun) — nitratitest. Omapärane lõhn.

CrO_2Cl_2 (pruun) — tekib kroomhappest + kloriidid.

$\text{HBr} + \text{Br}_2$ (pruunikas Br_2 tõttu) — bromiididest. Broomi lõhn.

J_2 (lilla) — jodiididest (alul tekib HJ, mis konts. H_2SO_4 reageerib).

Mn_2O_7 (lilla) — permanganaatidest. Võib plahvatada! (Ettevaatust!)

7. Kuumutamiskatse söel.

Aine segatakse enne kuumutamist Na_2CO_3 -ga ehk seguga $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, mis kergemini sulab. Kuumutatakse söel jootetoru abil, kuni aine sulaks on muutunud.

Selleks võime kasustada kas küünla või gaasipõleti valget leeki (õhuaugud viimasel sulgeda ja leegi kõrgust reguleerida!). Jootetoru otsa asetame leegi äärde ja puhume rohkem põselihaste kui kopsude survele õhku leegisse. Õigel puhumisel saame leegi, nagu see on kujutatud joonisel 2; selle juhime söele asetatud aine peale.



Joon. 2.

a) Kui aines on väävlü ühendeid, siis taanduvad need (näit. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}$) ja annavad Na_2S ; see annab — märjastatult — hõbedal musta laigu — Ag_2S (heepar- e. ruskreaktsioon). Hõbedada pind tuleb puhastada ja ammooniumhüdrosüüdiga pesta.

b) Mitmed metallid taanduivad ühenditest ja vabastuvad:

Ag, Au, Cu, Sn — metallterana, mida uhmris võib lehekeseks litsuda.

Fe, Ni, Co — magnetilised.

Osa metalle võib selle katse puhul osaliselt või täielikult oksüdeeruda. Oksüüd, mis sel korral tekib, jääb sageli püsima kirmena söe külmemal osal. Kirmed on järgmised:

CdO — pruun; Bi_2O_3 — pruunikaskollane; PbO — kollane; Sb_2O_3 ; MnO — valged; As_2O_3 — valge (tunda küüslaugu lõhna); ZnO — valge (kuumuses kollane).

Kui analüüsitavas aines on mitu söel redutseeruvat metalli, siis võivad tekkida mitmesugused sulandid.

Redutseerimiskatseid söe toimel võib toimetada ka nn. **süstatud soodatikul**. Tikkude valmistamiseks valitagu hea sirgekiuline ja kuiv puu. Need impregneeritakse, kastes sulatatud kristallilisse soodasse ja ettevaatlikult tulel soojendades, et sooda paremini puusse imbuks. On see tehtud, siis süstatakse $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ tikust. Kui soodaga impregneerimine oli korralik, siis kustub tiku hõõgumine leegist eemaldamisega.

Reduksioonikatse korraldamiseks võetakse vähe ainet, segatakse sama hulga kaltsineeritud soodaga, lisandatakse tilk sulatatud kristallilist soodat, segatakse kõik ühtlaseks massiks, mis süstatud soodatikule asetatakse. Esiolgu kuumutatakse leegi oksüdeerivas osas kuni massi sulamiseni, siis jätkatakse kuumutamist leegi redutseerivas osas. Alul võime märgata gaasi ja aurude eraldumist; niipea kui see ära jääb ja mass rahulikult sulavana püsib, võib reaktsiooni lugeda lõppenuks. Jahutada lastakse massil leegi sisemises osas (A). Massikuulike asetatakse glasuuritud uhmrisse (soovitavam ahaatuhmer), lisandatakse pisut vett ja litsutakse puruks petkeliga. Sooda lahus, söe võime uhetamisel kõrvaldada ja redutseerunud metalle jägist leida.

Eelkatsed ei anna veel selget otsust aine koostise kohta; nad võivad aga siiski anda mõne tähtsa näpunäite, mis süstemaatilist analüüsi kergendab.

Aine ettevalmistamisest analüüsi süsteemaatilisele käigule.

Süsteemaatilises analüüsis määratakse katioonid (metallid) ja anioonid (happed) eraldi.

Katioonide ja nõndasamuti ka anioonide määramiseks peab ainet lahustama. Esiteks katsutakse lahustada ainet destilleeritud vees. Selleks võetakse 3—4 cm³ dest. vett katseklaasi, lisandatakse sinna h ä s t i v ä h e uuritavat ainet (pulbrina) ja loksutatakse. Kui aine külmalt ei lahustu, siis soojendatakse teda. On aine kõik lahustunud, lisandatakse veel natuke ainet, seni kui sellest veidi lahustumatuna põhja jääb. Vähese vee lisandamisega lahustatakse ka see ja asutakse lahuse analüüsimisele.

Kui ainet vees lahustada, võivad eralduda mõned gaasid. Tähtsamaid nendest on:

Hapnik — alkali- ja alkalimuldmetallide peroksüüdide puhul
 $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NaOH} + \text{O}_2$

Ammoniaak — nitriididest (soojendamisel)
 $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$

Väävelvesinik — alkalimuldmetallide sulfiididest, Al_2S_3 jt.
 $\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S}$
 $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$

Kloorvesinik — happe halogeniididest (PCl_3 , PCl_5 jt.)
 $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$
Analoogiliselt annab PBr_5 — HBr ja PJ_3 — HJ .

Metaan — Al_4C_3 puhul
 $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$

Atsetüleen — alkalimuldmetallide karbiididest (lõhn!)
 $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$

Fosforvesinik — fosfiididest (süttib iseenesest põlema)
 $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \rightarrow 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{PH}_3$

Aine ei lahustu täielikult vees.

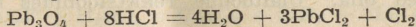
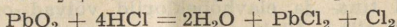
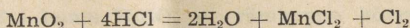
Kas aine osaliseltki vees lahustub, seda võib otsustada, aurutades vähe filtritud lahust kuivaks. Näitab see katse jääki, siis lahustub osa ainest vees. Sel korral valmistatakse 15—25 cm³ vesilahust (ainet seejuures mitte palju võtta — ligikaudu 0,3 g) ja filtritakse see lahustumatuks jäänud osast. Saadud vesilahus tuleb analüüsida eraldi.

Vees lahustumatuks jäänud jääki pestakse keeva veega mitte vähem kui neli korda ja katsutakse seda lahustada, veidi jäägi osa võttes, hapetes, järgmises järjekorras.

1. HCl, esiteks lahjendatud, siis kontsentreeritud.

Soolhappe toimet analüüsitava aine lahustamisel võivad eralduda mitmesugused gaasid, mis nimetatud eelkatse puhul lahj. väävelhappega.

Kui analüüsitavas aines on hapnikurikkaid aineid (peroksüüdid, MnO₂, PbO₂, Pb₃O₄ jt.), siis eraldub soojendamisel vaba kloor.

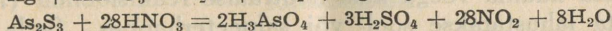
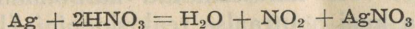


Eraldub soolhappelise lahuse jahtumisel valge kristalliline sade, siis võib see olla PbCl₂. — Metallidest lahustuvad soolhappes hästi: Mg, Zn, Fe, Al, Mn, Co, Sn, Cr ja ka Ce.

2. HNO₃, esiteks lahjendatud, siis kontsentreeritud.

Salpeeterhappe toimet ainet lahustades võime sageli tähele panna lämmastikoksüüdide eraldumist, kui on tegemist salpeeterhappe oksüdeeriva toimega. Tuleb silmas pidada, et lämmastikoksüüdid (NO, NO₂) on erakordselt mürgised gaasid.

Salpeeterhappe on sobivaks lahustajaks paljudele metallidele (Ni, Cd, Pb, Bi, Cu, Hg, Ag), sulanditele ja ka sulfiididele.



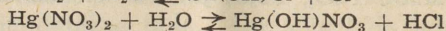
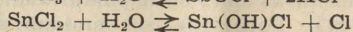
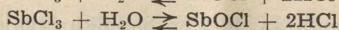
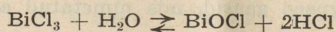
3. Kuningvesi (HNO₃ + 3HCl ⇌ 2H₂O + NOCl + Cl₂).

Kuningvees esineb aktiivse komponendina kloor. Ta on parimaks lahustajaks kullale, plaatinalle, mõningaile vääristeras-tele, sulfiidilistele ning arseniidilistele maakidele.

Happe toimetel saadud lahust tuleb analüüsida eraldi.

Aine lahustamisel kontsentreeritud hapetes saame tavaliselt liialt happelise lahuse. Happe liig võib tuua raskusi analüüsi käigusse, eriti HNO_3 ja kuningvee korral. Seepärast tuleb happe liig kõrvaldada, aurutades lahust portselan-kausikeses liivavannil või ettevaatlikult katseklaasis keetes. Kontsentreeritud lahust lahjendatakse veega. Kui selle juures eraldub sade, siis lahustatakse see vähese happe lisandamisega. Esineb aga arseen soolhappelises lahuses, siis tuleb lahuse aurutamisest hoiduda, sest arsenkloriid on lenduv.

Sademe tekkimine vee lisandamisel võib tingitud olla kergesti hüdrolyseeruvate soolade (Bi, Sb, Sn, ka Hg) olemasolust. Sade lahustub happe lisandamisel.



Aluselised tina- ja elavhõbekloriid võivad oma koosseisult mitmesugused olla. Ülaltoodud reaktsioonides on nad lihtsal kujul antud.

Lõpuks olgu tähendatud, et silikaatide puhul eraldub hapete toimetel sageli ränihape sültja sademena. Kui hapetega seda korduvalt aurutada, muutub ta kergesti filtreeritavaks.

Pära, mis hapetes lahustumatu, pestakse puhtaks, kuivatatakse, segatakse 4—6 osa Na_2CO_3 ja K_2CO_4 seguga ja sulatatakse jootetoru abil söel. Saadud sulatis lahustatakse vees soojendamisel ja filtritakse. Filtraadis tuleb otsida anioone (peale neutraliseerimist äädikhappe abil või üht osa HCl abil, teist HNO_3 abil). Jääki, milles esinevad enamikul juhtudel vees lahustumatud karbonaadid, tuleb pesta kuuma veega kuni neutraalse reaktsioonini (lakmus!); ta lahustatakse sool- või salpeeterhappes. Seda lahust kasutame katioonide tõestamiseks.

Sooda-potasi seguga ainet sulatades õnnestub paljudel juhtudel analüüsivat ainet loistada, s. t. muuta teda ühendiks, mis lahustuvad tavaliste reaktiivide (lahustajate) toimetel.

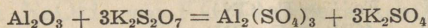
Selle protsessi keemilise külje iseloomustamiseks olgu toodud mõned näited — reaktsioonid:

- (1) $\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCO}_3$
- (2) $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2$
- (3) $(\text{FeO})_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$
- (4) $2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

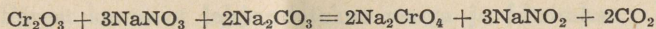
Vees lahustumata jäägiks jääb karbonaat või oksüüd, kui vastava katiooni karbonaat ebapüsiv, või koguni vaba metall, kui ka oksüüd sulatamise temperatuuril pole pusiv ning laguneb.

Erijuhtudel kasutatakse ka mitmesuguseid teisi loistamisviise. Nimetame neist vaid mõningaid.

a) KHSO_4 või $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (sulatamine plaatina-tiiglis) — mõnede raskesti reageerivate oksüüdide puhul, nagu Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 ,

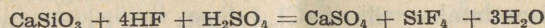


b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$ või Na_2O_2 (oksüdeeriv sulatamine), näit. Cr_2O_3



c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$ (sulatamine) — Sn- ja Sb-ühendite puhul, $2\text{SnO}_2 + 5\text{Na}_2\text{CO}_3 + 9\text{S} = 2\text{Na}_2\text{SnS}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 5\text{CO}_2$

d) $\text{HF} + \text{konts. H}_2\text{SO}_4$ — ränihappe kõrvaldamiseks analüüsitavast aineist



Lõpuks nimetame tähtsamaid aineid, mis hapetes ja kuningvees lahustumatud ning seega loistamisele tulevad:

AgCl , AgBr , AgJ , AgCN , $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, CaF_2 , CrCl_3 (veevaba), PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (veevaba), PbCrO_4 (sulatatud), kuumatud Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , siis SiO_2 ja suurem osa siliikaate.

Loistamisele asudes tuleb aine eeskätt peenestada tolmutaoliseks pulbriks. Peenestamiseks tuleb kasutada raud- ja ahhaat-uhmeid. Aine peenusest sõltub suurel määral selle lahustumis- resp. loistumiskiirus ja -täielikkus.

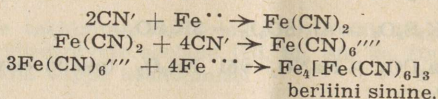
Lahustumatute või raskesti lahustuvate kompleksüaniidide lõhkumisest.

Mõned kompleksüaniidid ei lahustu hapetes või lahustuvad väga puudulikult. Peale selle tuleb ka lahustuvate kompleksüaniidide puhul silmas pidada seda, et tavaline analüüsi käik arvestab vaid mõningaid üksikuid kompleksüanühendeid.

Komplekstsüaniidide olemasolu aines võib tõestada järgmiselt:

a) Veidi analüüsivat ainet sulatatakse võrdse hulga kaaliumkarbonaadiga. Saadud sulatist käsitletakse soojendamisel veega ja filtritakse. Filtraadile lisandatakse mõni tilk NaOH-lahust, siis 2—3 tilka FeSO_4 -lahust ja keedetakse. Seejärel hapustatakse lahus nõrgalt soolhappega ja lisandatakse üks tilk FeCl_3 -lahust: kui ilmub rohekas-sinine või sinine värvus (sageli ka sade), siis tõestab see tsüaniidühendite esinemist analüüsivas aines.

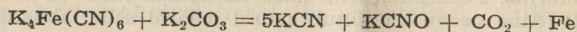
K_2CO_3 toimel tekib komplekstsüaniidist KCN.



b) Segatakse uuritav aine tahke naatriumtio-sulfatiga, asetatakse portselan-tiigli kaanele või portselan-kausikese tükile ning sulatakse nõrgal tulel (sobib piirituslambi tuli) kuni väävli põlemasüttimiseni. Saadud reaktsioonisegu käsitletakse veega, hapustatakse nõrgalt soolhappega ja lisandatakse tilk FeCl_3 -lahust: veripunase ferrirodaniidi tekkimine tõestab tsüaniidide olemasolu.

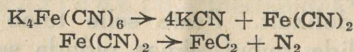
Komplekstsüaniide võib lõhkuda järgmiselt:

a) Kaaliumkarbonaadiga sulatades, nagu tõestamise puhul kirjeldatud. Reaktsioon kulgeb $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ puhul vastavalt võrrandile:



Vees lahustumatu jääk lahustatakse mingis happes (HCl või HNO_3) ja analüüsitakse.

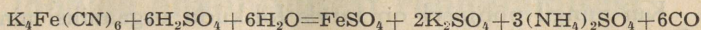
b) Kuumutamise kaudu:



Kuumutamissaadust käsitletakse veega, vees lahustumatuks jäänud osa aga happega (HCl või HNO_3).

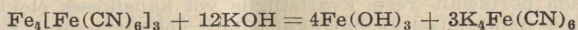
c) Konts. H_2SO_4 toimel: Aine niisutatakse portselan-
tiiglis vähese veega, lisandatakse veidi konts. H_2SO_4 ja soo-
jendatakse asbestvõrgul ettevaatlikult, kuni H_2SO_4 auruma
hakkab (valge aur).

Metallid muutuvad seejuures sulfatiteks:



Reaktsioonisegu lastakse jahtuda, lisandatakse natuke
soolhapet, soojendatakse ja käsitletakse veega.

Ferro- ja ferritsüaan-ioonid on ette nähtud juba tava-
lises analüüsis. Seepärast pole tarvis neid täielikult lõhkuda.
Nende lahustumatuid ühendeid võib analüüsiks ette valmis-
tada NaOH- või KOH-lahusega keetes.



Pärast keetmist lahjendatakse veega ja filtritakse. Filt-
raadis on vastavate kompleks-tsüaanhapete naatrium- või
kaaliumsoolad ja peale selle veel need metallid, mille hüd-
roksüüdid lahustuvad NaOH või KOH külluses, nagu Zn,
Al, Pb jt. Et neid metalle lahusest eraldada, lastakse lahu-
sest läbida CO_2 -l või lisandatakse tublisti $NaHCO_3$, mis liigse
alkalihüdroksüüdi seob. Seejuures sadestuvad nimetatud
metallid kas karbonaatidena või hüdroksüüdidena. Pärast
keetmist filtritakse. Sadet pestakse keeva veega, 3—4 korda
lahustatakse kas sool- või salpeeterhappes ja analüüsitakse
katioonide suhtes. Nii kompleks- kui ka teisi anioone tuleb
otsida filtraadist.

Analüüsitavas aines on orgaanilisi ühendeid.

Orgaaniliste ühendite olemasolu näitavad eelkatsed (kuu-
mutamiskatsel — süsistumine ja sellega kaasas tihti kõrbe-
nud lõhn, konts. H_2SO_4 toimel — sageli ka süsistumine).
Analüüsi käigus võivad nad raskusi tekitada. Enamikul
juhtudel pole need raskused säärased, et nad segaksid I ja
II rühma katioonide sadestamist; küll aga segavad nad juba
III rühma analüüsi, andes mõnede katioonidega kompleks-
ühendeid, mis on küllalt püsivad selle rühma reaktiivide
toime suhtes. Sellepärast tuleb need, analüüsi käiguga nii-
kaugele jõudnud, tingimata kõrvaldada.

Orgaanilisi aineid võib lõhkuda kas kuumutamise ga põletades või kasustades seks tugevaid oksüdeerijaid, nagu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + konts. H_2SO_4 , KClO_3 + HCl , konts. HNO_3 ja konts. H_2SO_4 ; ka sulatamine sooda ja salpeetriga toimib hävitavalt orgaanilistesse ainetesse.

Kui mingil põhjusel on tarvis lõhkuda orgaanilisi aineid juba analüüsi alul, siis tuleb silmas pidada seda, et kui seks kasustada kuumutamisi viise, võivad mõningad ained lenduda (Hg , As).

Anorgaaniliste koostisosiste määramisel taime- ja loomasaadustes tuleb sageli kasustada aine tuhastamist.

Tuhastamisprotsessi edukas läbiviimine nõuab ettevaatust ja kogemusi. Kõige otstarbekohasem on seda toimetada portselan- resp. kvartstiiglis või kausikeses elektriahjus, viimase puudumisel ka harilikul põletil või liivavannil. Seejuures on kasulik kinni pidada järgmistest juhustest:

1. Temperatuuri tõstmine toimugu aeglaselt. Umbes 250° juures süttivad org. ained iseenesest põlema ja hõõguvad aeglaselt tuhaks, ilma et t° oleks tarvis kõrgemale tõsta. Kui t° tõsta kiirelt kõrgele, ei jõua kogu süsi ära põleda, järelejäädud mass sulaneb ja seguneb põlemata söe osakestega, mida pärast on raske kõrvaldada.
2. Hoolitsetagu küllaldase õhu või hapniku juurdevoolu eest.
3. Õhu juurdevool ei tohi tuhastatava aine pealmist pinda liialt jahutada.

Nii saadud toores tuhk niisutada konts. HNO_3 või konts. NH_4NO_3 -lahusega, auruvannil kuivaks aurutada ja kuumutada nõrga punase hõõge juures mõnikümmend minutit. Kõrgema t° tarvitamine söeosakeste kõrvaldamiseks pole soovitatav: mõningad ained võivad lenduda. Otstarbekohasem on mitu korda korjata niisutamist ja sellele järgnevat nõrka kuumutamist.

Saadud tuhk lahustatakse ja analüüsitakse tavalisel viisil.

Ioone analüütilisest rühmitamisest.

Lahuses esinevaid üksikuid ioone võime tunda nende füüsikaliste ja keemiliste omaduste tõttu. Nende keemilisi omadusi võime kindlaks teha reaktiivide abil. Teatud ained või ainete lahused, mida me reaktiivideks kutsume, on meil selleks, et uuritavas lahuses esile kutsuda keemilist reaktsiooni. Ioone rühmitamisel me kasustame peamiselt sääraseid keemilisi reaktsioone, mille puhul tekivad lahustumatud või õigemini raskesti lahustuvad ühendid. Selleks otstarbeks kasustatavad reaktiivid on **katioonide** puhul järgmised: HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$.

Lahj. HCl toimel sadestuvad kloriididena: Pb , Ag , Hg (ühevalentne), (TlCl) . Need moodustavad katioonide **I** ehk **HCl -rühma**.

Kui sadestunud kloriidid on filtrimisel eraldatud, juhitakse happelisse lahusesse H_2S .

H_2S toimel sadestuvad happelisest lahusest järgmiste elementide sulfiidid: Hg (kahevalentne), Pb , Bi , Cu , Cd , As , Sb , Sn , $[\text{Au}$, Pt , Mo , Se , $\text{Te}]$. Need moodustavad katioonide **II** ehk **H_2S -rühma**. Lähtudes selle rühma sulfiidide suhtumisest ammooniumpolüsulfiidi-lahusesse, võime selle rühma jaotada kaheks alarühmaks. **A-alarühma** kuuluvad: Hg , Pb , Bi , Cu , Cd ; nende metallide sulfiidid ei lahustu ammooniumpolüsulfiidi toimel. **B-alarühma** elemente As , Sb , Sn $[\text{Au}$, Pt , Mo , Se , $\text{Te}]$ iseloomustab aga see, et nende sulfiidid lahustuvad ammooniumpolüsulfiidi-lahuses, andes nn. sulfosooli, nagu $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ ja $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$.

Järgmise rühma reaktiiviks on $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Selle toimel sadestuvad ammooniumhüdrosüüdiga leelistatud keskkonnast sulfiididena Ni , Co , Fe , Mn , Zn , U (uranüülsulfiidina — UO_2S) ja hüdrosüüdidenä: Al , Cr , Ti (titaanhape). See on **III** ehk **$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -rühm**.

IV rühma kuuluvad Ba, Sr ja Ca. Neid sadestatakse lahusest, kust eelmiste rühmade katioonid eemaldatud, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel alkaalsest keskkonnast (NH_4OH) ammoniumkloriidi juuresolekul. Seda rühma võime rühma reaktiivi järgi kutsuda ka **$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -rühmaks**.

Viimaseks katioonide rühmaks oleks **V rühm**. Siia kuuluvad kõik need katioonid, mis ei sadestu eelmiste rühmade reaktiivide toimel, eeldusel, et on silmas peetud vastavate rühmade puhul ettenähtud keskkonna tingimusi. Selle rühma moodustavad: Mg, (Li), K, Na, NH_4^+ , (Rb, Cs).

Anioonide rühmitamisel on aluseks nende Ba- ja Agsoolade lahustuvus. Rühmade reaktiivideks on siin BaCl_2 ja AgNO_3 . Uuritavas lahuses võivad katioonidena esineda vaid alkalirühma kuulujad.

I rühma anioone S'' , J' , Br' , $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, CN' , CNS' , OCl' , Cl' , BrO_3' , JO_3' iseloomustab nende Agsoolade lahustumatus ka lahj. HNO_3 . Rühma reaktiiviks on seega AgNO_3 . BaCl_2 ei anna sadet, välja arvatud JO_3' ja sageli ka BrO_3' .

II rühma kuuluvad anioonid, mis annavad AgNO_3 toimel lahj. salpeeterhappes lahustuva sademe. Need on: CrO_4'' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, SO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, $\text{C}_2\text{O}_4''$, $\text{P}_2\text{O}_7'''$, PO_3' , PO_4''' , AsO_4''' , AsO_3'' , SiO_3'' , CO_3'' , BO_2' , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$, (viinhappe-ion), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7'''$ (sidrunhappe-ion), CNO' , $(\text{HCOO}'$, NO_2' — teatud kontsentratsiooni tingimusil).

III rühma anioonid ei anna sadet AgNO_3 toimel, küll aga BaCl_2 lisandamisel. Siia kuuluvad: SO_4'' , SiF_6'' ja F' .

IV rühma anioonid ei anna sadet BaCl_2 ega AgNO_3 toimel. Need anioonid on: HCOO' , $\text{CH}_3\text{COO}'$, ClO_4' , MnO_4' , ClO_3' , NO_3' , NO_2' .

Katioonide tõestamine.

Katioonide I ehk HCl-rühm.

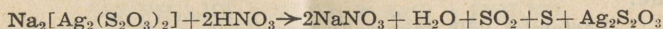
Pb, Ag, Hg (ühevalentne).*

Lahusele lisandatakse veidi lahjend. HCl ja loksutatakse. Kui sadet ei ilmu, siis puuduvad I rühma katioonid, ja minnakse järgmise (II) katiooniderühma juurde.

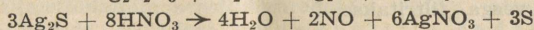
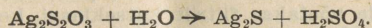
Ilmub aga sade, siis võib leiduda I rühma katioone.

Kui lahus on alkaalne, siis tuleb see enne hapustada salpeeterhappega. Seejuures võivad sadestuda:

S — kollakasvalge sade, raskesti filtruv (läheb filtrist läbi), hapetes lahustumatu, kuid lahustuv bensoolis ja CS₂ (alkoholi lisandamine kergendab väävlil lahustumist), põlev (misjuures tekib SO₂). Et väävlist lahti saada, tuleb keeta filtrimispaperi tükke lisandades ja siis filtrida. Väävlil sade võib tekkida polüsulfiidide, tiosulfatite lagunemisel happe toimele. Polüsulfiidide puhul eraldub veel H₂S, tiosulfatite korral aga SO₂. — Komplekstitiosulfatid lagunevad samuti tugevate hapete toimele. Nii näiteks laguneb



Soojendamisel laguneb Ag₂S₂O₃ edasi ning annab musta Ag₂S, mis lahustub vaid keetmisel salpeeterhappega.



As₂S₃(₅), Sb₂S₃(₅), SnS₂ (kollased sademed) — sulfosooladest. Seejuures eraldub H₂S. Need ühendid lahustuvad ammoniumpolüsulfiidis.

Salpeeter- või soolhappe toimele võivad sadestuda ka mõningad orgaanilised happed, nagu bensoe-, salitsüül- ja kaneelhape. Nimetatud happed lahustuvad eetris. Ha-

*) Sümbolite all tuleb siin mõista vastavaid ioone; lihtsustamise mõttes on siin ära jäetud ionide märgid.

ruldasemaist anorgaanilistest hapetest, mis siin võivad sadestuda, olgu nimetatud **v o l f r a m h a p e** — valge või kollakas (soojendamisel) sade. (Kõik need happed lahustuvad ammoooniumhüdrosüüdi toimele.)

H_2SiO_3 — sültjas sade, lahustumatu hapetes. Tema eraldamiseks tuleb mitu korda, soolhapet juurde lisades, kuivaks aurutada. Ränihape muutub siis kergesti filtruvaks ja lahustumatuks. Lahjendatud lahustest ränihape ei sadestu HCl ega HNO_3 toimele. Ta annab kolloidse lahuse.

Soolhappe toimele võivad sadeneda ka BiOCl ja SbOCl, mis lahustuvad happe liias.

Sisaldab analüüsiv lahuse I rühma katioone, siis lisandatakse tilgaviisi lahj. HCl, kuni sadet enam juurde ei ilmu. Et sade paremini eralduks, tuleb loksutada. Sade eraldatakse filtrimise teel lahusest ja pestakse vähemalt 4 korda külma veega, millele lisandatud lahj. HCl.

Sademes võivad olla: $PbCl_2$, $AgCl$, Hg_2Cl_2 .

Filtraadis: II, III, IV, V rühma katioonid.

Ka väike osa $PbCl_2$ võib filtraadis esineda, sest $PbCl_2$ on vees vähesel määral lahustuv.

Analüüsi käik 1.

Pb^{••} tõestamine.

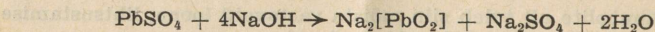
Sademest, mis leidub filtri peal, leotatakse keeva vee abil $PbCl_2$ välja. $AgCl$ ja Hg_2Cl_2 ei lahustu ja jäävad filtri peale.

Leotamist võib toimetada järgmiselt: a) Soojendatakse katseklaasis destilleeritud vesi keemiseni ja valatakse letrisse, filtri peale, kus on sade. Saadud filtraat soojendatakse keemiseni ja valatakse uuesti letrisse jne.; niiviisi toimida mõni kord. b) Sade võetakse filtrilt katseklaasi, keedetakse destilleeritud veega, filtritakse.

Filtraati kasutame Pb^{••} tõestamiseks.

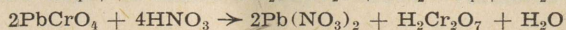
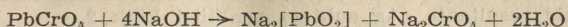
a) Filtraadi jahtumisel eraldub sageli valge kristalliline sade — $PbCl_2$.

b) Lahj. H_2SO_4 toimele tekib valge sade — $PbSO_4$ —, mis hapetes lahustumatu. Sade lahustub NaOH lisandamisega.



PbSO₄ lahustub ka ammooniumatsetaadi ning ammoonium-tartrati toimel ammooniumhüdrosüüdi juuresolekul.

c) K₂Cr₂O₇- või K₂CrO₄-lahuse lisandamisel sadestub kollane PbCrO₄, mis lahustub NaOH ja ka HNO₃ toimel, kuid ei lahustu äädikhappes.



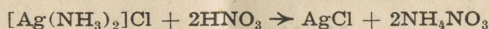
d) KJ tekitab kollase sademe — PbJ₂ —, mis lahustub konts. KJ-lahuse lisandamisel, andes KPbJ₃.

e) Na₂SO₃ annab valge sademe (neutraalses keskkonnas) — PbSO₃ —, mille lahustuvus on veel väiksem kui PbSO₄.

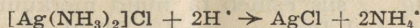
Ag⁺ tõestamine.

Et Ag⁺ ja Hg₂²⁺ tõestada, tuleb sademest kõik PbCl₂ keeva veega välja leotada, s. o. kuni uhtevesi lahj. H₂SO₄ toimel enam sadet ei anna. On see tehtud, siis leotatakse NH₄OH abil sademest AgCl välja: AgCl lahustub ammoniaagilahuses ja annab Ag(NH₃)₂Cl (hõbediammiinkloriid). See ühend läheb filtraati, kuna Hg-sade jääb filtrile.

Filtraadis võib tõestada hõbeda olemasolu mõne happe abil (HNO₃, HCl). Hapet niipalju lisandades, et lahuse reaktsioon muutuks happeliseks, sadestub uuesti AgCl (valge sade).



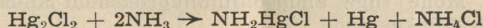
ehk üldisemalt:



p-Dimetüülamiinobensilideenrodaniin (0,03% atsetoonlahus) annab hõbeda sooladega punakaslilla sademe (sisekompleks-sool).

Hg₂²⁺ tõestamine.

On Hg₂²⁺ olemas, siis muutub Hg₂Cl₂-sade NH₄OH toimel mustaks.



Merkuuri-amiinkloriid — NH_2HgCl on värvuselt valge; sademe must värvus on tingitud vaba Hg esinemisest selles.

Märkus: Kui käesoleva rühma katioonid esinevad liigikaudu võrdsetes hulkades, siis ei tee mingisuguseid raskusi nende tõestamine. Kui aga hõbedat on võrreldes elavhõbedaga väga vähe, siis juhtub, et Ag ei leita. Säärasel korral annab kindlamaid resultate (Ag suhtes) analüüsi käik 2.

Analüüsi käik 2.

Pb^{••} tõestamine.

Nagu eelmise analüüsi käigu puhul.

Ag[•] tõestamine.

Et tõestada Ag[•] ja Hg₂^{••}, tuleb nagu eespoolgi kõik PbCl₂ sademest välja leotada. On see tehtud, siis käsitletakse sadet Br-veega. Selle reaktiivi toimel oksüdeerub ühevalentne elavhõbe kahevalentseks (HgBr₂) ja läheb lahusesse, kuna AgCl sademena jääb muutumatuks. Ag[•] tõestamine teostatakse samuti nagu eespool (s. t. lahustatakse sade ammoniaagi toimel ja sadestatakse mõne happega).

Hg₂^{••} tõestamine.

Kui oli Hg₂^{••}, siis esineb ta nüüd merkuuri-ioonina filtraadis, mis saadud Br-veega sadet käsitledes. Keetmisega kõrvaldatakse liigne broom ja lahusele lisandatakse SnCl₂-lahust, mille toimel elavhõbe sadestub kas kalomelina või koguni metallilise elavhõbedana.

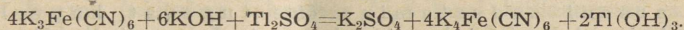


Difenüülkarbazid (küllastatud alkohollahus) annab merkuurisoolade puhul neutraalses keskkonnas lillaka värvuse. Mõne tilga ammooniumhüdrosüüdi-lahuse lisandamisega tekib lillakas sade.

I rühma haruldasemaid elemente.

Tl.

- a) Tl-ühendid värvivad leeki intensiivselt roheliseks.
 b) HCl annab valge sademe — TlCl.
 c) KJ annab kollase sademe — TlJ (kõige tundlikum Tl-reaktsioon). Sade ei lahustu Na₂S₂O₃ toimel. (Erinevus Ag⁺ ja Pb²⁺.)
 d) (NH₄)₂S annab musta Tl₂S.
 e) H₂PtCl₆ sadestab helekollase Tl₂PtCl₆.
 f) K₃Fe(CN)₆ sadestab alkaalsest (NaOH, KOH) lahusest pruuni Tl(OH)₃.



g) Na₃[Co(NO₂)₆] annab punakaspruuni sademe Tl₃[Co(NO₂)₆].

h) Cl₂ oksüdeerib tallo-ühendid talli-ühendeiks, mis annavad KOH, NaOH või NH₄OH toimel pruuni sademe Tl(OH)₃.

Süsteematisel analüüsi käigus esineb Tl kloriidina koos plii-kloriidiga. TlCl lahustub teatud määral vees. Vesilahusest võib teda sadestada jodiidina KJ toimel. Sadestub kollane TlJ (ka PbJ₂). PbJ₂ lahustub kergesti Na₂S₂O₃ toimel, kuna TlJ külmalt selle reaktiivi toimel ei lahustu.

I rühma kationide tähtsamaid reaktsioone.

Reaktiiv	Pb ²⁺	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Hg ²⁺
HCl	PbCl ₂	AgCl	Hg ₂ Cl ₂	Hg ²⁺
H ₂ S	PbS must	Ag ₂ S must	HgS + Hg must	HgS must
NH ₄ OH	Pb(OH) ₂ valge	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	HgNH ₂ Cl + Hg must	HgNH ₂ Cl valge
NaOH	Pb(OH) ₂	Ag ₂ O pruun	HgO + Hg must	HgO kollane
NaOH külluses	PbO ₂ '' (lahuses)	Ag ₂ O	HgO + Hg	HgO
KJ	PbJ ₂ kollane	AgJ kollane	HgJ ₂ + Hg must	HgJ ₂ punane
KJ külluses	PbJ ₃ ' (lahuses)	AgJ	HgJ ₄ '' + Hg	HgJ ₄ '' (lahuses)

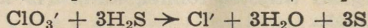
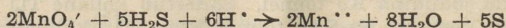
Katioonide II ehk H₂S-rühm.

Hg (kahevalentne), Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb, Sn.

Soolhappega hapustatud lahus, mis 10 cm³ kohta sisaldab kuni 0,5 cm³ konts. HCl, soojendatakse kuni 90° C ja küllastatakse väävelvesinikuga, juhtides lahusesse gaasilist H₂S (15—25 min.)*

Iga kord ei ole H₂S sademe mitteilmumise põhjuseks selle rühma katioonide puudumine analüüsitavas aines, vaid ka asjaolu, et sadestamistingimused pole küllalt soodsad mõningate H₂S rühma katioonide väljasadestamiseks. Ühelt poolt nõuab arseni sadestamine õige tugevat happelist lahust, vastasel korral sadestub ta kas osaliselt või mitte sugugi. Teiselt poolt takistab liiga happeline keskkond Pb²⁺, Cd²⁺, Sn²⁺ ja Sn⁴⁺ sadestumist. Sisaldab aga lahust liiga vähe hapet, siis võivad sadestuda ka mõned III rühma katioonid, nagu Zn²⁺, Co²⁺ ja Ni²⁺.

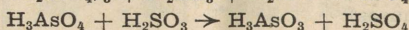
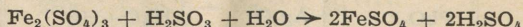
Kui lahuses on oksüdeerivaid aineid (FeCl₃, Cr₂O₇²⁻, MnO₄⁻, ClO₃⁻, Cl₂, Br₂, J₂, palju NO₃⁻), siis reageerivad need väävelvesinikuga ning sadestub väävlit (vt. lk. 14, 15).



Nitrat-iooni juuresolekul tuleb soolhappelises keskkonnas arvestada vaba kloori tekkimist (kuningvee reaktsioon), mis väävelvesinikuga reageerib. Väävlisadet võib sellest tunda, et ta on kollaka valge, peenike ja läheb filtrist läbi, kuna II rühma katioonide sademed (sulfiidid) on värvilised, räitsalised ja võrdlemisi kergesti filtruvad. Ka võib väävlit tunda sellest, et ta lahustub bensoolis (lisandada alkoholi ja tublisti loksutada!).

Kui väävelvesinikule oksüdeerivalt mõjuvaid aineid on lahuses rohkesti, siis võib neid enne redutseerida. CrO₄²⁻, MnO₄⁻ korral võib selleks kasutada alkoholi happelises keskkonnas (lk. 15).

Heaks redutseerijaks on ka SO₂ (H₂SO₃). Seda juhitakse nõrgalt hapustatud lahusesse.



*) Soovitav on väikese osa lahusega katsuda, kas II rühma katioonid üldse esinevad.

Olgu aga tähendatud, et redutseerimist SO_2 toimetel ette võttes tuleb silmas pidada seda, et reaktsiooni puhul tekib H_2SO_4 . On uuritavas aines sääraseid katioone, mis SO_4 -iooniga annavad lahustumatuid sulfateid (Pb, Ba, Sr), siis ei saa soovitada seda redutseerimisviisi.

Enne kui asuda II rühma sadestamisele, tuleb aga liigne SO_2 lahusest eemaldada. Seda võib teha lahust keetes ja ühtlasi ka CO_2 lastes läbida.

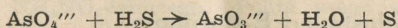
Nitratite kõrvaldamiseks lisandatakse ainele paar cm^3 konts. HCl ja aurutatakse nõrgalt kuumutades kuivaks. Jääk niisutatakse paari tilga soolhappega, lahustatakse vees ja asutakse II rühma analüüsimisele.

Kui s a d e i l m u b, siis on olemas II rühma katioonid. Sel korral juhitakse lahusesse H_2S kuni küllastuseni, s. o. kuni lahus peale loksutamist on tugeva H_2S lõhnaga, lahjendatakse võrdse ruumala kuuma veega (et Pb, Cd ja Sn sadestuksid täielikult), küllastatakse uuesti H_2S , ja jäetakse 10—15 min. seisma.

Sadestamist väävelvesinikuga on soovitav toimetada järgmiselt: Võetakse 50—100-milliliitrine Erlenmeyeri kolb ja varustatakse ta kummikorgiga (või selle puudumisel hariliku tiheda parafiinistatud korgiga), millest läheb läbi kaks toru: üks H_2S sissejuhtimiseks (ulatub kuni kolvi põhjani) ja teine gaasi ärajuhtimiseks (ulatub vaid vähe korgist allapoole). Kolvisse pannakse 50—100 cm^3 lahust, juhitakse mõni minut sellest H_2S läbi kolvist õhu väljatõrjumise otstarbel, suletakse siis gaasiärajuhtimise toru ja jäetakse kolb ühendusse H_2S -aparaadiga. Sadestumine H_2S toimetel kulgeb nüüd H_2S rõhu all. Väävelvesinik absorbeerub lahuses selle järgi, kuidas ta reageerib (loksutamiselega võib protsessi kiirendada). Lahus on küllastatud, kui H_2S -aparaadi ja sadestamiskolvi vahel asuvast väävelvesiniku pesupudelilist gaasimullikesi enam läbi ei lähe. — Selle asemel et õhku välja tõrjuda väävelvesinikuga, on veel parem (tervishoiulises mõttes) seda teha auru abil. Selleks tõmmatakse H_2S -sissejuhtimise toru kolvis nõnda kõrgele, et ta lahusest väljapoole jääb, ja soojendatakse lahus kolvis keema; keemisel tekkiv aur tõrjubki kolvist õhu välja. Keetes natuke aega, eemaldatakse tuli, suletakse gaasiärajuhtimise toru ja jäetakse kolb H_2S -aparaadiga ühendusse. — On lahus väävelvesinikuga küllastatud, lahjendatakse ta kuuma destilleeritud veega (võrdses ruumalas) ja küllastatakse lahus veel kord väävelvesinikuga.

Sadestamine väävelvesinikuga vajab ligikaudu 15 minutit.

Kui uuritavas lahuses on AsO_4''' , siis toimub As sadestumine aeglaselt, sest AsO_4''' redutseerub osalt enne sadestumist:



See reaktsioon oleneb teatud määral HCl-kontsentratsioonist lahuses. Mida rohkem on lahuses soolhapet, seda rohkem tekib AsO_4^{3-} -ioonist As^{5+} -iooni ja seda rohkemal määral sadestub ka As_2S_5 ; vastavalt sellele on ka AsO_4^{3-} redutseerimine väiksem. Peale selle tuleb silmas pidada ka seda, et arsenisulfiidid annavad kolloidlahuseid, mille koagulatsioon ehk sadestumine toimub aeglaselt. Koagulatsiooni võib soodustada, soolhappe hulka lahuses tõstes ja soojendades. Sellepärast tulebki arseni esinemise korral lahust hapustada rohkel määral konts. soolhappes, soojendada, küllastada H_2S , natuke seista lasta, soojendada ja filtrida. Filtraati tuleb uuesti soojendada, H_2S -ga küllastada, seista lasta, soojendada ja filtrida. Seda korrata kuni täieliku sadestumiseni.

On nõnda As sadestatud, tuleb filtraat lahjendada või osa hapet leelise abil neutraliseerida ja siis uuesti H_2S -ga küllastada. Seda on selleks tarvis, et sadestada **Pb, Cd ja Sn**, mille sulfiidid rohke happe juuresolekul ei sadestu. Liigse happe neutraliseerimise puhul tuleb silmas pidada seda, et mitte-ettevaatliku toimimise korral võivad sadestuda Co- ja Ni-sulfiidid (kui reaktsioon leelise lisandamisel muutus alkaalseks või neutraalseks, olgugi mööduvalt); kord sadestunud Ni- ja Co-sulfiid ei lahustu enam soolhappe toimele.

H_2S toimele sadestunud sulfiidide värvused on:

HgS, PbS ja CuS — mustad
 Bi_2S_3 — pruunikasmust, SnS — pruun
 CdS — kollane kuni oranž
 As_2S_3 , As_2S_5 , SnS₂ — koliased
 Sb_2S_3 , Sb_2S_5 — oranžid.

Tugevalt soolhappelisest lahusest võib Pb'' sadestuda alul kollakaks- või punakaspruuni sademena ($PbS \cdot PbCl_2$), mis aeglaselt H_2S toimele (ka lahjendamisel) muutub mustaks sulfiidiks (PbS). Analoogset nähtust võime tähele panna ka Hg'' sadestumisel. Alul võib tekkida koguni valge sade ($HgCl_2 \cdot 2HgS$), mis pea muutub kollakaks või punakaspruuniks ning lõpuks mustaks sulfiidiks (HgS).

II rühma katioonide sulfiididest ei lahustu ammooniumpolüsulfiidi toimele:

HgS, PbS, Bi_2S_3 , CuS, CdS.

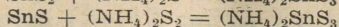
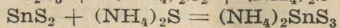
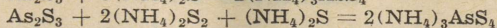
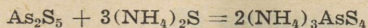
Need moodustavad **A-alarühma**.

Ammooniumpolüsulfiidi toimele lahustuvad As-, Sb- ja Sn-sulfiidid sulfosooladena (SnS lahustub raskesti):

$(NH_4)_3AsS_4$, $(NH_4)_3SbS_4$, $(NH_4)_2SnS_3$.

Need moodustavad **B-alarühma**.

Sulfosoolade teket väljendavad alljärgnevad reaktsiooni-
võrrandid:



CuS on vähe lahustuv NH_4 -polüsulfiidis. Vase juuresolekul võib võtta $(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$ asemele K_2Sx või Na_2Sx , milles CuS on lahustumatu; kuid seda võib teha ainult siis, kui puudub HgS, sest viimastes see lahustub.

Kui SnS puudub, siis võib võtta värskelt valmistatud $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ - (monosulfiidi), milles CuS on lahustumatu. (SnS ei lahustu monosulfiidis.)

A-alarühma eraldamine B-alarühmast.

H_2S toimel saadud sade pestakse korralikult veega, mis sisaldab H_2S . Pestud sade asetatakse portselan-kaussi või keeduklaasi, lisandatakse 10 cm^3 ammooniumpolüsulfiidi-lahust, soojendatakse nõrgalt ning segatakse ligikaudu 5 min. ja filtritakse. Kui on jäänud sade, siis lisandatakse sellele veel 10 cm^3 lahj. NH_4 -polüsulfiidi-lahust (5 cm^3 polüsulfiidi-lahust ja 5 cm^3 vett). Tarbekorral seda korrata.

Sade pestakse H_2S -veega *) ja analüüsitakse, nagu tähe A all kirjeldatud.

Filtraadid ühendatakse ja analüüsitakse, nagu tähe B all kirjeldatud.

*) või 1% NH_4NO_3 -lahusega. Puhta veega pesemisel võivad mõned sulfiidid anda kolloidseid lahuseid, mis läbi filtri lähevad.

A-alarühm.

Pestud sadet keedetakse portselankausikeses 20% HNO_3 (1 osa konts. HNO_3 ja 2 osa vett) ja filtritakse. Lahustumatuks jääb vaid HgS , kuna teised lähevad nitratitena lahusesse.

J ä ä k : HgS . Filtraat: Pb^{++} , Bi^{+++} , Cu^{++} , Cd^{++} .

Väävel, mis lahustamisel eraldub, võib mõnikord olla tumedat värvust või must, sest keetmisel okludeerib väävel väikese osa sulfiide.

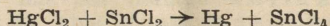
Osa väävlit võib HNO_3 -ga keetmisel hapenduda, andes H_2SO_4 . Kui on Pb , siis võib sadestuda PbSO_4 .

J ä ä k : HgS .

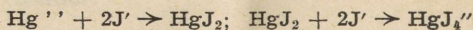
Hg tõestamine.

HgS -sade lahustatakse soojendamisel kuningvees. Saadud lahus aurutatakse peaaegu kuivaks, jääk lahustatakse väheses hulgas destill. vees ja filtritakse.

a) Lahusele lisandatakse SnCl_2 -lahust. Hg juuresolekul ilmub valge või hall sade (Hg_2Cl_2 , Hg).



b) KJ annab punase sademe — HgJ_2 , mis lahustub reaktiivi liias.



c) Cu -plekil annavad Hg -soolade-lahused hallikalaigu (Hg), mis hõõrumisel (riidega, pehme paberiga) omandab hõbedase läike.



d) Difeniülkarbaziid — $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH})_2\text{CO}$ — annab neutraalse või nõrgalt happelise merkuurisoola-lahusega intensiivse lilla värvuse.

Filtraat: Pb⁺⁺, Bi⁺⁺⁺, Cu⁺⁺, Cd⁺⁺.

Pb eraldamine.

Filtraat aurutatakse peaaegu kuivaks, lahjendatakse vähese veega (5—10 cm³). Kui lahjendamisel ilmub sade (Bi juuresolek!), lisandatakse mõni tilk lahj. HNO₃, kuni sade kaob. Pb sadestatakse aegamööda lahj. H₂SO₄ abil. Filtritakse.

Sade: PbSO₄. Filtraat: Bi⁺⁺⁺, Cu⁺⁺, Cd⁺⁺.

Et Pb täielikult eraldada, peab kõrvaldama kõik HNO₃. Selleks tuleb HNO₃ välja tõrjuda vähese hulga konts. H₂SO₄ toimel; soojendada, kuni H₂SO₄ hakkab lenduma valge raske auruna. Peale seda lahjendatakse vähese veega ja filtritakse.

Edaspidine analüüsi käik jääb endiseks (sulfatite ja nitraatite segu asemel on siis ainult sulfatid).

Filtraat: Bi⁺⁺⁺, Cu⁺⁺, Cd⁺⁺.

Filtraadile lisandatakse niipalju NH₄OH, et peale loksutamist selgesti tundub NH₃ lõhna; soojendatakse ja filtritakse.

Sade: Bi(OH)₃, Bi(OH)SO₄ (valge).

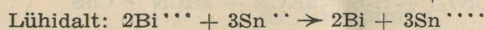
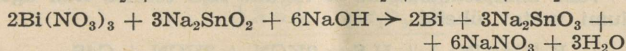
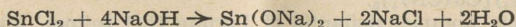
Filtraat: Cu(NH₃)₄⁺⁺, Cd(NH₃)₄⁺⁺.

Sade: Bi(OH)₃, Bi(OH)SO₄.

Bi tõestamine.

Sade lahustatakse salpeeterhappes: saame Bi(NO₃)₃-lahuse.

a) Kui Bi(NO₃)₃-lahusele naatriumstanniti-lahust (SnCl₂ + NaOH külluses) lisandada, ilmub must sade — Bi-metall (tundlik reaktsioon).



b) Kui osale lahusele lisandada rohkesti vett ja siis NH₄Cl, ilmub valge sade — BiOCl.

c) $K_2Cr_2O_7$ -lahus sadestab kollase vismutüldikromati — $(BiO)_2Cr_2O_7$ —, mis lahustub salpeeterhappe toimel, kuid mitte NaOH lisandamisel.

Ka Pb^{**} annab $K_2Cr_2O_7$ -lahusega kollase sademe, kuid see lahustub NaOH toimel.

Filtraat: $Cu(NH_3)_4^{**}$, $Cd(NH_3)_4^{**}$.

Cu tõestamine.

a) Kui Cu olemas, siis on filtraat sinine kupritetramiini-iooni tõttu.

b) Osa filtraati hapustatakse äädikhappe (CH_3COOH) abil ja lisandatakse $K_4Fe(CN)_6$, — ilmub punakaspruun sade — $Cu_2Fe(CN)_6$.

c) Salitsüüldoksiim annab Cu^{**} -soolade äädikhappelise lahusega kollakasrohelise sademe (sise-komplekssool).

Väga tundlik reaktsioon.

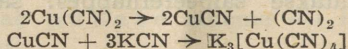
Cd tõestamine.

a) Kui Cu puudub, siis lastakse lahusest läbi H_2S . Tekib kollane sade — CdS ; värvus (helekollane kuni pruun) oleneb suurel määral katse tingimustest.

Kui on Cu, siis lisandatakse lahusele KCN, kuni kaob sinine värvus, sojendatakse nõrgalt ning lastakse H_2S läbi. Sadestub CdS (lahustub lahj. H_2SO_4 toimel).

Cd -soolad annavad KCN toimel $Cd(CN)_2$, mis KCN külluses annab kompleksühendi $K_2[Cd(CN)_4]$.

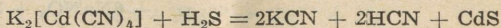
Vaseühenditega kulgeb reaktsioon teisiti. KCN toimel tekivad $Cu(CN)_2$ (valge) laguneb



Ditsüaan aga, kui seda tekib rohkel määral, annab H_2S toimel punase sademe — rubeaanvesiniku — $(CNSH_2)_2$.

Ammoniaagi juuresolekul tekib $K_3[Cu(CN)_4]$ asemel — $K_5(NH_4)[Cu(CN)_4]_2$.

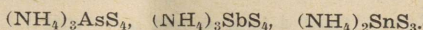
Vase kompleksüaniid ei lagune H_2S toimel, küll aga kadumiumi vastav ühend:



b) Difeniülkarbaziid — annab kadmiumsoola neutraalse lahusega punakaslilla sademe või väga lahjendatud lahuste puhul vastava värvuse.

B-alarühm.

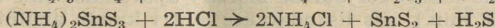
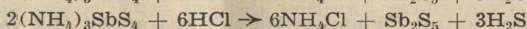
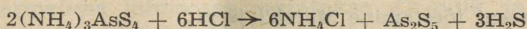
Filtraat, mis tekkis üld-sulfiidsademe käsitlusel ammoo-niumpolüsulfiidiga, võib sisaldada As-, Sb- ja Sn-sulfosooli:



As-, Sb- ja Sn-happed kuuluvad küll anioonide hulka, kuid H_2S toimel lagunevad nad ja sadestuvad sulfiididena katioonide hulgas.

Sulfosoolade lahusele lisandatakse vähehaaval segamisel konts. HCl kuni hapu reaktsioonini (tõmbekapp!); happe ülihulk pole soovitatav.

Hapete toimel lagunevad sulfosoolad kergesti:



Soojendatakse, filtritakse, sade pestakse veega (lisanda-des veidi NH_4Cl) ja analüüsitakse kas soolhappe-meetodi või ammooniumkarbonaadi-meetodi järgi.

1. Soolhappe-meetod.

Sulfiidide sadet soojendatakse ligikaudu 20% HCl (1 osa konts. HCl + 1 osa H_2O). Filtritakse.

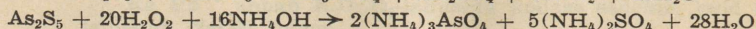
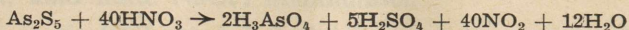
J ä ä k : As_2S_5 , S. Filtraat : Sn''''', Sb''''.

J ä ä k : As_2S_5 , S.

As tõestamine.

Jääk (arsensulfiidid ja väävel) soojendatakse vähese hulga konts. HNO_3 (või H_2O_2 ja NH_4OH seguga); auruta-

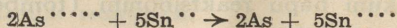
takse suurem osa hapet ära (peaaegu kuivaks) ning lahjendatakse veega.



a) osale lahusele lisandatakse AgNO_3 -lahust ja siis ettevaatlikult NH_4OH ; ilmub pruun ring (sade) — Ag_3AsO_4 ;

b) osale lahusele lisandatakse NH_4OH selgelt alkaalse reaktsioonini (nõnda, et oleks tunda NH_3 lõhn), ja siis NH_4Cl ja MgCl_2 (või MgSO_4); ilmub valge krist. sade — $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$;

c) ligikaudu $0,5 \text{ cm}^3$ lahusele (võimalikult HNO_3 -vabale) lisandatakse umbes 5 cm^3 SnCl_2 -lahust konts. soolhappes ja soojendatakse: eraldub elementaarne arsen ja lahus värvub tumepruuniks või koguni mustaks. (Betendorfi katse.)



Katse õnnestub vaid küllaldase konts. HCl juuresolekul.

Arseni tõestamine **Marsh'i** järgi:

Enne katset tõrjutakse Marsh'i aparaadist õhk vesiniku abil välja (15 min.), siis lisandatakse leetri kaudu analüüsitav lahus. Vesiniku toimel ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$) annavad As -ühendid — AsH_3 (gaasiline), mis soojendamisel klaastorus, mille ta läbib, järele jätab pruunikas musta laigu ehk „peegli“ (As).

Kui AsH_3 sisaldav vesinik süüdata põlema ja hoida selles leegis portselan-ese, siis ilmub sellele läikiv must laik.

Antimonühendid annavad peaaegu samasuguse laigu, kuid see kaob aeglaselt Na -hüpokloriti või kloorlubja toimel, kuna As -laik kaob kohe.

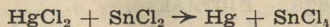
Filtraat: Sn , Sb .

Analüüsi käik 1.

Sn tõestamine.

Osale lahusele (mis on hapu) lisandatakse rauda traadi või pulbri kujul ja keedetakse mõni minut; SnCl_4 redutseerub SnCl_2 -ks.

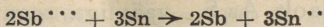
Filtritakse ja lisandatakse HgCl_2 -lahust. Kui on olemas Sn^{++} , siis ilmub valge või hall sade (Hg_2Cl_2 , Hg).



Sb redutseerub raua läbi vabaks metalliks (hallikasmust).

Sb tõestamine.

a) Teisest lahuse osast kallatakse mõni tilk tina peale: tekib must laik (metall Sb).



b) Osale lahusele lisandatakse $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lahust; (soovitav kontsentreeritud või koguni tahket) ilmub oranž sade — Sb_2S_3 .

Analüüsi käik 2.

Soolhappelisse lahusesse asetatakse Zn-pulk ja lastakse tõmbekapis seista, kuni lakkab vesiniku eraldumine. Nii **Sn** kui ka **Sb** eralduvad metallidena. Metallide sade (vedelikust ja Zn-pulgalt) kogutakse väikesele filtrile, pestakse hästi ja käsitletakse mõne cm^3 konts. soolhappega. Seejuures lahustub Sn, andes SnCl_2 , kuna lahustumatuna jääb järele Sb.

Kui soovendada Sn ja Sb liialt kaua konts. HCl, siis võib Sn^{++} oksüdeeruda Sn^{++++} ja identifitseerimisreaktsioon HgCl_2 abil võib äparduda.

Sn^{++} olemasolu tõestatakse, nagu eespoolgi, HgCl_2 -lahusega.

Sb sade lahustatakse konts. HNO_3 . Saadud lahus jagatakse kaheks osaks.

Üks osa tilgutatakse vette (suurem hulk vett) — tekib valge aluseline antimonsoola sade.

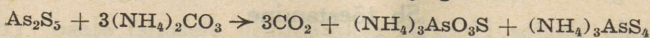
Teine osa aurutatakse peaaegu kuivaks, lahustatakse mõnes cm^3 vees, lisandatakse tarbe korral soolhapet ja läbisatakse H_2S : ilmub oranž sade — Sb_2S_3 . (Sade ilmub ka $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lisandamisel.)

2. Ammooniumkarbonaadi-meetod.

Sulfiidide sade digereeritakse, nõrgalt soojendades $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahusega. Filtritakse.

Arsensulfiid lahustub, teised aga (Sb ja Sn) jäävad sulfiididena lahustumatuks.

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahustab As-sulfiidid järgmiselt:



Filtraat annab, kui As on olemas, hapustamisel lahj. HCl või äädikhappega (CH_3COOH) kollase sademe (enamalt jaolt As_2S_5 , väevliga segatud).

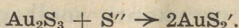
Üksikud As tõestusreaktsioonid on endised.

Ammooniumkarbonaadis lahustumatud Sb- ja Sn-sulfiid lahustatakse ja analüüsitakse, nagu juba kirjeldatud soolhappe-meetodi juures.

II rühma teisi elemente.

Au.

a) H_2S annab soolhappelisest lahusest tumepruuni sademe — Au_2S_3 , mis aeglaselt laguneb (Au). Kuumast lahusest sadestub peamiselt metalliline kuld. Sade lahustub ammooniumsulfiidi toimel; kergemini toimub aga lahustumine Na-sulfiidi lahuses:



b) Redutseerijad, nagu FeSO_4 , SO_2 , SnCl_2 , ka KNO_2 , HCOOH , $(\text{COOH})_2$, H_2O_2 , vabastavad kullaühenditest metalli.

c) $\text{SnCl}_4 + \text{SnCl}_2$ (seisnud SnCl_2 -l. sisaldab juba v. SnCl_4) annab nn. Cassiuse purpuri (purpurpunane, lilla, mõnikord pruunikas sade või värvus).

d) Ammooniumhüdrok süüd sadestab kollaka — kollakaspruuni kuld-amiid- või -imiidkloriidi. NH_4OH külluses tekib paukkuld, mis kuivas olekus kergesti plahvatab.

Süstemaatilises analüüsi käigus on lihtsuse mõttes soovitam Au sadestada happelisest lahusest FeSO_4 toimel. Teised siia kuuluvad katioonid ei eraldu selle reaktiivi toimel.

Pt.

a) H_2S sadestab happelisest lahusest tumepruuni PtS_2 , mis lahustub ammooniumpolüsulfiidis, sageli küll mitte täielikult.

b) Redutseerijad, nagu SO_2 , HCOOH , SnCl_2 , vabastavad Pt-ühenditest metalli. Redutseerivalt ei toimi FeSO_4 , $(\text{COOH})_2$ (erinevus kullast). SnCl_2 toimel tekib platinapurpur, mis sarnaneb kuldpurpuriga.

c) NH_4Cl , samuti ka KCl annavad PtCl_6'' juuresolekul kollase kristallilise sademe — K_2PtCl_6 .

d) KBr annab PtCl_6'' puhul esialgu kollase K_2PtCl_6 , mis aga keetmisel konts. KBr toimel muutub sarlakpunaseks — K_2PtBr_6 . — Ka J' asendab K -kloroplatinaadis kloori, andes punakaspruuni K_2PtJ_6 .

e) Asbestpaberi tükikest kuumutatakse oksüdeerivas leegis tublisti, niisutatakse uuritava lahusega ning kuumutatakse uuesti. Pt -soolad lagunevad kuumutamisel ning annavad vaba metalli (Pt). Kui asbestitükki valgustusgaasi voolus hoida, hakkab plaatinaga kaetud koht hõõguma.

Seda reaktsiooni annavad ka teised plaatinarühma metallid, nagu Pd , Ir ja Rh . Osmium ei tule siin arvesse, sest ta lendub kuumutamisel tetroksüüdina.

Süsteemaatilises analüüsi käigus võib Pt sadestada NH_4Cl toimel ammoniumkloroplatinaadina (kollane sade). Kuld seejuures ei sadestu.

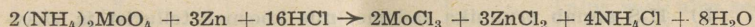
Kulda võib plaatinast soolhappelises lahuses ekstraheerida eetriga: aurikloriid lahustub eetris kergesti, aga H_2PtCl_6 mitte.

Mo.

a) H_2S toimel muutub lahus alguses siniseks; alles siis hakkab aegamööda sadestuma pruun MoS_3 . MoS_3 lahustub $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, andes pruuni lahuse; lahusest sadestub ta hapete toimel.

b) Veidi Mo -ühendit aurutatakse tilga konts. H_2SO_4 -ga portselankausis kuivaks. Jahtumisel ilmub intensiivne sinine värvus. Väga tundlik reaktsioon!

c) Kui HCl -lisele või H_2SO_4 -lisele hapule lahusele lisandada metalli Zn , siis värvub lahus esiti siniseks, seepeale roheliseks ja lõpuks pruuniks. SnCl_2 ja teised taandavad ained mõjuvad nõndasamuti.



d) Kui HNO_3 abil hapustatud molübdadilahusele lisandada mõni tilk Na_2HPO_4 -lahust ja soojendada, siis tekib — kohe või peale seismist — kollane krist. sade (ammooniumfosformolüdaat).

e) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ annab hapus lahuses pruuni sademe — $\text{Mo}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

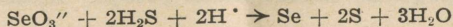
f) $\text{KCNS} + \text{Zn}$ soolhappelises lahuses annavad veripunase värvuse — $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CNS})_6]$, mis loksutamisel eetris lahustub.

Se.

Seleeni ühendid annavad leegis sinise värvuse.

A. SeO_3'' -reaktsioone.

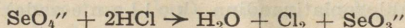
1) H_2S annab kollase sademe, mis koosneb peamiselt seleenist ja väävlist. Sade lahustub $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toimel.



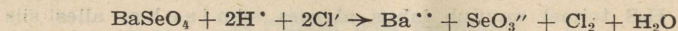
- 2) Redutseerijad — SO_2 , FeSO_4 , SnCl_2 — sadestavad punase seleeni, mis soojendamisel muutub mustaks.
- 3) KJ annab happelises lahuses punase seleeni sademe.
- 4) BaCl_2 annab valge sademe — BaSeO_3 , mis lahustub lahj. hapetes.
- 5) CuSO_4 annab rohekassinise sademe — CuSeO_3 , mis lahustub hapete toimetel.
- 6) Kodeiini-lahus konts. väävelhappes annab rohelise värvuse.

B. $\text{SeO}_4^{''}$ -reaktsioonid.

1) H_2S ei anna sadet. — Kui soolhappelist lahust keeta, redutseerub $\text{SeO}_4^{''}$ -ioon $\text{SeO}_3^{''}$ -iooniks, mis tekitab H_2S toimet kollase sademe (Se, S).



- 2) SO_2 , FeSO_4 ja SnCl_2 ei toimi redutseerivalt.
- 3) BaCl_2 annab valge sademe — BaSeO_4 —, mis ei lahustu lahj. hapete toimetel. Sade lahustub keetmisel soolhappes, kusjuures eraldub kloor.



- 4) CuSO_4 ei anna sadet.

Te.

A. $\text{TeO}_3^{''}$ -reaktsioonid.

- a) HCl annab valge sademe — H_2TeO_3 , mis lahustub happe liias.
- b) H_2S annab pruunika sademe, mis koosneb tellurist ja väävlis. Sade lahustub $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toimetel.
- c) SO_2 annab lahj. soolhappelises lahuses musta sademe — Te. Tugevast soolhappelisest lahusest (12 n.) sadet ei ilmu. (Eri-nevus Se).
- d) SnCl_2 annab musta sademe — Te.
- e) KJ soolhappelises lahuses annab punakaspruuni värvuse, mis lahendamisel muutub helekollaseks.

B. $\text{TeO}_4^{''}$ -reaktsioonid.

- a) HCl ei anna sadet. Keetmisel aga redutseerub tellurhape tellurishappeks, misjuures eraldub kloor. Lahuse lahendamisel eraldub H_2TeO_3 valge sademena.
- b) H_2S annab soojendamisel pruuni sademe (Te, S).
- c) SO_2 ja SnCl_2 annavad musta sademe — Te.

II rühma katioonide reaktsioonid.

A

Reaktiiv	Hg ^{..}	Pb ^{..}	Cu ^{..}	Cd ^{..}	Bi ^{...}
NaOH	HgO kollane	Pb(OH) ₂	Cu(OH) ₂ sinine	Cd(OH) ₂	Bi(OH) ₃
NaOH külluses	HgO kollane	PbO ₂ '	Cu(OH) ₂ sinine	Cd(OH) ₂	Bi(OH) ₃
NH₄OH külluses	HgNH ₂ Cl	Pb(OH) ₂	Cu(NH ₃) ₄ ' sinine	Cd(NH ₃) ₆ '	aluseline sool
KJ	HgJ ₂ punane	PbJ ₂ kollane	CuJ, J ₂ koll-pun.	Cd ^{..}	BiJ ₃ must
KJ külluses	HgJ ₄ '	PbJ ₃ '	CuJ, J ₂	CdJ ₄ '	BiJ ₄ ' kollane
K₂Cr₂O₇	HgCrO ₄ * punakas	PbCrO ₄ kollane	Cu ^{..}	Cd ^{..}	(BiO) ₂ Cr ₂ O ₇ kollane

B

Reaktiiv	As ^{...}	As ^{.....}	Sb ^{...}	Sb ^{.....}	Sn ^{..}	Sn ^{.....}
HCl	As ^{...}	As ^{.....}	SbOCl	HSbO ₃	Sn ^{..} ; alus. sool	Sn ^{.....} ; alus. sool
HCl küll.	"	"	Sb ^{...}	Sb ^{.....} SbCl ₆ '	Sn ^{..}	Sn ^{.....}
NaOH	AsO ₃ '	AsO ₄ '	SbO(OH)	HSbO ₃	Sn(OH) ₂	Sn(OH) ₄
NaOH külluses	"	"	SbO ₂ '	SbO ₃ '	SnO ₂ '	SnO ₃ '
NH₄OH	"	"	SbO(OH)	HSbO ₃	Sn(OH) ₂	Sn(OH) ₄
(NH₄)₂S₂	AsS ₄ '	AsS ₄ '	SbS ₄ '	SbS ₄ '	SnS ₃ '	SnS ₃ '
KJ	As ^{...}	As ^{..} , J ₂	Sb ^{...}	Sb ^{..} , J ₂	Sn ^{..}	Sn ^{.....}

*) K₂Cr₂O₇ ei anna lahj. HgCl₂-lahustest sadet, küll aga Hg(NO₃)₂-lahusega. K₂CrO₄ annab sademe ka HgCl₂-lahusega.

Katioonide III ehk $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -rühm.

Co, Ni, Fe, Mn, Cr, Al, Zn.

Eelmise rühma filtraadi osale (või esialgse lahuse osale, kui eelmiste rühmade katioonid puuduvad) lisandatakse neutraliseerimiseks NH_4OH (lakmust tarvitades, või kuni jäädav sade hakkab ilmuma), siis NH_4Cl ning lõpuks — peale soojendamist — $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahust.

Võrdlemisi rohkesti tuleb lisandada NH_4Cl , kui uuritavas aines oli boorhapest. Vastasel korral sadestuvad IV rühma katioonid boratitena III rühmas. NH_4Cl lisandatakse ka selleks, et sulfiidid ei tekiks kolloidolekus, sest sel korral läheksid nad filtrimisel läbi filtri. Peale selle takistab NH_4Cl magneesiumi sadestumist $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kujul.

NH_4Cl on hästi dissotsieeruv. Tema dissotsiatsioonil tekkinud NH_4 -ioonid tõrjuvad NH_4OH dissotsiatsiooni massitoime seaduse kohaselt tagasi ning vähendavad seega OH' -kontsentratsiooni väärtusi, mis ei piisa enam $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sadestamiseks. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ja $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sadestamist ammooniumsoolad ei takista, sest see toimub juba väga väikese OH' -kontsentratsiooni puhul.

Kui sadet ei ilmu, siis ei ole III rühma katioone; sel korral minnakse järgmise rühma juurde.

Kui sade ilmub, siis võib olla III rühm.

Kuna III katioonide rühma sadestumine toimub leeliseses keskkonnas, siis peab enne selle väljasadestamist olema täielik ülevaade analüüsitavas aines esinevaist anioonidest. Kui seni pole läbi viidud anioonide süstemaatiline analüüs, siis peab selgusele jõudma vähemalt allpoolnimetatud anioonide kohta, et hoiduda komplikatsioonest:

a) H_2SiO_3 sadestamiseks on III rühma juures kõrge elektrolüütide kontsentratsiooni ja ammooniumsoolade tõttu väga soodsad tingimused. Kui H_2SiO_3 on veel kõrvaldamata, siis sadestub see siinkohal valge või okludeerunud väävlitõttu roheka sültja sademena. Ta annab peaaegu kõik allpool loendatud Al' erireaktsioonid. (H_2SiO_3 kõrvaldamine vt. lk. 38).

b) H_3PO_4 , H_3BO_3 , H_2F_2 , H_2SiF_6 , orgaaniliste ainete, eriti oblikhappe ning CN-ühendite esinemisest tingitud komp-

likatsioonidele on tähelepanu juhitud allpool ja näidatud teid nende ainete kõrvaldamiseks või neist tingitud komplikatsioonide vältimiseks.

I ja II rühma kationide määramisel ei sega need happed, sest siis sünnib sadestumine hapus lahuses. III rühma sadestumine toimub aga alkaalses lahuses; seejuures võivad sadestuda nende hapete anioonide toimed ka IV rühma katioonid.

Fosforhappe tõestamine.

Võetakse veidi lahust ja sadestatakse väävelammooniumiga, hoolimata fosforhappest.

Saadud sade lahustatakse salpeeterhappes, soojendatakse, kuni kõik H_2S on lendunud, ning asutakse fosforhappe olemasolu selgitamiseks. Selleks lisandatakse mõni tilk salpeeterhappelist uuritavat lahust ligikaudu 5 cm^3 moolbdaadilahusele ning soojendatakse. Fosforhappe juuresolekul läheb lahus kollaseks ja sellele järgneb pea kollase peeneteralise ammoniumfosformoolbdaadi — $(NH_4)_3[PO_4(MoO_3)_{12}]$ — sademe eraldumine.

Konts. NH_4NO_3 -lahuse lisamine tõstab reaktsiooni tundlikkust.

Oblikhappe rohke esinemine takistab sademe ilmumist. Nimetatud hapet võib käesoleval korral kõrvaldada $KMnO_4$ toimel, $KMnO_4$ liig aga mõne tilga H_2O_2 lisandamisega.

Kui puudub fosforhappe, siis tuleb analüüsida skeemi A järgi; kui see leidub, siis skeemi B järgi.

Orgaaniliste ainete tõestamine ja kõrvaldamine.

Kolmanda kationide rühma analüüsi käigus võivad orgaanilised ained esile kutsuda komplikatsioone.

Need komplikatsioonid võivad olla kahte laadi:

1) paljud org. ained, nagu viinhape, sidrunhape, suhkur ja teataval määral ka äädikhape, annavad selle rühma kolmevalentsete kationidega (Fe, Cr, Al) kompleksühendeid, mis segavad antud rühma reaktiivide toimet; veel suuremaks komplekside tekitajaks on tsüaan.

2) osa org. happeid, nagu näiteks oblikhape, segavad analüüsi käiku ses mõttes, et nende toimed võivad III rühmas sadestuda ka IV rühma katioonid.

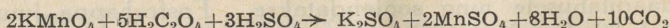
Neil põhjusil on oluline nimetatud ainete kõrvaldamine.

Paljud orgaanilised ained süsistuvad, kui neid kuumutada (vähesel õhu juurdepääsul).

Sääraste hulka kuuluvad viinhape, sidrunhape, suhkur. Neid leiame juba eelkatsel — kuumutamiskatse puhul (süsistumine). Kuid oblikhape on raske üles leida eelkatsel; seda tuleb tõestada erireaktsiooniga.

Osa esialgsest ainekogusest keedetakse Na_2CO_3 -lahusega, filtritakse; filtraat hapustatakse äädikhappes; lisandatakse CaSO_4 -lahust. $(\text{COO})_2$ annab valge krist. sademe — $(\text{COO})_2\text{Ca}$. (Ka F' annab kipsilahusega sademe — CaF_2 .)

Et kindel olla CaSO_4 toimel tekkinud oksalaadi sademes, tuleb see filtrida, pesta hoolikalt ja lahustada väheses hulgas lahj. väävelhappes. Seda lisandatakse hästi lahj. KMnO_4 -lahusele. On oblikhape olemas, siis valastub KMnO_4 -lahus soojendamisel; ühtlasi eraldub CO_2 .



Oksalaat-iooni sadestamiseks võib tarvitada ka CaCl_2 -lahust kipsilahuse asemel. Siinjuures tuleb aga silmas pidada, et ka sulfat- ja fluorioon võivad anda sademe. Katse KMnO_4 -lahusega on siin otsustava tähendusega.

Orgaaniliste ainete kõrvaldamiseks aurutatakse II rühma filtraat kuivaks. Kuivjäägile lisandatakse mõni cm^3 konts. HNO_3 või $\text{HCl} + \text{KClO}_3$ ja aurutatakse uuesti kuivaks, hoidudes seejuures tugevast kuumutamisest. Jääk niisutatakse soolhappes, lahustatakse soojas vees ja asutakse III kationide rühma analüüsimisele (vt. ka lk. 33).

Boorhappe tõestamise kohta vt. borat-iooni reaktsioone.

Kui boorhape ei esine analüüsitava aines kuigi suures kontsentratsioonis, siis suudab tema segavat toimet takistada NH_4Cl lisandamine. On aga teda rohkesti, siis tuleb analüüsitava ainele lisandada HCl või HNO_3 ja mõni cm^3 metüülalkoholi ning segu portselankausis kuivaks aurutada. Seda tuleb teha mitu korda. Boorhape lendub seejuures osalt metüülestrina, osalt ka vabalt happena.

H_2F_2 ja H_2SiF_6 võib kõrvaldada kuumutamisel konts. väävelhappes (vt. vastavate anioonide reaktsioone).

Soodaga käsitlemisel lähevad need anioonid filtraati.

Tsüanüidide tõestamine ja kõrvaldamine— vt. lk. 32, 33.

(NH₄)₂S abil sadestunud ühendid on järgmised:

CoS, NiS, FeS	mustad
Cr(OH) ₃	roheline
MnS	roosakas
Al(OH) ₃ , ZnS	valged

Sageli sadestub valge sademe asemel rohekas sade; see värvus on sageli tingitud raua „jälgedest“ ning väevlist.

Alumiiniumi ja kroomi sulfiidid ei teki sellepärast, et nad hüdroliisuvad:



Kui on hapendavaid ehk oksüdeerivaid aineid (nagu MnO₄, CrO₄„...), siis toimub sadestumine aeglaselt ja ühtlasi sadestub hulk väevlit; neid aineid võib enne redutseerida happelises lahuses alkoholi või H₂S toimel.

Märkus. Laboratooriumis pikema taega seisnud ammoniumpolüsulfiidi-lahus võib sisaldada vähesel määral CO₃“ ja SO₄“. See asjaolu võib põhjustada IV rühma katioonide (eriti Ba^{**}) sadestumise III rühma katioonidega. Kontrollida, kas ammoniumpolüsulfiidilahus annab BaCl₂ lisandamiselt sade!

A.

Fosforhape puudub.

Kui lahus on hapu, siis neutraliseeritakse ta NH_4OH abil kuni nõrga sademe tekkimiseni. On see tehtud, siis lisandatakse NH_4Cl -lahust (5 cm^3), soojendatakse vähe ($50\text{—}60^\circ \text{C}$) ja sadestatakse $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ abil, hoidudes suurest ülihulgast.

Oli lahus tublisti hapu, siis ei ole tarvis NH_4Cl , sest neutraliseerimise puhul NH_4OH -ga moodustusid juba ammooniumsoolad.

Et kontrollida, kas $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahust on küllaldaselt lisandatud, loksutatakse lahus sademega hästi segi, määratakse ühe tilga lahusega filterpaberi tükike ning katsutakse, kas see annab ühe tilga $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ -lahusega musta värvuse (PbS). On see nii, siis pole enam tarvis $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahust lisandada.

Sade pestakse kohe sooja veega, millele on lisandatud mõni tilk $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahust.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tõkestab sademe (sulfiidide) oksüdeerumist õhuhapniku toimel: sulfiidid oksüdeeruvad märjas olekus kergesti sulfatiteks. Sellepärast ei või kauaks jätta seisma sadestunud sulfiide.

NiS lahustub vähe $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ülihulgast, andes pruuni kolloidlahuse. Ta sadestub välja, kui filtraati keeta, lisandades mõnda NH_4 -soola või äädikhapet (ka filterpaberi tükikesi).

Sadet käsitletakse lahj. HCl abil, ilma soojendamata. NiS ja CoS ei lahustu, kõik teised lahustuvad. Filtritakse.

Jääk: NiS , CoS . Filtraat: Fe^{++} , Mn^{++} , Cr^{+++} , Al^{+++} , Zn^{++} .

NiS ja CoS võivad sademe digereerimisel lahj. soolhappega vähesel määral lahustuda. Edaspidises analüüsi käigus sadestub see osa koos raua ja manganiga.

J ä ä k : NiS ja CoS.

Sadet katsutakse boorakshelmega: Co annab sinise helme, Ni — kollakaspruuni (reduitseerivas leegis; halli — vaba Ni).
— See katse ei anna alati küllalt kindlat otsust.

Jääk lahustatakse kuningvees, aurutatakse peaaegu kuivaks, lahjendatakse veega ja neutraliseeritakse Na_2CO_3 abil.

Ni tõestamine.

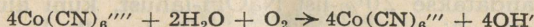
a) Osale lahusele lisandatakse konts. NH_4OH , kuni alul tekkinud sade lahustub, ning seejärel H_2O_2 , et oksüdeerida kobalto-heksammiin-iooni kobalti-heksammiin-iooniks.



Liigse H_2O_2 äralõhkumise otstarbel keedetakse lahust mõni minut. Kui nüüd dimetüülglüoksiimi-lahust (1% alkohol-lahus, Čugajevi reaktiiv) lisandada, tekib roosakaspunane sade (vt. lk. 16). Soojendamine soodustab sademe kiiremat tekkimist.

Ka Co-ühendid reageerivad Čugajevi reaktiiviga ammoniaagilises lahuses. Seejuures ilmub kollakaspunane kuni pruun värvus, kuid ei teki nimetamisväärsset sadet. Sel korral tuleb reaktiivi lisandada rohkem.

b) Lahusele lisandatakse vähehaaval KCN, kuni lahustub esialgselt ilmuv sade, soojendatakse, lisandatakse NaOH-lahust ja Br-vett ning soojendatakse uuesti. Kobaltotsüaan-ioon (pruunikas) muutub soojendamisel nii õhu hapniku kui ka Br-vee toimel püsivaks kobaltitsüaan-iooniks (kollakas).



Nikkelotsüaan-ioon aga laguneb seejuures, eraldades musta sademe — $\text{Ni}(\text{OH})_3$.



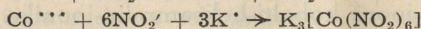
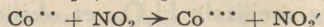
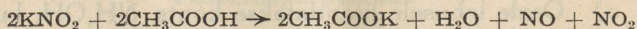
Br-vett tuleb lisandada rohkesti.

Co võib tõestada filtraadis Thénard'i sinise või boorakshelme reaktsiooni kaudu.

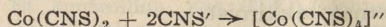
Co tõestamine.

a) Kuumutatakse söel kaalium-alumiinium-sulfatit $[K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O]$ jootetoru abil, lisandatakse tilk analüüsitavat lahust, kuumutatakse uuesti: Co juuresolekul ilmub sinine värvus (Thénard'i sinine).

b) Lahus hapustatakse äädikhappega, lisandatakse KNO_2 -lahust (soovitav lahust enne küllastada KCl abil). Co juuresolekul ilmub kollane sade — $K_3[Co(NO_2)_6]$. Lahjendatud lahuses läheb sadestumine aeglaselt; lahus tuleb sellepärast seisma jätta (12 tunniks).



c) Osale lahusele, mis on neutraalne või nõrgalt äädikhapu, lisandatakse niisama suur hulk konts. NH_4CNS -lahust, siis amüül-alkoholi (või parem segu: 1 ruumala amüül-alkoholi + 10 r-ala eetrit) ja loksutatakse. Amüül-alkoholi kiht värvub Co juuresolekul siniseks.



Ni-soolad ei anna seda reaktsiooni.

d) α -Nitroso- β -naftool annab soolhappelises lahuses punaka sademe — $[C_{10}H_6(NO)O]_3Co$.

Filtraat: Fe^{++} , Mn^{++} , Cr^{+++} , Al^{+++} , Zn^{++} .

Lahust keedetakse, kuni kõik H_2S on lendunud, mille üle võib otsustada kas lõhna või plumbitpaberi järgi *).

Siis lisandatakse 20%-list NaOH-lahust, kuni alul ilmuv sade lahustub või enam ei vähene. Peale selle lisandatakse veel 10—20 cm³ sedasama NaOH-lahust ja oksüdeerimiseks

*) Plumbitpaber valmistatakse järgmiselt: Vähesele $(CH_3COO)_2Pb$ -lahuse hulgale lisandatakse niipalju NaOH-lahust, et lahustuks esialgselt ilmuv sade. Saadud lahusega tehakse märjaks tüki filterpaberit. H_2S toimel läheb plumbitpaber mustaks (tekitab PbS).

vähehaaval 3%-list H_2O_2 või Br-vett. Keedetakse korralkult ja filtritakse.

Sademes on: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Filtraadis on: CrO_4'' , AlO_2' , ZnO_2'' .

Sade: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Fe tõestamine.

Osa sadet lahustatakse lahj. HCl . a) Neutraliseeritud või nõrgalt hapule lahusele lisandatakse mõni tilk NH_4CNS - või KCNS -lahust. Fe^{+++} -ioon annab veripunase $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.

Seda reaktsiooni võib teha tundlikumaks, lisandades amüül-alkoholi või eetrit: neis lahustub $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ rohkem kui vees; nende punasevärviline kiht jääb vesilahuse peale.

b) Neutraliseeritud või nõrgalt hapule lahusele lisandatakse mõni tilk $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahust. Fe^{+++} -ioon annab sinise lahuse või sademe — $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ või $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (berliini sinise).

Et kindlaks määrata, kas esialgses aines on Fe^{++} - või Fe^{+++} -ioon, tarvitatakse $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - ja $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahust neutraalses või nõrgalt hapus (HCl) lahuses.

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ annab Fe^{+++} -iooniga — $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ või $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ — berliini sinise,

Fe^{++} -iooniga valge sademe — $\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, mis ruttu sinistub (berl. sinine).

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ annab Fe^{+++} -iooniga pruuni värvuse (mitte sademe) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,

Fe^{++} -iooniga — $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ — Turnbulli sinise.

Mn tõestamine.

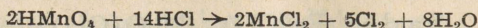
a) Osa sadet lahustatakse konts. HNO_3 , lisandatakse PbO_2 , keedetakse ja lahjendatakse veega. Kui on Mn, muutub lahus lilla kas punaseks (MnO_4^- -ioon).



Ülimanganhapet sisaldavat lahust ei tohi filtrida läbi filterpabri, sest viimase toimel võib ülimanganhape redutseeruda ja katse seega nurjuda. Iseenesestki mõista, et katseks kasustatav PbO_2 peab olema manganivaba. Alati pole see nii.

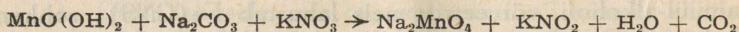
Katse tulemuste tõlgendamisel on tarvis ära oodata PbO_2 -osakeste settimist, sest vastasel korral võib lahus nende tõttu paista näiliselt lillana. (Kontrollkatse mõne Mn-soola vähese hulga!)

Lõpuks tuleb mainida, et selle reaktsiooni puhul ei tohi uuritava aine sisaldada soolhapet või kloriide. Soolhappe toimele lahuneb ülimanganhape järgmiselt:



Oksüdatsiooni võib teostada ka $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ toimel. Sel korral tuleb lisandada mõni tilk AgNO_3 -lahust. H_3PO_4 lisandamine soodustab seejuures permanganaat-iooni tekkimist, hoides ära manganishappe eraldumise.

b) Osa sadet sulatatakse jootetoru abil plaatina- või raudplekil $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ -seguga. $\text{MnO}(\text{OH})_2$ annab seejuures rohelise sulatise, mille värvus on tingitud ühendist Na_2MnO_4 .



Mangani eraldamine rauast.

a) Sade — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ja $\text{MnO}(\text{OH})_2$ — lahustatakse lahj. HCl , neutraliseeritakse NH_4OH või NaOH abil, lisandatakse äädikhappet naatriumi ja keedetakse; sadestub $\text{Fe}^{+++} - \text{CH}_3\text{COOFe}(\text{OH})_2$ kujul. Lahusest võib sadestada $\text{Mn}^{++} (\text{NH}_4)_2\text{S}$ abil.

b) Sade — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ja $\text{MnO}(\text{OH})_2$ — lahustatakse lahj. HCl , lisandatakse tublisti NH_4Cl -lahust, siis külluses NH_4OH : sadestub pruun $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ja lahusesse jääb Mn^{++} , mida võib sadestada $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ abil.

Filtraat: $\text{CrO}_4^{''}$, AlO_2' , ZnO_2'' .

Cr töestamine.

a) Osa lahust hapustatakse nõrgalt H_2SO_4 abil.



Kui happe toime ilmub broomi, siis tuleb soojendada, kuni kaob pruun aur.

Jahutatakse ja lisandatakse tilgakaupa H_2O_2 . $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$ puhul ilmub sinine värvus (peroksükroomhappe — $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$). Seda reaktsiooni võib teha tundlikumaks, kui enne H_2O_2 lisandamist lisandada eetrit või amüül-alkoholi; peroksükroomhappe lahustub neis loksutamisel, andes sinise kihi.

Kui oksüdeerimiseks oli tarvitatud Br-vett, siis on soovitatav alkaalsele lahusele lisandada tilgakaupa H_2O_2 kuni lakkab tugev kihisemine (O_2). Lahj. väävelhappega hapustamisel saame sinise peroksükroomhappe.

b) Kroomi võib tõestada ka Pb-atsetaadiga; siis peab hapustama äädikhappega: $(CH_3COO)_2Pb$ annab kollase sademe — $PbCrO_4$.

c) Difenüülkarbaziid annab kromat-iooniga lilla värvuse (vt. kromat-ioon).

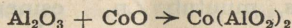
Kui erireaktsioon kroomi peale osutub positiivseks, siis tuleb enne Al^{+++} ja Zn^{++} tõestamisele asumist CrO_4^{--} sadestada äädikhappelisest lahusest $BaCl_2$ toimel ja filtraadiga teha erireaktsioone Al^{+++} ja Zn^{++} peale.

Al tõestamine.

a) Osa lahust hapustatakse nõrgalt HCl abil, lisandatakse ligikaudu 5 cm^3 NH_4Cl -lahust, mõni tilk metüülpuna indikaatorina ja soojendatakse kuni keemiseni. Al juuresoleku korral sadestub NH_4OH -lahuse lisandamisel kuni nõrgalt kollase värvuseni valge sade — $Al(OH)_3$.

Et veel selgemini tõestada Al, võib filtrida sademe, pesta, filterpaberi ühes sademega kinnitada Pt-spiraali, märjastada mõne tilga lahj. HNO_3 abil; soojendada, et paberis laiali imbuks salpeeterhappe toimel tekkinud $Al(NO_3)_3$. Kui lisandada nüüd 1 tilk hästi lahjendatud $Co(NO_3)_2$ -lahust ja kuumutada tublisti (ettevaatust, et tuhk laiali ei lendaks), tekib Thénard'i sine: $Co(AlO_2)_2$.

Kui on Al-ühendit rohkemal määral, siis võib seda kuumutada jootetoru abil söel, kusjuures tekib Al_2O_3 . Kui lisandada 1 tilk hästi lahj. $Co(NO_3)_2$ -lahust ning uuesti kuumutada, kulgeb reaktsioon:



Katse tulemust tõlgendades tuleb pidada silmas, et väga sarnase värvuse annavad ka mõningad fosfatid ja ränihape.

b) Osa lahust neutraliseeritakse (lisandatakse HCl kuni nõrgalt hapu reaktsioonini, siis NH_4OH kuni väikese sademe ilmuniseni, mis lahustatakse mõne tilga lahj. HCl toimel), keedetakse ja lisandatakse Na-atsetaadi-lahust. Al annab keetmisel valge sademe — $CH_3COOAl(OH)_2$.

Cr võib osalt või, kui teda on vähe, täielikult ühes sadestada, kui ta esineb Cr^{+++} -ioonina. Üksi ei sadestu ta Na-atsetaadi toimel mitte.

c) Osale alkaalsest lahusest (NaOH) lisandatakse tublisti küll. NH_4Cl -lahust või tahket NH_4Cl ja keedetakse. Al juuresolekul sadestub valge — $\text{Al}(\text{OH})_3$.

H_2SiO_3 segab seda reaktsiooni, sest ka see sadestub neis tingimustes.

d) Õige tundlik ja hea reaktiiv Al jaoks on moriin; see annab neutraalses või äädikhapus lahuses roheka fluorestseeriva värvuse.

H_2SiO_3 ei sega seda reaktsiooni.

e) Mõnele tilgale alkaalsele lahusele lisandatakse niisama palju alisariinsulfohapu naatriumi (alisariin S) lahust ja hapustatakse äädikhapuga. Al juuresolekul jääb püsima punane värvus või sade.

Kontrollida reaktiive!

Zn tõestamine.

a) Leelisene lahus hapustatakse äädikhapuga, soojendatakse ja juhitakse lahusest läbi H_2S . Zn-ioon annab valge sademe — ZnS . (Cr ja Al ei sadestu H_2S toimel.)

ZnS peab lahustuma soolhappe toimel. Ei lahustu aga sade, siis võib see olla väävel. Katset tuleb korrata, kuid enne H_2S läbijuhtimist on tarvilik kõrvaldada lahusest oksüdeerivad ained, eriti Br_2 .

b) Difeniüülitiokarbazoni (ditizoon) — $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{SC}-\text{NH}$. NHC_6H_5 -lahusele (tetrakloorsüsiniikus või väävelsüsiniikus) mõni tilk uuritavat lahust lisandades ning loksutades, muutub Zn esinemise korral reaktiivilahuse värvus purpurpunaseks.

c) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -lahus sadestab äädikhappelisest lahusest valge sademe — $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

d) Kui Zn-ühendit kuumutada söel jootetoru abil, märjastada 1 tilga $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -lahusega ja uuesti kuumutada, tekib roheline CoZnO_2 (Rinmanni roheline).

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -lahus olgu hästi lahjendatud.

III rühma teisi analüüsi käike.

Peale CoS ja NiS filtrimist võib toimida $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ -seguga. Sadestuvad $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$; lahusesse jäävad Zn ja $\text{Cr} - [\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$.

Sademetest võib NaOH toimel eraldada Al, mis muudab $\text{Al}(\text{OH})_3$ lahustuvaks Na-aluminaadiks — NaAlO_2 .

Üksikute katioonide tõestamine on sama, mis eespool antud.

Filtraat, milles võivad esineda $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ ja $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, jagatakse kaheks osaks. Ühes osas tõestatakse Cr, teises Zn viisil, nagu eespool kirjeldatud.

2. BaCO_3 -meetod.

Kolmanda rühma katioonid sadestatakse tavalisel viisil $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toimel. Sadet käsitletakse 10% soolhappega külmalt, filtritakse.

Sademesse jäävad CoS ja NiS, filtraadis on ülejäänud selle rühma elemendid — kloriididena.

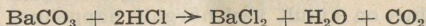
Filtraati keedetakse, et kõrvaldada H_2S , lisandatakse Br-vett (või H_2O_2), et oksüdeerida Fe^{2+} -ioon Fe^{3+} -iooniks, keedetakse veel, et välja tõrjuda liigset broomi, neutraliseeritakse Na_2CO_3 abil ja lisandatakse vees uhetud BaCO_3 (veel parem värskelt sadestatut), loksutatakse hästi segi ja jäetakse seisma (teda soojendamata). BaCO_3 toimel sadestuvad kolmevalentsed katioonid Fe^{3+} , Al^{3+} ja Cr^{3+} hüdroksüüdidenä.

Nende katioonide sadestumine põhjeneb nimetatud metallide kloriidide hüdrolüüsil, mis BaCO_3 juuresolekul kulgeb praktiliselt lõpuni.



Vee toimel kulgeb hüdrolüüs vaid teatud tasakaaluseisuni. Aga niipea kui reaktsioonisegus on aine, mis soolhappega reageerib, seega selle kõrvaldab, võib hüdrolüüs toimuda lõpuni.

Sääraseks aineks ongi BaCO_3 , mis reageerib soolhappega järgmiselt:



Sade filtritakse. Selles võivad olla $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ja liigne BaCO_3 .

Filtraadis: Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} .

Sade — $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, BaCO_3 — lahustatakse lahj. HCl, sadestatakse soojendamisel lahj. väävelhappe abil Ba^{2+} -ioon välja, lisandatakse külluses NaOH-lahust ja Br-vett (või H_2O_2), ja keedetakse.

Sadeneb $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Lahuses on NaAlO_2 ja Na_2CrO_4 .

Neid võib üksikult tõestada endist viisi.

Filtraat — Mn^{++} , Zn^{++} , Ba^{++} . Liigne Ba^{++} -ioon sadestatakse välja soojendamisel lahj. H_2SO_4 abil.

Mn^{++} ja Zn^{++} võib lahutada teineteisest NaOH-lahusega külluses: Mn sadestub $[Mn(OH)_2]$, Zn annab lahustuva $NaHZnO_2$.

Mn^{++} ja Zn^{++} tõestamine nagu eespoolgi.

3.

Kolmanda rühma sade, mis võib sisaldada NiS, CoS, FeS, MnS, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ ja ZnS, pestakse nagu eespoolgi. Sade asetatakse portselankaussi, soojendatakse vähese hulga konts. HCl, ja kui kogu sade ei lahustu, lisandatakse paar tilka konts. HNO_3 .

Lahuses esinevad vastavad katioonid peamiselt kloriididena. Osa sulfiidväävliit on seejuures oksüdeerunud väävelhappeks, osa sellest on lendunud väävelvesinikuna ja osa eraldunud vaba väävlina.

Tõmbekapi all aurutatakse ära suurem osa happest. Tuleb hoiduda täiesti kuivaks aurutamisest ja eriti kuumutamisest, sest seejuures võivad tekkida raskesti lahustuvad metalloksüüdid. On suurem osa happest aurutatud, lahustatakse järelejäänud osa vees ja filtritakse väävlist; saadud selge lahus neutraliseeritakse Na_2CO_3 abil nõrga sademe tekkimiseni, mis lahustatakse, lisandades mõne tilga lahj. HCl.

Teises portselankausis soojendatakse nõrgalt (60—70° C) värsket 20% NaOH-lahust (kahekordne hulk võrreldes kolmanda rühma katioonide lahusega), lisandatakse niisama suur hulk 3% H_2O_2 , segatakse hästi. Nüüd lisandatakse sellele III r. katioonide lahus, seejuures segades klaaspulgaga. On väga oluline, et segu reaktsioon püsiks alkaalsena. (Vajaduse korral lisandada NaOH.)

Sadestuvad: $Co(OH)_3$, $Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ ja $MnO(OH)_2$.

Filtraadis: AlO_2' , CrO_4'' , ZnO_2'' , kus vastavad katioonid tõestatakse, nagu eespool kirjeldatud.

Sade: $Co(OH)_3$, $Ni(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$.

Sade lahustatakse väheses hulgas konts. HCl.

Neutraliseeritakse ettevaatlikult lahj. NH_4OH abil (tõmbekapp!), kuni lahus on ainult veel nõrgalt happeline, ja lisandatakse seda segades soojendatud segule, mis koosneb võrdsetest osadest konts. NH_3 - ja 3% H_2O_2 -lahusest.

Filtritakse.

Sademes: $Fe(OH)_3$ ja $MnO(OH)_2$ käsitletakse tavaliselt.

Filtraadis: $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ ja $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

Filtraat aurutatakse kuivaks, lisandatakse mõni tilk konts. HNO_3 , soojendatakse (tõmbekapp), jääk lahustatakse vees (tarbe korral lisandades mõne tilga lahj. HCl) ja tõestatakse Co ja Ni, nagu eespool kirjeldatud.

Teatud paremusi omab analüüsikäik, mis jaotab III rühma katioonid kaheks eri rühmaks:

A. NH_4OH -rühm: Fe^{+++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , (Mn^{++}).

B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -rühm: Co^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} .

Toimida tuleks sel korral järgmiselt:

II rühma filtraati keedetakse, et lenduks kõik H_2S , filtritakse tarbe korral (S, vähe As_2S_3), lisandatakse mõni tilk konts. HNO_3 ($\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$), keedetakse uuesti ning kontsenteeritakse ligikaudu 10 cm^3 -ni. Nüüd lisandatakse NH_4OH *) kuni alkaalse reaktsioonini. (Kui analüüsitava lahuses puudusid I ja II rühma katioonid, ning lahus polnud küllaldaselt soolhappeline, siis tuleb enne ammoniaagi-lahust lisandada NH_4Cl , et takistada järgnevate rühmade katioonide sadestumist.)

Sademes: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ka $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (osaliselt).

Filtraat: Mn^{++} , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{++}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{++}$, IV ja V rühma katioonid.

Kui on sadet rohkesti, siis on soovitatav seda soolhappe toimel lahustada ning uuesti sadestada ammoniaagi-lahusega. Sel viisil on kergem eemaldada teisi kaasasadestunud katioone.

Sade: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Pestud sade lahustatakse soolhappe toimel, lisandatakse tublisti NaOH ja H_2O_2 . Soojendatakse.

Sademesse jäävad: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ja $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Lahusesse lähevad: AlO_2' , CrO_4'' .

Nende katioonide tõestamine, nagu eespool kirjeldatud.

Filtraat: Mn^{++} , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{++}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}$, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{++}$, IV ja V rühma katioonid.

Filtraadile lisandatakse $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahust kuni täielise sadenemiseni.

Sade: CoS , NiS , MnS , ZnS .

Filtraat: IV ja V rühma katioonid.

Sade: CoS , NiS , MnS , ZnS käsitletakse lahj. soolhappesega. Sademesse jäävad: CoS , NiS . Lahusesse lähevad: Mn^{++} ja Zn^{++} .

Lahusele, mis võib sisaldada Mn^{++} ja Zn^{++} , lisandatakse NaOH -lahust ja Br -vett.

Sade: $\text{MnO}(\text{OH})_2$, filtraadis: ZnO_2'' . Nende katioonide tõestamine, nagu juba kirjeldatud.

*) NH_4OH asemel võib tarvitada ka $10^0/0$ heksametüleentetraamiini-lahust.

B.

Fosforhape on olemas.

1. Sn-meetod.

Metatinahappe valmistamine fosforhappe eraldamiseks.

Fosforhape eraldamiseks selle meetodi järgi valmistagu igauks endale tagavaraks metatinahapet. W. Mecklenburgi järgi (Z. anal. Ch. **52**, lk. 293) võib seda teha järgmiselt: Võetakse 75 cm³ konts. HNO₃, lahjendatakse see niisama suure hulga dest. veega ja lisandatakse (soovitav 0°C temperatuuril) jaoti 15 g granuleeritud tina (Sn), sealjuures hästi segades. Tina disperseerub salpeeterhappes, andes kolloidse lahuse.

Saadud kolloidne lahus valatakse vette (1 l.), misjuures sadestub metatitanhape. Sadet lastakse settida, valatakse pealt vett ära, niipalju kui võimalik, dekanteeritakse kordvalt, siis filtritakse ja pestakse sadet filtril seni, kuni kaob pesuveest happeline reaktsioon. Sültjat sadet hoitakse märjalt alles klaaspurgis.

Fosforhappe eraldamine.

a) Soolhappeline filtraat või esialgne lahus (kui puuduvad eelmiste rühmade katioonid) aurutatakse kuivaks. Seda korratakse kaks korda, lisandades iga kord 10 cm³ konts. HNO₃, et välja tõrjuda HCl. Nüüd lahustatakse jääk ligikaudu 100 cm³ vees, lisandatakse lahusele ligikaudu 15 cm³ konts. HNO₃ ja 1—2 g metatinahapet, keedetakse veerand tundi, lastakse sadet settida ja filtritakse. Filtraadist võetakse natuke ja katsutakse ammooniummoolübdaadi-lahusega, kas on fosforhapet. Jaataval korral lisandatakse veel uut

metatinahapet, keedetakse ja filtritakse. Seda korratakse seni, kuni filtraat enam ei anna reaktsiooni fosforhappe peale.

Metatinahape seob enesega ka Fe ja Ti (kui see olemas). Sellepärast tuleks sademega teha reaktsioon nii Fe kui Ti peale. Ti reaktsioone vaata lk. 72.

b) Fosforhappe eraldamist võib ka järgmiselt teostada. Soolhapu filtraat (või esialgne lahus) aurutatakse kuivaks; seda korratakse 2—3 korda, lisandades iga kord 10 cm³ konts. HNO₃, et välja tõrjuda HCl. Nüüd lisandatakse veel kord 10 cm³ konts. HNO₃ ja vähehaaval 1 g tina. Kontsentreeritakse lahus keetmise teel, lahjendatakse siis veega, filtritakse (või parem: lastakse öö otsa seista ja dekanteeritakse, sest sade filtrub halvasti).

Sademes on Sn-fosfat ja metatinahape; vähesel määral leidub ka Fe ja Ti.

Lahuses võib olla peale muude veel võõraaineid, mis olid kaasas tinaga (Pb, Cu); sellepärast sadestatakse need H₂S abil ja filtritakse.

Filtraat on fosfat-iooni-vaba ja teda analüüsitakse skeemi A järgi.

2. Fe-atsetaadi-meetod.

Keetmise teel kõrvaldatakse lahusest H₂S ja katsutakse K₃[Fe(CN)₆]-lahusega, kas on Fe⁺⁺.

Kui on Fe⁺⁺, siis oksüdeeritakse see konts. HNO₃ abil (10—20 tilka), keetes mõne minuti. Seejärel lisandatakse NH₄OH väikese sademe ilmumiseni (nõrk alkaalne reaktsioon), sade lahustatakse mõne tilga lahj. HCl abil ja lisandatakse niipalju FeCl₃, et lahus saaks nõrgalt kollane. Keetmisel sadestub FePO₄. Kui lahuse värvus keetmisel kaob, lisandatakse veel FeCl₃-lahust kuni kollase värvuse saamiseni. Lõpuks lisandatakse CH₃COONa- või CH₃COONH₄-lahust ja keedetakse mõni minut: liigne Fe⁺⁺⁺ sadestub täielikult aluselise atsetaadina — CH₃COOFe(OH)₂. Filtritakse kuumalt.

Fosfat-iooni eraldamist võib teostada ka järgmiselt: Peale ferroiooni oksüdeerimist HNO₃ toimel, lisandatakse lahusele ammoniaaki kuni selgelt leelise reaktsioonini, hapustatakse seejärel äädikhappega, lisandatakse ligikaudu 10 cm³ konts. CH₃COONH₄-lahust ja lõpuks tilgaviisi FeCl₃-lahust. Kui kõik FePO₄ on sadestunud, siis värvub lahus liigse FeCl₃ toimel punakaspruuniks. Nüüd lahjendatakse veega ja keedetakse. Sadestub liigne Fe⁺⁺⁺ aluselise atsetaadina.

Sade: Fe, Al, Cr — fosfatite või aluseliste atsetaatide kujul, ja Ti — metatitaanhappena. (Al ja Cr ei sadestu täielikult.)

Filtraat: Ni, Co, Mn, Zn, osalt Al ja Cr; IV ja V rühma katioonid.

Sademele lisandatakse tublisti NaOH-lahust; siis Br-vett (või H₂O₂) ja soojendatakse.

Sademesse jääb: Fe(OH)₃, lahusesse lähevad: NaAlO₂, Na₂CrO₄. Edasi võib neid katioone tõestada endist viisi.

Filtraat: Ni, Co, Mn, Zn (Al, Cr); IV ja V rühm.

Lisandatakse NH₄Cl ja NH₄OH alkaalse reaktsioonini ja sadestatakse, nagu harilikult, (NH₄)₂S abil.

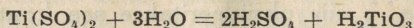
Sade: NiS, CoS, MnS, ZnS, Al(OH)₃, Cr(OH)₃. Analüüsikäik nagu A puhul.

Filtraat: IV ja V rühma katioonid.

III rühma teisi elemente.

Ti.

a) Kõik Ti-soolad hüdrolüüsuvad keetmisel täielikult:



Neutraliseeritud (Na₂CO₃ sademeni, H₂SO₄⁻) lahustatakse tublisti veega (0,1 g TiO₂ kohta 300—500 cm³ H₂O) ja keedetakse ½ tundi. Eraldub teraline metatitaanhape. Sadet pestakse hapet-sisaldava veega. Sade nõu küljes näitab vikerkaarvärve, mis titaani kohta on iseloomustav.

Sade lahustub raskesti (aegamööda) hapetes.

b) KOH, NH₄OH, (NH₄)₂S, BaCO₃ sadestavad külmalt hapest kergesti lahustuva ortotitaanhappe (H₄TiO₄), keetmisel aga raskesti lahustuva metatitaanhappe (H₂TiO₃). Mõlemad happed on värvuselt valged.

c) Neutraalne või nõrgalt hapu lahust annab H₂O₂ toimel kollakaspunase värvusega pertitaansulfati — HOO.Ti(OH)SO₄; vähese Ti-hulga puhul on värvus kollane. Reaktsioon on kaunis tundlik. Vanaadiumhape annab samasuguse reaktsiooni.

d) Zn või Sn annavad hapus lahuses (kõige parem (HCl) lillavärvilise TiCl₃.

e) Naatriumhüposulfit — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ — annab nõrgalt happelises lahuses punakaslilla värvuse.

f) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ annab pruuni sademe.

g) Boorakshelmes ei värvu hapendavas leegis. Taandavas leegis ilmub pikema aja jooksul kollane värvus, külmalt lilla. Kui natuke Sn juurde lisada, ilmub värvus rutemini.

Süstemaatilise analüüsi käigus esineb Ti titaanhappena ferri- ja manganihüdroksüüdi sademes. Sade lahustatakse soolhappes ja Ti tõestatakse erireaktsiooniga.

U.

a) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ sadestab pruuni $(\text{UO}_2)_2\text{S}$.

b) NaOH või NH_4OH sadestavad Na- või NH_4 -uranaadi ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ — mõlemad kollased).

Need sademed lahustuvad kergesti $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel, komplekssooli andes, nagu $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{NH}_4)_4$.

c) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ annab pruuni sademe — $\text{K}_2(\text{UO}_2)\text{Fe}(\text{CN})_6$ või $(\text{UO}_2)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Lahj. lahustes ilmub vaid tumepunane värvus.

Süstemaatilise analüüsi käigus esineb U naatriumdiuranaadina ferri- ja manganihüdroksüüdi sademes, kust teda $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel võib viia lahusesse. Filtritud lahus hapustatakse soolhappega ja U olemasolu võib tõestada $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -lahuse abil.

Zr.

a) NaOH , ka NH_4OH annavad valge sültja sademe — $\text{Zr}(\text{OH})_4$, mis ei lahustu reaktiivi liia toimel.

b) Na_2CO_3 annab valge sademe (aluseline karbonaat), mis lahustub $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel.

c) H_2O_2 annab nõrgalt happelises keskkonnas valge sademe — tsirkooniumperoksüüdihüdrat.

d) Ammooniumoksaalat või oblikhape tekitavad valge sademe — Zr-oksalaat, mis lahustub tugevate hapete toimel, samuti ka reaktiivi liias.

e) Alisariinsulfohape annab lilla värvlaki.

f) Na_2HPO_4 annab hapetes lahustumatu valge sademe.

Süstemaatilise analüüsi käigus esineb Zr ferri- ja manganihüdroksüüdi sademes. Sade lahustatakse soolhappe või salpeeterhappe toimel ning Zr tõestatakse Na_2HPO_4 -lahusega.

Haruldased mullad.

Ce-mullad: La, Ce, Pr, Nd, Sm.

Y-mullad: Sc, Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yp, Cp.

Süstemaatilise analüüsi käigus sadenevad nad koos Fe^{+++} ja Mn^{++} . Sade lahustatakse võimalikult vähese lahj. HCl toimel ning lisandatakse suurema osa happe neutraliseerimiseks NaOH -lahust

kuni nõrgalt happelise reaktsioonini. Tekib seejuures sade, siis lahustatakse see uuesti mõne tilga lahj. HCl lisandamisega. Oblikhappe lisandamisega ning soojendamisel sadestuvad haruldased mullad valge sademena.

Üksikute haruldaste muldade identifitseerimist teostatakse suu-remalt jaolt spektraalanaliütiliselt.

Be.

a) NH_4OH ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ annavad valge sademe — $\text{Be}(\text{OH})_2$, mis lahustub lahj. HCl toimel.

b) NaOH annab valge sademe — $\text{Be}(\text{OH})_2$, mis lahustub NaOH liias — Na_2BeO_2 — (naatriumberüllaat). Lahuse keetmisel eraldub $\text{Be}(\text{OH})_2$.

c) NH_4 -karbonaat sadestab valge BeCO_3 , mis lahustub reaktiivi liias.

d) Kinalisariin annab berülliumsooladega sinise värvuse. Alumiinium ei sega seda reaktsiooni, küll aga magneesium. Br-vett lisandamisega kaob Mg puhul tekkinud sinine värvus, Be puhul tekib seejuures sinakas lilla sade.

Süstemaatilise analüüsi käigus esineb berüllium koos alumiiniumiga. Teda võib tõestada berüllaadi ja aluminaadi lahuses kinalisariini alkohol-lahusega.

III rühma kationide reaktsioone.

A.

Reaktiiv	Fe^{++}	Fe^{+++}	Al^{+++}	Cr^{+++}
NH_4OH	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ valge, roh.	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ roh.
$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	Fe^{++}	„	„	„
NaOH	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	„	„	„
NaOH küll.	„	„	AlO_2'	CrO_2'
$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	„	„	CrO_4'' kollane
„ + Br_2	„	„	„	„
Na_2CO_3	FeCO_3	„	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	$\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ valge \rightarrow sin.	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ või sinine	Al^{+++}	Cr^{+++}

III rühma katioonide reaktsioone.

B.

Reaktiiv	Co ^{..}	Ni ^{..}	Mn ^{..}	Zn ^{..}
NH ₄ OH	Co(OH) ₂ sin. → pun.	Ni(OH) ₂ roh.	Mn(OH) ₂	Zn(OH) ₂
„ küll.	Co(NH ₃) ₆ ^{..} ↓ Co(NH ₃) ₆ ^{...}	Ni(NH ₃) ₆ ^{..}	„	Zn(NH ₃) ₆ ^{..}
NH ₄ OH+NH ₄ Cl	„	„	Mn ^{..}	„
NaOH	Co(OH) ₂	Ni(OH) ₂	Mn(OH) ₂	Zn(OH) ₂
„ küll.	„	„	„	ZnO ₂ '
NaOH+H ₂ O ₂	Co(OH) ₃ + +Co(OH) ₄ ? pruun	Ni(OH)(OOH) roh.	MnO(OH) ₂ pruun	„
„ +Br ₂	„	Ni(OH) ₃ must	„	„
Na ₂ CO ₃	alus. sool	alus. sool	alus. sool	alus. sool
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Co ₂ [Fe(CN) ₆] roh. → sin.	Ni ₂ [Fe(CN) ₆] roh.	Mn ₂ [Fe(CN) ₆]	K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂

Kationide IV ehk $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -rühm.

Ba, Sr, Ca.

Kui analüüsitavas aines oli eelmine rühm, siis tuleb $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ära lõhkuda. Selleks hapustatakse eelmise rühma filtraat soolhappega ja keedetakse, misjuures väävel eraldub. Et väävlit kergem oleks kõrvaldada, lisandatakse filtrimis-paberi tükikesi ja keedetakse. Filtritakse. Filtraat kontsent-reeritakse ruumalani 10—20 cm^3 . Tarbekorral filtritakse uuesti.

Osa filtraati soojendatakse keemiseni, leelistatakse vähe konts. NH_4OH toimel, lisandatakse NH_4Cl -lahust (kui puu-dus III rühm) ning katsutakse, kas $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ annab sadet.

NH_4Cl lisandamise ülesandeks on ära hoida magneesiumi kaasasadestumist IV rühma kationidega. III rühma eralda-mise järele sisaldab filtraat juba küllaldaselt NH_4Cl , sageli ko-guni liialt palju.

Kui sadet ei ilmu, siis puuduvad IV rühma kat-ionid; sel korral võetakse käsile viimane rühm.

Liiga suur ammooniumsoolade hulk võib takistavalt mõjuda IV rühma kationide sadestamisel. Kui on põhjust arvata IV rühma kationide esinemist (leegi värvus), siis võib korraldada järgmisi katseid:

a) Vähesele filtraadi osale lisandatakse lahj. H_2SO_4 : kui on Ba^{**} või Sr^{**} , siis ilmub valge sade.

b) Osale filtraadist lisandatakse NH_4OH kuni nõrgalt al-kaalse reaktsioonini ning NH_4 -oksalaati: Ca^{**} puhul tekib valge sade (ka Ba^{**} ja Sr^{**} annavad sademe).

Kui üks neist katseist annab positiivseid resultaate, siis või-vad esineda IV rühma kationid. Sademe mitteilmumine $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel võib tingitud olla liiga suurest ammoonium-soolade kontsentratsioonist.

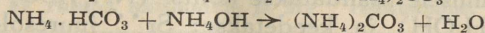
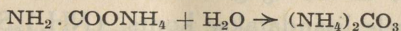
Ammooniumsoolade kõrvaldamiseks aurutame filtraadi kül-vaks ja kuumutame. Kuumutamisel lagunevad ammoonium-soolad ning lenduvad tavaliselt valgete aurudena. Kui ammoo-

niiumsoolad on kõrvaldatud, lahustame jahtunud jäägi vees, lisandame vähe lahj. HCl ja filtrime. Filtraati keedame, leelistaime NH_4OH toimel. Kui seejuures ilmub valge sade — $\text{Mg}(\text{OH})_2$ —, siis lisandame NH_4Cl -lahust, kuni sade lahustub. Nüüd sadestame IV rühma katioonid $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel, nagu allpool kirjeldatud.

Kui sade ilmub, siis on IV rühma katioonid olemas.

Viimasel korral lisandatakse kõigele analüüsimiseks määratud lahusehulgale konts. NH_4OH kuni alkaalse reaktsioonini, tarbekorral NH_4Cl - ja lõpuks $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahust. Soojendatakse keemiseni, lastakse veidi seista, kuni sade põhja langeb, ja katsutakse mõne tilga $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahusega, kas sadestumine on täielik. Kui tekib sadet, siis lisandatakse veel pisut $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahust ja soojendatakse. Seda korratakse kuni täielise sadestumiseni; kui see on toimunud, siis filtritakse. Filtraadis on V rühma katioonid. Sades: BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 .

Väga oluline on IV rühma katioonide sadestamisel soojendamine. Esiteks võimaldab see saada hästi filtruva sademe, teiseks aga on soojendamisel tähtsust ka reaktiivi enese suhtes. Tavaline $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sisaldab NH_4HCO_3 (ammooniumhüdrokarbonaati) ja $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ (ammooniumkarbamaati). Kumbki neist sooladest ei anna sadet IV rühma katioonidega. Aga soojendamisel ja NH_4OH toimel muutuvad nad ammooniumkarbonaadiks.



Sade: BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 .

Sadet pestakse dest. veega ja lahustatakse lahj. äädikhappes.

Tekivad: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$.

Sadet võib lahustada ka lahj. HCl; siis tuleb NH_4OH abil leelistada ja äädikhappesga hapustada.

Ba tõestamine ja eraldamine.

a) Osale äädikhapule lahusele lisandatakse $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - (või K_2CrO_4 -) lahust. Kui on Ba^{++} , tekib kollane sade — BaCrO_4 , mis lahustub HCl toimel.

Kui IV rühma sade oli lahustatud HCl toimel, siis tuleb lisandada 2—3 cm^3 CH_3COONa -lahust. Vastasel korral pole BaCrO_4 sadestumine täielik.

b) Osale äädikhapule lahusele lisandatakse SrSO_4 -lahust. Ba^{**} juuresolekul ilmub valge sade — BaSO_4 . (Soojendada!)

Kui Ba^{**} on olemas, sadestatakse ta täielikult $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ toimel. (Soojendada!) Liigest $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -lahusest on lahuse värvus punakaskollane. Filtritakse. Sademes on BaCrO_4 , filtraadis Sr^{**} ja Ca^{**} .

Pestud sademega võib teha leekreaktsiooni: Ba värvib leegi roheliseks.

Filtraat: Sr^{**} ja Ca^{**} .

Filtraadile (Sr^{**} , Ca^{**}) lisandatakse Na_2CO_3 - või NH_4OH - ja $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahust: sadestuvad SrCO_3 ja CaCO_3 . Soojendatakse, filtritakse, sade pestakse ja lahustatakse vähese HCl või CH_3COOH toimel.

Sr tõestamine ja eraldamine.

a) Osale lahusele lisandatakse sama suur ruumala CaSO_4 -lahust ja soojendatakse: ilmub valge sade — SrSO_4 (lahjenduse tõttu on sadet vähe ja see ilmub tihti väga aeglaselt; klaaspulgaga katseklaasi seest hõõruda).

b) Lahusele lisandatakse konts. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -lahust (või $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$) ja keedetakse: Sr^{**} juuresolekul ilmub valge sade — SrSO_4 .

Pestud sademega võib teha leekreaktsiooni: Sr värvib leegi karmiinpunaseks. Soovitav on selleks SrSO_4 taandada leegi redutseerivas osas.

Kui on Sr^{**} , siis sadestatakse see täielikult $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -lahusega. Soojendatakse ning filtritakse. Filtraadis on Ca^{**} .

Ca tõestamine.

a) Filtraadile, mis saadud pärast Sr^{**} eraldamist, lisandatakse NH_4OH kuni alkaalse reaktsioonini ja siis ammoonium-oksalaati — $(\text{COONH}_4)_2$. On Ca^{**} olemas, ilmub soojendamisel valge kristalliline sade — $(\text{COO})_2\text{Ca}$.

Pestud sademega võib teha leekreaktsiooni: Ca värvib leegi tellispunaseks.

b) Lahusele lisandatakse NH_4Cl , leelistatakse nõrgalt NH_4OH toimel ja soojendatakse keemiseni. Kui Ca^{++} on olemas, siis ilmub konts. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -lahuse toimel valge sade — $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Reaktiivi — $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ — tuleb lisandada rohkesti. Ba^{++} ja Sr^{++} ei sega seda reaktsiooni.

Analiüsida võib IV rühma katioone ka teisel teel:

Sadestatud karbonaadid lahustatakse HNO_3 , aurutatakse kuivaks, kuni liigne HNO_3 täielikult lendub. Saadud nitratite segu digereeritakse alkoholiga ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), misjuures ainult $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ lahustub.

Filtritakse ja pestakse jääk alkoholiga. Kaltsiumi võib tõestada filtraadis leekreaktsiooni abil või $(\text{COONH}_4)_2$ -lahusega.

Jääk: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ soojendatakse kuivaks, lisandatakse konts. HCl , aurutatakse kuivaks ja korratakse seda veel 1—2 korda. Seeläbi tõrjutakse HNO_3 välja ja nitratite asemele jäävad kloriidid.

Seda võib ka teisiti teha: kuiv jääk ammooniumkloriidiga (NH_4Cl) segada ja segu kuumutada.

Kloriidide segu (SrCl_2 ja BaCl_2) digereeritakse 70—80% alkoholiga; lahustub SrCl_2 . Jääk pestakse alkoholiga. Sr on võimalik tõestada leekreaktsiooni abil.

Jäägis saab tõestada Ba leekreaktsiooniga või sadestamisega äädikhapust lahusest $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (või K_2CrO_4) toimel.

IV rühma kationide ja Mg^{++} reaktsioone.

Reaktiiv	Ba^{++}	Sr^{++}	Ca^{++}	Mg^{++}
NH_4OH	Ba^{++}	Sr^{++}	Ca^{++}	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ s. ebatäielik
„ + NH_4Cl	„	„	„	Mg^{++}
H_2SO_4	BaSO_4	SrSO_4	(CaSO_4)	„
Na_2HPO_4	BaHPO_4	SrHPO_4	CaHPO_4	MgHPO_4
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	BaCrO_4	Sr^{++}	Ca^{++}	Mg^{++}
$(\text{COONH}_4)_2$	$(\text{COO})_2\text{Ba}$	$(\text{COO})_2\text{Sr}$	$(\text{COO})_2\text{Ca}$	„

Haruldasemaid elemente, mis koos IV rühma katioonidega võivad esineda III rühma filtraadis.

V.

Süsteemaatilise analüüsi käigus esineb vanaadium peamiselt vanaadiumhappe ioonina. Tähtsamaid vanadaatiooni reaktsioone on:

a) Tugevate hapete (HCl) toimel muutub vanadaat-ioon oranž värvusega polüvanadaat-iooniks.

b) H_2S redutseerib vanadaat-iooni sinise värvusega divanadüül-iooniks — $V_2O_2^{4+}$.

c) $(NH_4)_2S$ toimel muutub vanadaat-ioon tumepunase värvusega sulfovanadaat-iooniks.

Soolhappe lisandamisega laguneb sulfovanadaat-ioon vanaadium-pentasulfiidiks — V_2S_5 —, mis eraldub pruuni sademena. Osa vanaadiumist jääb aga lahusesse divanadüül-ioonina.

d) Konts. soolhappes lahustatud aniliinklorohüdrat annab vanaadiumhappe sooladega sinakasroheline sademe.

e) $AgNO_3$ tekitab oranž sademe, mis lahustub lahj. HNO_3 toimel.

f) $BaCl_2$ annab valge sademe, mis lahustub lahj. HCl toimel.

W.

Süsteemaatilise analüüsi käigus esineb wolfram peamiselt volframihappe ioonina. Tähtsamaid volframaatiooni reaktsioone on:

a) Tugevate hapete (HCl) toimel sadeneb kollakasvalge volframihappe, mis lahustub NH_4OH ja NaOH toimel.

b) H_2S redutseerib volframaatiooni ning lahus muutub siniseks.

Redutseerivalt toimivad ka $Zn + HCl$ ja $SnCl_2$.

c) $(NH_4)_2S$ toimel muutub volframaatioon sulfovoolframaatiooniks — WS_4 .

Soolhappe lisandamisega laguneb WS_4 ja sadestub helepruuniks WS_3 .

d) Lahusele lisandatakse mõni tilk $K_3Fe(CN)_6$ -lahust ja siis rohkemal määral $SnCl_2$ -lahust. Tekkinud kollakas või sinakas sade lahustatakse võimalikult vähesel hulgal konts. HCl toimel. Saadud sinisest lahusest sadestub keetmisel pruunikas must sade. Kui volframiit on vähe, siis sadet ei teki, kuid lahus läheb vaid pruunikaspunaseks.

e) $AgNO_3$ annab kollaka sademe, mis ei lahustu HNO_3 toimel.

f) $BaCl_2$ annab valge sademe, mis ei lahustu HCl lisandamisega.

*

Vanaadiumi ja volframi tõestamiseks tuleb III rühma filtraadist soolhappe toimel eraldunud V_2S_5 ja WS_3 aurutada ports. kausis konts. salpeeterhappes, tekkinud vanaadium- ja volframihappe lahustada NH_4OH või NaOH toimel ning korraldada ülalkirjeldatud katseid.

Katioonide V rühm.

Mg, K, Na, NH₄.

Kui analüüsitavas aines oli eelmine rühm, siis tuleb kontrollida, kas selle rühma katioonid on korralikult eraldatud. Selleks võtame vähe filtraati ja lisandame lahj. H₂SO₄: Ba^{••} ja Sr^{••} puhul tekib valge sade (BaSO₄, SrSO₄). Ca^{••} võime sadestada (COONH₄)₂ toimel, nagu eelpool kirjeldatud.

Asudes Mg^{••} tõestamisele, tuleb lahus kontsentreerida aurutamise teel.

Mg tõestamine.

a) Osale lahusele lisandatakse Na₂HPO₄, NH₄Cl ja NH₄OH — viimast selgelt alkaalse reaktsioonini. (Kui on olemas eelmise rühma filtraat, siis võib sellele otsekohe lisandada Na₂HPO₄, ilma NH₄Cl ja NH₄OH, sest need on juba olemas.) Mg juuresolekul ilmub valge krist. sade — MgNH₄PO₄, mis lahustub CH₃COOH toimel.

Sade ilmub aeglaselt. Et kiirendada sadestumist, on soovitatav lahusele lisandada ligikaudu 1/3 (ruumala järgi) konts. NH₄OH ja hõõruda katseklaasi seina klaaspulgaga. Hoolimata kõigest sellest võib Mg^{••} sadestumine, eriti kui seda on vähe, vältada mõne tunni.

Kui analüüsitavas aines oli Al^{•••}, siis esineb ta sageli ka IV rühma filtraadis ning annab samuti sademe Na₂HPO₄ toimel. Kui sadet käsitleda äädikhappega, siis lahustub vaid MgNH₄PO₄, mitte aga AlPO₄. Filtraadist võime Mg^{••} uuesti sadestada.

b) Neutraalsele või nõrgalt happelisele lahusele lisandatakse mõni tilk kinalisariini alkohol-lahust ning tilgaviisi NaOH-lahust kuni lilla värvuseni. Kui Mg^{••} on olemas, siis tekib NaOH-lahuse täiendaval lisandamisel (kuni lahuse 1/2 ruumala võrra) sinine sade või värvus, mis Br-vee lisandamisel kaob.

Korraldada võrdluskatse puhta veega.

c) Nõrgalt happelisele lahusele lisandatakse 8-hüdroksükinioliini-lahust*) ning leelistatakse ammoniaagiga: tekib rohekaskollane krist. sade — $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$.

Mg eraldamine K-st ja Na-st.

Kui leidub Mg, siis peab selle eraldama enne K ja Na määramist. Selleks aurutatakse lahus kuivaks, kuumutatakse (mitte üleliia, — ainult kuni nõu hakkab punaseks minema), kuni ammoniumsoolad on ära lõhutud ja lendunud, s. o. kuni ei teki enam valget auru. Jääk lahustatakse vees, tarvilikul korral filtritakse ja sadestatakse keetmisel $Mg^{++}Ba(OH)_2$ -lahusega. Seda lisandatakse niikaua, kuni sadet — $Mg(OH)_2$ — enam juurde ei ilmu. Seejärel filtritakse. Filtraadist sadestatakse Ba^{++} lahj. H_2SO_4 abil; sadestunud $BaSO_4$ eraldatakse filtrimise teel.

Ba^{++} võib filtraadist sadestada ka $(NH_4)_2CO_3$ toimel. Selleks neutraliseeritakse see enne soolhappega, lisandatakse NH_4OH ja sadestatakse siis $(NH_4)_2CO_3$ -lahusega, nagu see IV rühma juures ligemalt kirjeldatud.

Mg eraldamist võib teostada ka hüdroksükinioliini-lahusega. Ammooniumsoolad seejuures ei sega.

Eeltöid K ja Na tõestamiseks.

Enne K ja Na määramist tuleb NH_4^- -soolad kõrvaldada: NH_4^+ -ioon annab samasuguseid sademeid nagu K.

Selleks tuleb lahus kuivaks aurutada ja ammoniumsoolad kõrvaldada kuumutamise teel. Jääk lahustatakse väheses vees.

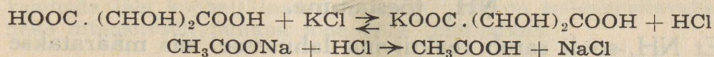
K^+ ja Na^+ tõestamiseks võib valmistada ka erilahuse. Selleks tuleb sadestada teiste rühmade katioonid $Ba(OH)_2$ abil, Ba^{++} aga $(NH_4)_2CO_3$ toimel, filtraat kuivaks aurutada ja kuumutamisega kõrvaldada ammoniumsoolad.

*) 5⁰/₁₀-line lahus 2n äädikhappes.

K tõestamine.

a) K-soolad värvivad leegi lillaks.

b) Osa lahust neutraliseeritakse, kui tarvis, NaOH või Na_2CO_3 või HCl abil, lisandatakse viinhappe- ja naatriumatsetaadi-lahust: kaaliumi juuresolekul ilmub valge krist. sade — hapu viinhapu kaalium.



Sadestamist võib kiirendada, kui katseklaasi seest hõõruda klaaspulgaga. Alkoholi lisamine soodustab sademe tekkimist.

c) Neutraalsele või nõrgalt äädikhappelisele lahusele $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -lahust lisandades, tekib kollane krist. sade — $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Seda reaktsiooni segab peale NH_4^+ , ka Li^+ .

d) 2—3 tilgale $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -lahusele lisandatakse 2—3 cm^3 alkoholi ja 1 tilk $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -lahust: tekib kompleksioon — $\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3'''$. Kui seejuures ilmub sade, siis tuleb see lahustada mõne tilga vee toimel.

Saadud lahusele 1—2 tilka analüüsitavat lahust lisandades, ilmub kollane krist. sade — $\text{K}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$.

d) H_2PtCl_6 annab kollase sademe K_2PtCl_6 , mis 80% alkoholis on lahustumatu (Na_2PtCl_6 on selles lahustuv).

e) HClO_4 — annab valge krist. sademe — KClO_4 .

f) H_2SiF_6 — annab valge sültja sademe — K_2SiF_6 .

Na tõestamine.

a) Na-soolad värvivad leegi kollaseks (püsiv kollane).

b) Hapu püroantimonhapu K — $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ — annab neutraalses või nõrgalt alkaalses lahuses valge sademe — $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

c) Parim Na-tõestamise viis on tsinkuranüülatsetaadiga.*)

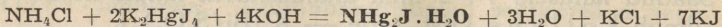
1 tilgale uuritavale lahusele (neutr. NH_4OH või ZnO abil) lisandatakse 8 tilka reaktiivi ja segatakse. Na juuresolekul (väikese hulga puhul $\frac{1}{4}$ t. järel) ilmub kollane sade — $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

NH_4^+ tõestamine.

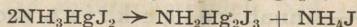
Et NH_4 -sooli satub reaktiivina lahusesse, siis määratakse NH_4^+ alati esialgses aines.

a) Analüüsitavale lahusele või tahke ainele lisandatakse tublisti NaOH -lahust ja keedetakse: tekib NH_3 , mida võib tunda lõhnast või lakmuspaberi abil: märjastatud punane lakmuspaber muutub siniseks (lakmuspaber ei tohi puudutada katseklaasi seinat!). Ka võib tunda NH_3 sellest, et tema toimel muutub märjastatud merkuuronitratpaber mustaks (Hg).

b) Nessleri reaktiiv — leeline $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ -lahus — annab NH_4 -sooladega pruuni sademe — $\text{NHg}_2\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$; õige lahjendatud lahustes ilmub ainult kollane värvus. See reaktsioon on kõige tundlikum NH_4^+ tõestamiseks.



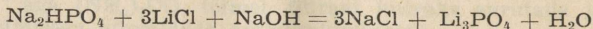
M. L. Nichols ja C. O. Willits'i järgi (J. Am. Chem. Soc. 56, 769, 1934) on selle reaktsiooni kemism järgmine:



V rühma haruldasemaid elemente.

Li.

a) Na_2HPO_4 annab Li-iooniga valge sademe — Li_3PO_4 : lahus tehakse NaOH abil alkaalseks, aurutatakse kuivaks, lisandatakse H_2O ja veidi NH_4OH ja sadestatakse.



*) Reaktiivi valmistamine I. M. Kolthoff'i järgi (Z. anal. Ch. 70, 398 (1927): a) 10 g uranüülatsetaati lahustatakse soojendamisel 6 g 30% äädikhappes ja lahjendatakse veega kuni ruumalani 50 cm^3 ; b) 30 g tsinkatsetaati segatakse 3 g 30% äädikhappes ja lahjendatakse veega kuni 50 cm^3 . Lahused a ja b segatakse, lisandatakse kübe NaCl ja filtritakse 24-tunnilise seismise järel sadestunud naatriumtsinkuranüülatsetaadist.

Kui lahuses on ka Mg^{++} , siis tuleb see sadestada hüdrosükinoliini-lahusega ning filtraadis Li^+ tõestada.

b) $(NH_4)_2CO_3$ (või Na_2CO_3 või K_2CO_3) annab NH_3 -lises lahuses keetmisel valge sademe Li_2CO_3 . NH_4Cl (või hulga $NaCl$ või KCl) juuresolekul ei toimu sadestumine.

c) H_2PtCl_6 ja viinhape ei anna sademeid.

d) Liitiumsoolad värvivad leegi karmiinpunaseks. Naatriumleegi värvus varjab seda; sel korral tuleb leegi värvust vaadelda läbi koobaltklaasi. Li spektrumis on iseloomustavaks jooneks intensiivselt punane joon 670,8 (millimikr.).

Li eraldamine K-st ja Na-st.

Kloriidide lahust keedetakse 6–8 cm³ amüülalkoholiga kuni kõik vesi on lendunud. $LiCl$ lahustub amüülalkoholis, kuna KCl ja $NaCl$ eralduvad sademena. Filtritakse; sade pestakse kuuma amüülalkoholiga. Filtraat ($LiCl$) aurutatakse kuivaks, lahustatakse vees ning lahuses tõestame Li .

Rb ja Cs.

a) Leeki värvivad Rb ja Cs peaaegu nagu K .

b) Sadestumisreaktsioonid on neil samasugused kui K .

c) Lihtsam viis neid elemente tõestada on spektroskoopiline.

Rb spektrimit iseloomustavad: lilla kaksik-joon 420,2 ja 421,5; punane kaksik-joon 781,1 ja 795,0 (vähem karakteristlik).

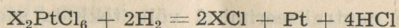
Cs spektrumi: sinine kaksik-joon 455,5 ja 459,3.

Li, Rb, Cs tõestamine Na ja K juuresolekul.

Nõrgalt soolhappeline kloriidide lahus aurutatakse kuivaks, digereeritakse 90% lise alkoholiga ja filtritakse. Lahuses on $LiCl$, $RbCl$, $CsCl$ ning osalt ka $NaCl$ ja KCl . Lahus aurutatakse kuivaks ja kor-ratakse digereerimist alkoholiga. Saadud filtraat ($LiCl$, $RbCl$, $CsCl$) aurutatakse kuivaks, lisandatakse 2–3 tilka konts. HCl , et lahustada $LiOH$, mis tekkinud hüdrolüüsi tagajärjel, aurutatakse kuivaks ning kuumutatakse lahtisel tulel nõrgalt. Jääk peenendatakse ja ekstraheeritakse alkoholi ja eetri või n-butiülalkoholi ja etüülats- taadi seguga. Lahus — $LiCl$ — aurutatakse kuivaks, jääk lahustatakse vees ning asutakse Li tõestamiseks.

Ekstraheerimisel lahustumatuks jäänud osa ($RbCl$, $CsCl$, vähe KCl) lahustakse vees ja sadestatakse H_2PtCl_6 toimel.

Sadestuvad: Rb_2PtCl_6 , Cs_2PtCl_6 ja K_2PtCl_6 . Sadet ekstraheeritakse keeva veega: kõigepealt lahustub K -sool (punakaskollane). Ekstraheeritakse seni, kuni jääk muutub helekollaseks. Jääk kuu- vatatakse ja kuumutatakse H_2 -voolus.



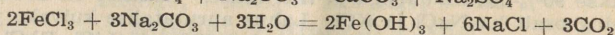
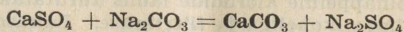
Pära ekstraheeritakse vähese veega, filtritakse (Pt), aurutatakse kuivaks ja tõestatakse Rb ja Cs spektroskoopiliselt.

Anioonide tõestamine.

Anioonide määramist ehk tõestamist toimetatakse harilikult peale katioonide määramist. Lahus, mis läheb anioonide tõestamiseks, peab vaba olema rasketest metallidest, ta tohib sisaldada vaid alkalisoolasid. On uuritavas aines peale alkalimetallide veel teisi, siis tuleb need kõrvaldada soodalahuse abil. Selleks keedetakse (keeduklaasis) uuritavat ainet soodalahusega ligikaudu 5 minutit, vahetevahel segades.

On aine tahkes olekus, siis tuleb sellest võtta ligikaudu 1 g, lisandada pulbrilist soodat (umbes $\frac{1}{2}$ g), peenestada segu ja siis keeta soodalahusega. Sooda toimel sadestuvad rasked metallid kas karbonaatidena või hüdroksüüdidenä, kuna nendega seotud anioonid (happed) lähevad lahusesse naatriumsooladena.

Näit.



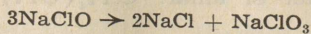
Kui on olemas Cu, siis on lahus sageli sinist värvust, mis tingitud sellest, et vask võis lahustuda vähesel määral. Sel korral lisandatakse mõni tilk lahj. NaOH-lahust, keedetakse natuke aega ja filtritakse.

Filtraat läheb anioonide tõestamiseks. Ta jagatakse vähemalt kaheks osaks. Et filtraadis on Na_2CO_3 ülihulk, siis tuleb see enne neutraliseerida ja keeta CO_2 väljatõrjumiseks.

Ühe osa neutraliseerimiseks tuleb kasutada salpeeterhapet, teise osa puhul aga soolhapet või äädikhapet.

Lahuse neutraliseerimisel võib tekkida sade. Sademes võivad esineda ränihape, mõned amfoteersed hüdroksüüdid, nagu näiteks $\text{Al}(\text{OH})_3$ jt. Tekkinud sade tuleb ära filtrida.

Mõned anioonid muutuvad Na_2CO_3 -lahusega keetmisel. Nii näiteks tekib hüpokloritist klorat ja kloriid vastavalt reaktsioonivõrrandile



Kui analüüsitavas aines esinevad redutseerijad ja oksüdeerijad, siis võivad kulgeda mitmesugused redoks-reaktsioonid. Säärasel korral muutuvad kergesti $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$ ja $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

$\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$, kui aine sisaldab S^{2-} , SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , Sn^{2+} , Fe^{2+} . Samuti $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$. Nende reaktsioonide puhul oksüdeeruvad S^{2-} , $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$, $\text{AsO}_3^{3-} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}$.

Anioonide rühmi määratakse kahe reaktiivi abil: AgNO_3 ja BaCl_2 ; viimase asemel võib võtta ka $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. AgNO_3 -ga toimides tuleb kasutada lahust, mis oli neutraliseeritud HNO_3 abil.

Iseenesestki mõista ei või nitrat-iooni tõestamisel kasutada lahust, mis oli neutraliseeritud HNO_3 abil, kloor-iooni tõestamisel lahust, mis soolhappega neutraliseeritud, ning atsetaat-iooni puhul äädikhappega neutraliseeritud lahust.

Anioonide rühmad on järgmised:

I rühm. AgNO_3 annab lahj. HNO_3 lahustumatu sademe.

A. Ag-sade värviline; BaCl_2 sadet ei anna: S^{2-} , J^- , Br^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

B. Ag-sade valge; BaCl_2 sadet ei anna: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, Cl^- , OCl^- , $(\text{BrO}_3)^-$, CN^- , CNS^- .

C. Ag-sade valge; Ba-sade lahustub HNO_3 : BrO_3^- , JO_3^- .

II rühm. AgNO_3 annab lahj. HNO_3 lahustuva sademe.

A. Ag-sade värviline.

a. Ba-sade lahustub lahj. HCl , kuid ei lahustu CH_3COOH toimel: CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

b. Ba-sade lahustub CH_3COOH toimel: PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} .

B. Ag-sade valge.

a. Ba-sade lahustub lahj. HCl , kuid ei lahustu CH_3COOH toimel: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_3^- .

b. Ba-sade lahustub CH_3COOH toimel: BO_2' , $(\text{CHOH.COO})_2''$.

c. BaCl_2 sadet ei anna: $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3'''$, CNO' , $(\text{NO}_2', \text{HCOO}')$.

III rühm. AgNO_3 ei anna sadet. BaCl_2 annab sademe.

A. Ba-sade hapetes (HCl , HNO_3) lahustumatu: SO_4'' , SiF_6'' .

B. Ba-sade lahustub hapetes: F' .

IV rühm. AgNO_3 , samuti ka BaCl_2 sadet ei anna: HCOO' , $\text{CH}_3\text{COO}'$, ClO_4' , MnO_4' , ClO_3' , NO_2' , NO_3' .

Anioone tõestama asudes tuleb silmas pidada ka neid eelkatse tulemusi, mille andsid lahj. ja konts. H_2SO_4 . Pole liigne arvesse võtta veel järgmist:

1. **Indigo-lahust valastavad:**

a) lahust hapustamata ja soojendamata: Cl_2 , Br_2 , OCl' ;

b) happelises keskkonnas (HCl): BrO_3' (külmalt), ClO_3' , JO_3' , NO_2' (soojendamisel), NO_3' (keetmisel).

Ka CrO_4'' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ ja MnO_4' suhtuvad indigolahusesse valastavalt.

2. **Väävelhappega hapustatud KMnO_4 -lahuse valastavad:** S'' , SO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, AsO_3''' , Br' , J' , NO_2' , $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, CN' , CNS' , HCOO' , $\text{C}_2\text{O}_4''$, $(\text{CHOH.COO})_2''$, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3'''$ ja peroksüüdid.

3. **Joodilahuse valastavad:** S'' , SO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, AsO_3''' , CN' .

4. **Hapus keskkonnas (H_2SO_4) vabastavad KJ-lahusest joodi järgmised anioonid:** NO_2' , OCl' , ClO_3' , BrO_3' , JO_3' , AsO_4''' , CrO_4'' , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, MnO_4' , $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, samuti ka Cl_2 , Br_2 ja peroksüüdid.

5. Mõne tilga lahj. **FeCl_3 -lahuse lisandamis** annavad punaka värvuse: CNS' (värvus ei muutu HCl lisandamisel), HCOO' ja $\text{CH}_3\text{COO}'$ (HCl lisandamisel muutub värvus kollaseks);

punakaspruuni värvuse: SO_3'' (värvus kaob HCl toimel), J' (tekib vaba jood, mis lahustub lilla värvusega bensoolis, kloroformis või CS_2);

pruunikas värvus: $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$;

lilla värvus: $\text{S}_2\text{O}_3''$ (värvus muutub aeglaselt kollakaks);

sinine värvus: $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ (berliini sinine);

must sade: S'' (Fe-sulfiid).

Üldine märkus. Et paljude anioonide Ba- ja Ag-soolad kergesti annavad üliküllastatud lahuseid, siis tuleb alati sel korral, kui BaCl_2 ja AgNO_3 lisandamisel sadet ei ilmu, katsuda, kas see ei ilmu klaaspulgaga hõõrumisel.

Anioonide määramine ning tõestamine nõuab analüütikult rohkel määral „keemilist taipu”.

Me ei leia siin eest säärast korralikku süstemaatilist analüüsi käiku, nagu seda leiame kationide puhul. Anioone võime rühmitada vaid üldjoontes.

Et teada saada, kas üks või teine anioon antud rühmast esineb uuritavas aines, selleks tuleb igäihte neist võtta vaatlusele, arvestades seejuures sageli suurel määral eelkatsetest saadud tulemusi.

I.

AgNO₃ annab salpeeterhappes lahustumatu sademe.

- A. Ag-sade värviline.
- B. Ag-sade valge.
- C. Ag-sade valge. BaCl₂ annab salpeeterhappes lahustuva sademe.

Rühma kuuluvad:

- | | | |
|----|-----------------------------|---------------------------|
| A. | 1. S'' | 7. CN' |
| | 2. J' | 8. OCl' |
| | 3. Br' | 9. Cl' |
| | 4. Fe(CN) ₆ ''' | C. 10. BrO ₃ ' |
| B. | 5. Fe(CN) ₆ '''' | 11. JO ₃ ' |
| | 6. CNS' | |

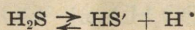
A.

Ag-sade värviline. BaCl₂ sadet ei anna.

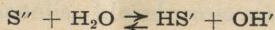
a. Ag-sade lahustumatu või raskesti lahustuv NH₄OH.

1. S'' — sulfiid-ion.

Väävelvesinikhape on veel nõrgem hape kui süsihape. Ta dissotsieerub vesilahuses peamiselt kuni HS'-ioonini ja see annab vaid väga vähesel määral S''-ioone.



Alkalisulfiidid lahustuvad vees hästi. Lahused omavad leelise reaktsiooni, mis on tingitud sellest, et sulfiid-ion reageerib veega hüdroolüütiliselt, andes seejuures OH'-ioone.

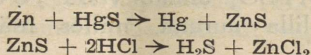


Amooniumsulfiidi-lahuses on OH'-iooni kontsentratsioon suurel määral tagasi surutud dissotsieerumatu ammoonium-hüdroksüüdi tekkimisega ja seal esineb iseloomustava ioonina HS'-ioon. Veel rohkemal määral toimub hüdroliis leelismuldmetallide sulfiidide puhul; hüdroliisiproduktid, mis siin tekiavad, lahustuvad vees. Al- ja Cr-sulfiidid lagunevad hüdroliisitõttu enam-vähem täielikult, andes seejuures vees lahustumatuid hüdroksüüde. Teised sulfiidid on suuremalt jaolt vees lahustumatud.

Ag₂S — must. Lahustub salpeeterhappe toimel vaid keetmisel.

a) Lahj. happed (HCl, H₂SO₄) annavad H₂S — p a h a l õ h n a g a a s i, mis plumbitpaberi muudab mustaks.

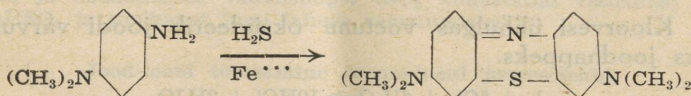
Et raskesti lahustuvatest sulfiididest (HgS) eralduks HCl toimel H₂S, tuleb lisandada Zn-terakesi.



b) Nitroprussiidnaatrium — Na₂[Fe(CN)₅NO] — annab alkaalses lahuses intensiivse purpurpunase värvuse (Na₄[Fe(CN)₅NO.S]).

Vaba H₂S ei reageeri nõnda.

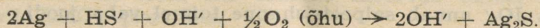
c) Metüleensinise teke. Lahusele lisandatakse ligikaudu 1/10 osa (ruumala järgi) konts. HCl, veidi dimetüülparafenüleendiamiinsulfatit (krist.) ja segatakse, kuni see lahustub. 1—2 tilga FeCl₃-lahuse lisandamisel tekib sulfiidiooni esinemise korral sinine värvus (metüleensinine).



Kui HCl on liiga vähe, siis tekib vaid punane värvus, mis pole tingitud S'-ioonist.

d) Fuksiini vesilahus valastub sulfiidide ja polüsulfiidide toimel nõrgalt alkaalses keskkonnas.

e) Sulfiidiooni sisaldav lahus annab hõbedal musta laigu — Ag₂S. Vajalik antud reaktsiooni puhul on hapniku juurdepääs.



Sulfiid-iooni eraldamine sulfit- ja tiosulfat-ioonidest.

Neutraalsele või nõrgalt alkaalsele lahusele lisandatakse CdCO_3 , loksutatakse ja filtritakse. Tekkinud CdS (kollane) ühes külluses võetud CdCO_3 -hulgaga jäävad filtrile, kuna filtraadis esinevad SO_3'' ja $\text{S}_2\text{O}_3''$.

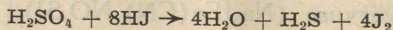
Märkus: Kui sulfiid-ioon esineb, siis võib seda kõrvaldada lahusest CdCO_3 toimel. Kuid seejuures tuleb silmas pidada, et sademesse lähevad ka $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ ja $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$.

2. J' — jood-ioon. AgJ — kollane, lahustub $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ toimel.

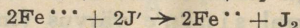
Jodiididest on lahustumatud järgmised: AgJ , HgJ , HgJ_2 (sarlakpunane), CuJ , PdJ_2 (must), TlJ ; raskesti lahustub PbJ_2 .

a) **Konts.** H_2SO_4 annab vaba joodi, mis soojendamisel eraldub lilla auruna, milles märjastatud tärkliis-paber sinistub.

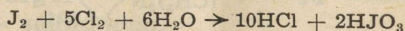
H_2SO_4 annab kõigepealt HJ . Viimane redutseerib väävelhappe kuni H_2S , ise seejuures lagunedes vaba joodini.



b) **Kloorvesi** (või FeCl_3) tõrjub jodiididest välja vaba joodi, mis CS_2 või CHCl_3 (kloroformi) või C_6H_6 (bensooli) loksutamisel värvib lillaks.



Kloorvesi ülihulgas võetuna oksüdeerib joodi värvuse tuks joodhappeks.



c) **Salpeetrishape** (NaNO_2 ja H_2SO_4) eraldab jodiidilahusest vaba joodi.

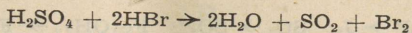


Samuti vabastab vaba joodi jodiididest ka $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lahj. H_2SO_4 juuresolekul.

Ka JO_3' annab salpeetrishappe toimel vaba joodi.

3. Br' — broom-ioon. AgBr — kollakasvalge, raskesti lahustuv NH₄OH, kuid lahustub Na₂S₂O₃ toimel. Soolade lahustuvus ligikaudu on samasugune kui kloriididelgi (PdBr₂ on raskesti lahustuv).

a) Konts. H₂SO₄ annab vaba broomi, mis happe pruuniks värvib ja soojendamisel eraldub teravalõhnalise punakaspruuni gaasina (Br₂).

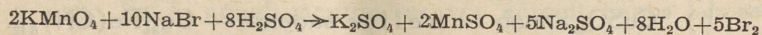


b) Kloorvesi annab vaba broomi, mis CS₂ või CHCl₃ või C₆H₆ värvib loksutamisel pruuniks.

c) Salpeetrishape (NaNO₂ + H₂SO₄) ei tõrju külmalt välja bromiididest vaba broomi.

(Erinevus jood-ioonist.)

d) Lahj. ja nõrgalt hapustatud (H₂SO₄) KMnO₄-lahus valastub Br-iooni toimel juba külmalt väga kiiresti.



(Erinevus kloor-ioonist.)

e) Lahusele lisandatakse 4—5 cm³ 15—25% kroomhappe-lahust ja hoitakse katseklaasi avause juures Schiff'i reaktiiviga immutatud märga filterpaberi riba: broomi eraldumisel värvub paber mõne minuti vältel violett-siniseks. (Guareschi.)

Ei kloor ega jood anna seda reaktsiooni.

Schiffi reaktiivi valmistamine: 0,5 g fuksiini lahustatakse 0,5 l vees ja lisandatakse väevlihapet (SO₂ küllastatud vesilahus) või NaHSO₃ ja soolhapet kuni lahuse valastumiseni.

Jood-iooni tõestamine broom-iooni juuresolekul.

a) HgCl₂ annab J-iooniga punase sademe HgJ₂, mis lahustumatu. Br-iooni puhul tekib valge sade, mis lahustub soojendamisel.

b) FeCl₃ tõrjub jodiididest välja vaba joodi, mis CS₂ või CHCl₃ või C₆H₆ värvib lillaks. Br-ioon ei anna seda reaktsiooni.

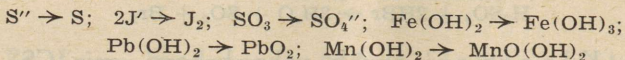
c) Lahusele lisandatakse veidi CHCl₃ ja tilgutatakse siis juurde kloorvett. On jood-ioon olemas, siis värvub CHCl₃ lillaks.

Kloorvett edasi lisandades oksüdeerub J₂ peagi joodhappeks. On see sündinud, siis kaob CHCl₃ lilla värvus, ja kui uuritavas lahuses on Br'-ioon, siis eraldub kloorvee toimel broom, mis värvib CHCl₃ pruuniks.

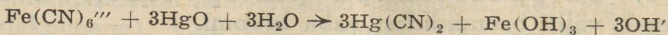
b. Ag-sade lahustuv NH_4OH .

4. $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ — ferritsüaan-ioon. $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ — punakaspruun. Lahustuvad on vees leelismetallide, leelis-
muld- ja haruldaste metallide soolad ja ka ferri-sool.

Ferritsüaan-ioon on alkaalses keskkonnas tugev oksüdeerija, ise sealjuures redutseerudes ferrotsüaan-iooniks. Tema toimel muutuvad



Elavhõbe-oksüüdiga käsitlemisel laguneb ta vee juuresolekul järgmiselt:



a) FeSO_4 annab neutraalses või nõrgalt hapus lahuses sinise värvuse või sademe — Turnbulli sinise: $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

b) CuSO_4 annab rohelise sademe — $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

c) FeCl_3 annab tumepruuni värvuse. H_2O_2 lisandamisel muutub lahus siniseks: osa ferritsüaan-ioone redutseerub ferrotsüaan-ioonideks, mis tekitavad Fe''' -iooni-dega berliini sinise.

d) Kadmiumsoolad annavad hapetes lahustumatu valkjaskollase Cd-ferritsüaniidi.

(Erinevus CNS'-ioonist.)

B.

Ag-sade valge. BaCl₂ sadet ei anna.

a. Ag-sade lahustumatu NH₄OH.

5. Fe(CN)₆^{'''} — ferrotsüaan-ioon. Lahustuvad vees leelismetallide ja leelismuldmetallide soolad, raskesti lahustuv on aga CaK₂[Fe(CN)₆] ja Ca(NH₄)₂[Fe(CN)₆].

a) FeCl₃ annab neutraalses või nõrgalt hapus lahuses sinise värvuse või sademe — berliini sinise Fe₄[Fe(CN)₆]₃ või KFe[Fe(CN)₆].

b) FeSO₄ annab valkja, ruttu sinistuva sademe.

c) CuSO₄ annab pruunisademe — Cu₂Fe(CN)₆.

d) Toorium-nitrat annab nõrgalt happelises lahuses valge lahustumatu sademe. Ferritsüaan- ja rodiaan-ioon ei anna seda.

Ferritsüaan-iooni tõestamine ferrotsüaan-iooni juuresolekul.

a) On mõlemad olemas, siis annavad nii FeSO₄ kui FeCl₃ sinise värvuse.

b) Ferritsüaan-ioon oksüdeerib valge Mn(OH)₂ mustaks — MnO(OH)₂. Katse tehakse järgmiselt: Lahj. MnSO₄-le lisandatakse mõni tilk NaOH-lahust, loksutatakse saadud sade hästi segi, valatakse pool sellest teise katseklaasi ja lisandatakse analüüsitava lahust. On olemas ferritsüaan-ioon, siis muutub Mn(OH)₂ selles katseklaasis kiiremalt mustaks MnO(OH)₂ kui esimeses katseklaasis.

Ferro- ja ferritsüaan-iooni tõestamine rodiaan-iooni juuresolekul.

Lahus hapustatakse nõrgalt äädikhappega või soolhappega ja lisandatakse tooriumnitrati-lahust: sadestub väga peeneteraline toorium-ferrotsüaniid. Sade on raskesti filtritav.

Et seda hõlbustada, lisandatakse peenestatud asbesti, filtritakse ja pestakse. Kui sadet NaOH-lahusega käsitleda, läheb lahusesse ferrotsüaan-ioon naatriumsoolana. Seda lahust soolhappega hapustades ja FeCl_3 lisandades, võime tõestada $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ -iooni olemasolu.

Toorium-ferritsüaniidi filtraadile lisandatakse CdSO_4 -lahust: sadestub Cd-ferritsüaniid.

Lisandatakse peenestatud asbesti, loksutatakse hästi, filtritakse ja pestakse. NaOH-lahuse toimel võime leostada sademest $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -iooni naatriumsoolana. Tõestamiseks hapustada nõrgalt HCl-lahusega ja lisandada FeSO_4 : tekib Turnbulli sinine.

Cd-ferritsüaniidi filtraadist võime CNS'-iooni tõestada harilikul viisil (FeCl_3 -lahusega).

b. Ag-sade lahustuv NH_4OH .

6. CNS' — rodään-ioon. Enamik rodaniide lahustub vees; lahustumatud on Ag-, Hg- ja Cu-rodaniidid. $\text{Pb}(\text{CNS})_2$ on raskesti lahustuv, kuid laguneb keetmisel hüdrolüütiliselt.

a) FeCl_3 annab rodään-iooniga veripunase värvuse $\text{Fe}(\text{CNS})_3$. Amüül-alkoholi või eetriga loksutamisel lahustub neis see ühend; selle võtte abil saab teha reaktsiooni kaunis tundlikuks.

b) Lahusele lisandades natuke $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ või CoCl_2 , loksutades amüül-alkoholiga või amüül-alkoholi ja eetri seguga, ilmub CNS'-iooni juuresolekul sinine värvus.

See reaktsioon õnnestub vaid siis, kui tarvitatakse küllaldaselt kontsentreeritud lahust.

c) Kui tahket ainet sulatada söel jootetoru abil sooda ja potasiga, siis annab sulatis märjal hõbedal musta laigu — Ag_2S .

Seda reaktsiooni näitavad ka kõik teised väävel-ühendid.

Rodaan-iooni tõestamine CN- ja halogeen-ioonide juuresolekul.

HCN kõrvaldatakse lahusest, lastes CO_2 sealt läbida. On see tehtud, lisandatakse AgNO_3 -lahust külluses. Sadestuvad AgCl , AgBr , AgJ ja AgCNS . Sadet pestakse 2—3 korda veega (dekankeerides) ja käsitletakse NH_3 -lahusega. Lahustumatuks jääb AgJ . Filtraadile lisandatakse värvuseta ammoniumsulfiidi (värskest valmistatud) ja loksutatakse tublisti: sadestub Ag_2S , kuna Cl' , Br' ja CNS' jäävad ammoniumsooladena lahusesse. Filtri-

takse. Filtraadile lisandatakse mõni tilk soodalahust ja aurutatakse peaaegu kuivaks. Nüüd hapustatakse HCl abil ja katsutakse tilga FeCl_3 -lahusega, kas CNS' on olemas (veripunane värvus).

Rodaan-iooni tõestamine ferrotsüaan- ja ferritsüaan-ioonide juuresolekul.

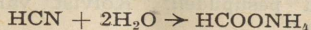
Lahusest sadestatakse CdSO_4 -lahust lisandades ferrotsüaan- ja ferritsüaan-ioonid, soojendatakse, filtritakse ning filtraadis tõestatakse rodgaan-iooni ferrikloriidiga.

7. CN' — tsüaan-ioon.

Vees lahustuvad tsüaniidid: leelismetallide, leelismuldmetallide ja $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Viimane on peaaegu dissotsieerumatu ühend; ta annab reaktsioone oma koostis-osade peale väga nõrgalt.

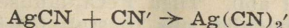
Tsüaanvesinikhape ja tema soolad on kangemaid märke!

Happena on tsüaanvesinikhape väga nõrk. Ta vesilahused on ebapüsivad. Vee toimel kulgeb reaktsioon

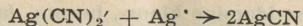


Alkali-tsüaniidide lahused reageerivad hüdrolüüsi tagajärjel alkaalselt.

AgCN on lahustuv alkali-tsüaniidide ühikulgas: tekib kompleksühend



AgNO_3 lisandamisel sadestub kogu tsüaan-ioon ka kompleksist



Seepärast: sadestamine toimugu AgNO_3 külluse juures!

a) Lahj. happed (HCl , H_2SO_4) annavad HCN — mandlilõhnaga, väga mürgise gaasi, mis muudab märjastatud bensidiin-kupriatsetaapberi siniseks.

b) Annab nõrgalt alkaalses keskkonnas FeSO_4 -lahusega ferrotsüaan-iooni, mida võib tõestada FeCl_3 abil. Katse tehakse järgmiselt: Aalüüsitav lahus tehakse alkaalseks NaOH abil, lisandatakse paar tilka FeSO_4 -lahust, soojendatakse ettevaatlikult (mitte keeta), filtritakse, hapustatakse HCl abil nõrgalt ja lisandatakse filtraadile 1—2 tilka FeCl_3 -lahust. On olemas CN'-ioon, siis ilmub sinine värvus või ka sade — berliini sinine.

c) Võetakse portselantiigli kaanele mõni tilk uuritavat lahust (võimalust mööda kontsentreeritud), lisandatakse sellele mõni tilk kollast ammooniumpolüsulfiidi, aurutatakse ettevaatlikult (nõrgalt soojendades) kuivaks ja hapustatakse vähese hulga HCl.

Ühe tilga FeCl_3 -lahuse toimel ilmub veripunane värvus (rodaani-iooni tekkimise tagajärjel).

d) Pikriinhappe toimel muutub lahus punaseks (isopurpuraadi teke).

Seda reaktsiooni segab S'' (annab ka punase värvuse pikriinhappega).

Tsüaan-iooni tõestamine halogeen-, ferrotsüaan-, ferritsüaan- ja rodaani-iooni juuresolekul.

Uuritav lahus asetatakse väikesesse Erlenmeyer'i kolbi, lisandatakse 0,5–1 g NaHCO_3 , suletakse kolb kummikorgiga, mida läbivad kaks klaastoru. Üks neist torudest on selleks, et lahusest läbi juhtida CO_2 ; teine ulatub kolvi põhjani. Teine toru on gaaside ärajuhtimiseks; see lõpeb kohe korgi all.

Kolvisse juhitakse CO_2 , mis enne aga läbib NaHCO_3 -lahusega varustatud pesupudeli. Kolvist väljuv gaas juhitakse AgNO_3 -lahusesse.

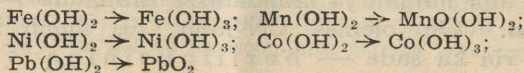
CO_2 toimel laguneb alkali-tsüaniid ja eraldub HCN; see annab AgNO_3 -lahuses valge sademe — AgCN . Sadet pestakse (dekanteerides), lisandatakse pisut ammooniumpolüsulfiidi, soojendatakse, filtritakse, aurutatakse filtraati peaaegu kuivaks ja hapustatakse HCl abil. Tilga FeCl_3 -lahuse toimel tekib veripunane ferrirodaniid, mis tõestab CN-iooni olemasolu lahuses. (CN' muutus ammooniumpolüsulfiidi toimel rodaani-iooniks.)

Tsüaan-iooni eraldamine kloor-, broom- ja jood-ioonist.

On CN-ioon olemas, siis võib teda sadestada NiSO_4 -lahusega, misjuures CN-ioon annab Ni-iooniga rohelise $\text{Ni}(\text{CN})_2$. Filtraadist võib, nagu eespool kirjeldatud, tõestada kloor-, broom- ja jood-iooni.

8. OCl' — hüpoklorit-ioon. Kõik soolad on lahustuivad vees.

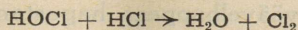
Alakloorishape on ligikaudu kümme korda nõrgem hape kui süsihape. Ta soolad lagunevad teatavasti juba süsihappe toimele. Hüpoklorit-ioon on tugev oksüdeerija mitte üksnes happelises, vaid ka alkaalises keskkonnas. Selle poolest erineb ta klorit- ja klorat-ioonist. Näiteks oksüdeerivad:



AgNO_3 toimel tekib AgCl -sade. Reaktsioon kulgeb sealjuures järgmiselt:



a) Lahj. happed (HCl , H_2SO_4) annavad vaba kloori (lõhn!).

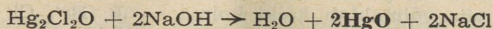


b) Valastab indigolahuse juba külmalt, ilma hapustamata.

c) Annab $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ -lahusega valge sademe, mis soojendamisel muutub pruuniks — PbO_2 .

d) Annab KJ -lahusega (ka nõrgalt alkaalses keskkonnas) vaba joodi — J_2 , mis CS_2 või CHCl_3 või C_6H_6 loksutamisel värvib lillaks.

e) Metalline Hg annab alakloorishappega pruuni aluselise soola — $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}$, mis NaOH toimel laguneb kollaseks elavhõbeoksüüdiks:



9. Cl' — kloor-ioon. Vees on lahustumatud: AgCl , CuCl , Hg_2Cl_2 , PtCl_2 , AuCl , (peale nende BiOCl , SbOCl , Hg_2OCl_2). Raskesti lahustuvad PbCl_2 , TlCl .

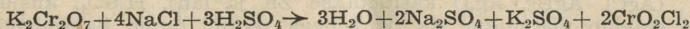
a) Konts. H_2SO_4 annab HCl — terava lõhnaga gaasi, mis NH_4OH -ga märjaks tehtud klaaspulga ümber moodustab valge pilve; AgNO_3 -lahusega märjastatud klaaspulgal annab HCl valge sademe.

Seda reaktsiooni näitavad ka Br' , J' , ehk küll suurem osa neist konts. H_2SO_4 toimel laguneb vabaks broomiks ja joodiks.

b) MnO_2 ja H_2SO_4 toimel annavad kloriidid vaba kloori, mida võib tunda lõhnast või jooditärklispaberi (KJ -lahus + tärklis) sinistumise järgi.

Jooditärklispaberile toimivad samuti: NO_2 , Br_2 , J_2 .

c) Segatakse analüüsitava ainet tahkes olekus K -dikromatiga, asetatakse katseklaasi, lisandatakse konts. H_2SO_4 ja soojendatakse (ettevaatlikult!). Kloor-iooni juuresolekul tekib kromüülkloriid, mis lendub.



Kui hoida NaOH -lahusega märjastatud klaaspulka katseklaasi ülemises osas (võimalikult kõrgemal reageeruvast se-

gust), tekib klaaspulgal kromüülkloriidi ja NaOH reageerimisel naatriumkromat (kollane), mis annab

1) difenüülkarbaziidi alkoholilise lahusega immutatud filterpaberil soolhappega hapustamisel (1 tilk lahj. HCl) lilla värvuse;

2) äädikhappelise bensidiini-lahusega immutatud filterpaberil väävelhappega hapustamisel (1 tilk lahj. H_2SO_4) sinise värvuse;

3) lahj. H_2SO_4 ja H_2O_2 toimel (katseklaasis) sinise peroksükroomhappe.

(Br⁻ ja J⁻-ioon ei anna seda reaktsiooni.)

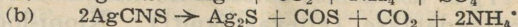
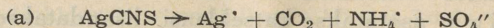
Broom- ja jood-iooni (ka NO₂') eraldamine kloor-ioonist.

Neutraliseeritud lahusele lisandatakse samasugune ruumala lahj. CH_3COOH ja siis tilgaviisi $KMnO_4$ -lahust kuni lilla värvuseni; keedetakse, lisandatakse uuesti $KMnO_4$, kuni 15—20-minutilise keetmise järel lilla värvus jääb püsima. Seejärel lisandatakse mõni tilk piiritust permanganat-iooni redutseerimiseks, filtritakse, ja filtraadis katsutakse kloor-iooni järele.

See viis võimaldab kõiki kolme — J⁻, Br⁻, Cl⁻ — üksikult ära tunda. $FeCl_3$ -lahuse abil võib eraldi tõestada J-iooni. On see olemas, siis hapustatakse, nagu eespool kirjeldatud, äädikhappega ja lisandatakse $KMnO_4$ -lahust lilla värvuseni (reaktsioon $KMnO_4$ ja jodiidide vahel toimub ka külmalt). Jäi lilla värvus püsima, siis keedetakse, kuni kõik jood on lendunud, ja tehakse reaktsioon KNO_3 abil jood-iooni peale. On seda veel olemas, lisandatakse veel mõni tilk $KMnO_4$ ja keedetakse uuesti; annab aga KNO_3 eitava resultaadi, siis tuleb teha Cl_2 -veega reaktsioon broomi peale; on see olemas, siis lisandatakse $KMnO_4$ -lahust ja keedetakse, kuni pärast 20-minutilist keetmist lilla värvus jääb püsima. Siis redutseeritakse $KMnO_4$, filtritakse ja tehakse reaktsioon kloor-iooni peale.

Rodaan-iooni kõrvaldamine halogeen-ioonidest.

Lahusest sadestatakse kõik nimetatud ioonid $AgNO_3$ -lahuse abil. Sadet käsitletakse kas (a) konts. HNO_3 auruvannil ($\frac{3}{4}$ t.) või (b) soojendatakse seda konts. HNO_3 ja H_2SO_4 seguga (1 : 1) kuni keemiseni. $AgCNS$ laguneb seejuures täielikult:



Reaktsioonisegu lahjendatakse veega ja filtritakse. Sadet ($AgCl$, $AgBr$, AgJ) käsitletakse Zn ja lahj. H_2SO_4 , kusjuures eraldub metalliline Ag, ja sellega seotud olnud halogeenid lähevad vastavate ioonidena lahusesse. Keedetakse, et välja tõrjuda lahusest H_2S (mis tekkinud Ag -sulfiidist), ja tõestatakse üksikute halogeen-ioonide olemasolu lahuses tavalisel viisil.

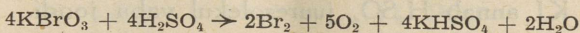
C.

Ag-sade valge. BaCl_2 annab salpeeterhappes lahustuva sademe.

10. BrO_3' — bromat-ioon. Raskesti lahustuvad Ag-, Hg-, Tl-soolad. Ka Ba- ja Pb-soola lahustuvus vees on võrdlemisi väike.

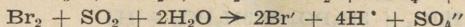
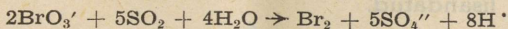
a) Kuumutamisel annavad bromatid hapnikku ja muutuvad bromiidideks.

b) Konts. H_2SO_4 toimel laguneb, andes Br_2 ja O_2 .



c) BaCl_2 annab kergesti üliküllastatud $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ -lahuse, milles sade ilmub klaaspulgaga hõõrumisel.

d) Redutseerijad, nagu SO_2 , $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$, Devarda-suland, redutseerivad bromat-iooni broom-iooniks.



e) Võrdsed hulgad (0,5 ccm) väävelhapet (ligikaudu 25%-list) ja $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -lahust (soovitav kontsentreeritud) soojendatakse kuni keemiseni ning lisandatakse siis uuritava lahust. Bromat-iooni esinemise korral läheb lahus punakaks (Mn''') ning peagi sadeneb sellest pr u n i k a t m a n g a n i s h a p e t.



Kui reaktsioonisegu klaaspulga abil filterpaberile asetada, mis immutatud bensidiini äädikhappelise lahusega, tekib sinine värvus.

Katse on sobiv tilkanalüütiliseks korraldamiseks.

f) Broomhape annab Schiffi reaktiiviga lilla värvuse.

11. JO_3' — jodat-ioon. Vees lahustuvad vaid alkali-soolad.

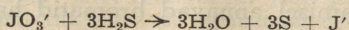
a) Jodatid lagunevad kuumutamisel, andes kas jodiidi ja hapniku (alkali-jodatid) või joodi, hapniku ja vastava metalli oksüüdi.

b) Küllastatud oblikhappe-lahuse toimel eralduv keetmisel jood.



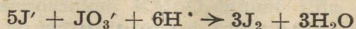
c) Pliiatsetaat annab valge sademe — $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$, mis raskesti lahustuv salpeeterhappes. Segab sulfat-ioon.

d) H_2S toimel redutseerub JO_3' joodiks, mis edasi muutub jood-iooniks.

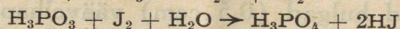
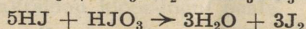
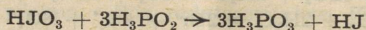


Analoogselt toimib ka SO_2 .

e) KJ annab H_2SO_4 juuresolekul vaba joodi.



f) Lahusele lisandatakse tärgliselahust ja lahj. alafosforishapet. Jodat-iooni esinemise korral tekib sinine värvus, mis peagi kaob, kui oli küllaldaselt alafosforishapet lisandatud.



II.

AgNO₃ annab sademe, mis lahustub lahj. HNO₃ toimel.

- A. AgNO₃ annab värvilise sademe.
- B. AgNO₃ annab valge sademe.

Rühma kuuluvad:

- | | | |
|----|---|--|
| A. | 1. CrO ₄ "', Cr ₂ O ₇ "' | 9. C ₂ O ₄ "' |
| | 2. PO ₄ "'' | 10. P ₂ O ₇ "''' |
| | 3. AsO ₄ "'' | 11. PO ₃ ' |
| | 4. AsO ₃ "'' | 12. BO ₂ ' |
| | 5. SiO ₃ "'' | 13. C ₄ H ₄ O ₆ "' |
| | 6. CO ₃ "' | 15. CNO' |
| B. | 7. SO ₃ "' | 14. C ₈ H ₅ O ₇ "'' |
| | 8. S ₂ O ₃ "' | (NO ₂ ', HCOO') |

A.

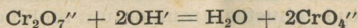
Ag-sade värviline.

- a. BaCl₂ annab sademe, mis lahustub lahj. HCl, kuid ei lahustu CH₃COOH toimel.

1. CrO₄"' — kromat-ioon ja CrO₇"' — bikromat-ioon.
BaCrO₄ — kollane, Ag₂CrO₄ — punakaspruun.

Vees lahustuvad leelismetallide, Mg, Ca, Sr, Zn, Mn, Fe^{III} ja Cu soolad; teised lahustuvad raskesti või on koguni lahustumatud.

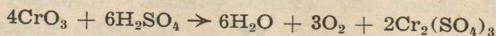
Lahustuvad kromatid moodustavad kollase lahuse, bikromatid — kollakaspunase; bikromat-ioon muutub NaOH lisandamisel kollaseks kromat-iooniks:



a) Lahj. H_2SO_4 toimel muutuvad kromatite kollased lahused punakaskollaseks.



b) Konts. H_2SO_4 toimel eraldub sageli punane, krist. CrO_3 ; kuumutamisel muutub lahus rohelisteks:



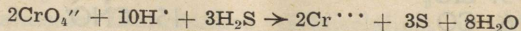
c) H_2O_2 annab väävelhappelises lahuses sinise üli-kroomhappe. Kui eetrit või amüülalkoholi lisandada ja loksutada, värvub see siniseks.

d) Hapustatud lahus annab bensidiini äädikhappelise lahusega immutatud filterpaberil sinise värvuse.

e) Hapustatud lahus annab difenüülkarba-ziidi alkoholilise lahusega immutatud filterpaberil lilla värvuse.

f) $(CH_3COO)_2Pb$ -lahus annab kollase sademe — $PbCrO_4$.

g) H_2S (ka alkohol, SO_2 jt.) redutseerivad happelises keskkonnas bikromat-iooni rohelisteks või sinakasrohelisteks kroom-iooniks (Cr^{+++})



h) Merkuuronitrat — $Hg_2(NO_3)_2$ — annab külmalt pruuni sademe — Hg_2CrO_4 —, mis soojendamisel muutub tulipunaseks.

b. $BaCl_2$ annab sademe, mis lahustub CH_3COOH toimel.

2. PO_4''' — fosfat-ioon. Ag_3PO_4 — kollane. — Lahustuvad vees ainult leelismetallide soolad, Li-sool raskesti.

a) Lahus hapustatakse HNO_3 abil ja lisandatakse seda lahust $(NH_4)_2MoO_4$ -lahusele, mida peab olema külluses; keedetakse. Fosfat-ioon annab kollase sademe — $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ aq.

Sade lahustub kergesti leeliste toimel.

Eriti tundlik on see reaktsioon strühniinsoolade juuresolekul. Kui uuritavale lahusele lisandada strühniinsulfatit, tekib ka väga lahjendatud lahustes ammoonium-molüüdaadi toimel valge

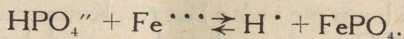
häos, mis aeglaselt sadestub. Sel viisil on antud reaktsioon sobiv fosforhappe määramiseks joogivees.

Seda reaktsiooni segavad: $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ (annab punakaspruuni sademe), J' (annab vaba joodi), Br' (annab vaba broomi) ja osalt ka Cl' (annab vaba kloori). Need sadestatakse enne HNO_3 abil hapustatud lahust hõbenitratiga.

Kui leidub AsO_4''' (mis annab Mo-lahusega analoogse sademe), siis tuleb see enne H_2S abil sadestada. Ka b) katse puhul tuleb As kõrvaldada.

b) MgCl_2 (või MgSO_4) annab NH_4Cl ja NH_4OH juuresolekul valge kristallilise sademe — $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$.

c) Ferrikloriid — FeCl_3 — annab ka äädikhappelises lahuses kollakasvalge sademe (FePO_4)



Sade lahustub mineraalhapetes. Täielikult toimub sadetumine vähese CH_3COONa lisandamisel.

Ferrikloriidi rohkus mõjub lahustavalt oma happesuse tõttu (hüdrolüüsi tagajärjel).

d) Tsinksulfat — ZnSO_4 — sadestab valge Zn-fosfati, mis lahustub kergesti äädikhappe toimel.

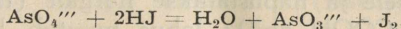
Pürofosfatite vastandina ei teki seejuures keetmisel sadet.

3. AsO_4''' — arsenaat-ioon. Ag_3AsO_4 — pruun. — Lahustuvad vees ainult leelismetallide soolad.

a) ja b) — nagu fosfat-iooni juures.

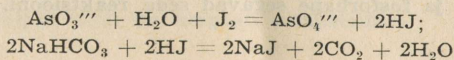
c) H_2S sadestab tublisti HCl abil hapustatud lahusest kollase As_2S_5 , mis lahustub ammonium-hüdroksüüdi, -karbonaadi ja -sulfiidi toimel.

d) Hapustatud HCl abil annab lahus KJ -lahusega vaba joodi, mis CS_2 või C_6H_6 või CHCl_3 loksutamisel lilaks värvib.



4. AsO_3''' — arseniit-ioon. Ag_3AsO_3 — kollane (sadeneb raskesti; tilk NaOH -lahust kergendab seda). — Lahustuvad vees ainult leelismetallide soolad.

a) NaHCO_3 juuresolekul valastab joodilahuse:



b) H_2S sadestab HCl abil hapustatud lahusest kollase As_2S_3 , mis lahustub ammoonium-hüdroksüüdi, -karbonaadi ja -sulfiidi toimel.

5. SiO_3^{2-} — silikaat-ioon. Ag_2SiO_3 — kollakasvalge; laguneb soojendamisel: $Ag_2SiO_3 + H_2O = Ag_2O$ (pruun) + H_2SiO_3 . — Lahustuvad vees ainult leelismetallide soolad.

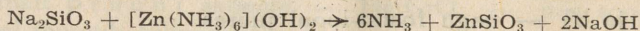
a) Happed (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH) sadestavad lahustuvatest silikaatidest vaba ränihappe (mõnikord keetmisel); samuti ka NH_4Cl -lahus. Sade on sültjas.

b) Ränihappe-skelett. Kuumutatakse Pt-traadil $Na(NH_4)HPO_4$ -soola; sel teel saadud kuuma helmega võetakse analüüsitava aine pulbrit (soovitav on ainet enne kuumutada) ja kuumutatakse. On ränihape olemas, ilmub helmes sulamatu pära — skelett.

Sageli leitakse ränihape juba kationide I rühmas, soolhappega sadestamisel, samuti ka eelkatsete juures.

c) Tsink-heksammiin-hüdroksüüd — $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$ — annab valge sademe, mis koosneb $ZnSiO_3$, $Zn(OH)_2$ ja ränihappest.

Tsinkmetasilikaat tekib vastavalt reaktsioonivõrrandile:



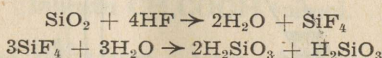
Reaktiivi — $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$ — võib valmistada mõnest lahustavast Zn-soolast ($ZnSO_4$, $ZnCl_2$), sadestades $Zn(OH)_2$ kas $NaOH$ või NH_4OH toimel, ja lahustades pestud sadet ammooniumhüdroksüüdi toimel.

d) Ammoonium-molübdäati lisandatakse uuritavale lahusele ja hapustatakse nõrgalt (tilgaviisi HCl , H_2SO_4 või CH_3COOH abil); lahus muutub kollaseks heteropolühappe — $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot aq.$ — tekkimise tõttu. Kui sellele lisandada veel värskelt valmistatud Na-stannitilahust ($NaOH +$ veidi $SnCl_2$), siis tekib molübdreenisine.

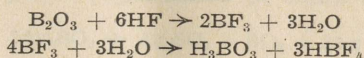
Arsen- ja fosforhape segavad seda reaktsiooni.

Kui need on olemas, siis tuleb neid sadestada ammoonium-molübdaadi toimel, filtrida, filtraadile lisandada 1% oblikhappe lahust, soojendada. Seejuures laguneb fosfor-molübdaadi kompleks, mitte aga ränihappe kompleks. Saadud filtraadis tõestame ränihapet, nagu ülal kirjeldatud.

e) Väikeses sõrmkübara suuruses pliitiiglis*) kuumutatakse nõrgal tulel segu, mis koosneb analüüsitava aine, CaF_2 ja konts. väävelhapest. (Segu valmistatakse pliitiiglis, kasutades segamiseks Pt-traati). Tiigel olgu kaetud plii-kaanega, mille keskel auk. Auk kaetakse veega märjastatud musta filterpaberiga. Kui on ränihape olemas, siis reageerib see reaktsioonil tekkiva fluorvesinikuga ning annab SiF_4 , mis märjastatud paberiga kokku puutudes laguneb ning paberile valge ränihappe laigu jätab.



Segavalt mõjub boorhape, mis samuti neil katsetingimustel lendub.



Tekkinud ühendid lahustuvad veega käsitlemisel.

6. CO_3^{2-} — karbonaat-ioon. Ag-sade enamasti kol-lakasvalge; soojendamisel laguneb: $\text{Ag}_2\text{CO}_3 = \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2$. — Lahustuvad vees leelismetallide soolad ja Mg, Ca, Sr, Fe, Mn bikarbonaadid.

Neutraliseeritud ja läbikergedetud lahused sademeid ei anna, sest CO_2 on siis kõik eraldunud.

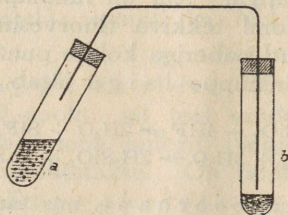
Lahj. happed annavad lõhnata gaasi — CO_2 , mis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - või $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -lahusega märjastatud klaaspulgal annab valge sademe (BaCO_3 või vastavalt CaCO_3).

Süsihappe tõestamiseks võib soovitada järgmist katsekorraldust: Võetakse kaks katseklaasi, valitakse neile sobivad korgid läbipuuritud auguga, et võimalik oleks neid omavahel klaastorukesega ühendada (joonis 3). Katseklaasi b jaoks

*) Pliitiiglit võib ise kergesti valmistada.

määratud korki tuleks äärest natuke lõigata, et anda gaasidele katseklaasist väljumise võimalust. — Katseklaasi a asetatakse uuritav aine, valatakse sellele hapet (HCl , HNO_3) peale ja ühendatakse katseklaasiga b, mis varustatud lubja- või bariitveega. Happe toimel eraldunud süsihappu gaas läheb a-katseklaasist b-katseklaasi, milles toru lõpeb reaktiivilahuse pinnalt pisut kõrgemal.

Süsihappu gaasi eraldumise korral tekib seal valge sade (CaCO_3 või BaCO_3).



Joonis 3.

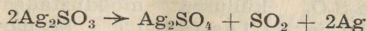
B.

Ag-sade valge.

- a. BaCl_2 annab sademe, mis lahustub lahj. HCl, kuid ei lahustu CH_3COOH toimel.

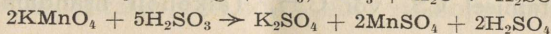
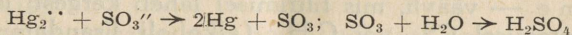
7. SO_3'' — sulfit-ioon. Vees lahustuvad kõik leelismetallide soolad ja leelismuldmetallide happelised soolad.

Ag_2SO_3 laguneb soojendamisel ja annab metallilise hõbeda (hallmust)

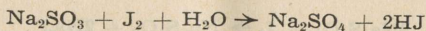


BaSO_3 lahustamisel salpeeterhappes tuleb silmas pidada, et soojendamisel võib seejuures tekkida lahustumatu BaSO_4 . See sulfit-iooni oksüdatsioon toimub kiirelt kloori või broomi toimel.

a) Lahj. happed (H_2SO_4 , HCl) annavad teravalõhnalise gaasi — SO_2 (põleva väevli lõhn!), mis $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -lahusega märjastatud paberi muudab hallikasmustaks (Hg) või valastab KMnO_4 -lahuse tilga klaaspulgal.



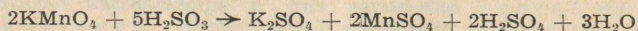
b) Joodilahus muutub värvituks, misjuures neutraalne reaktsioon läheb hapuks:



Lisandada tuleb alkoholilist joodilahust niipalju, kui palju suudab valastada uuritav lahus. Selle järel katsuda sinise lakmuspaberiga.

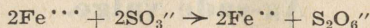
c) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ või $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sadestab neutraalsest lahustest valge PbSO_3 , mis lahustub juba külmalt lahj. HNO_3 toimel. Kui saadud happelisele lahusele KMnO_4 -lahust

lisandada, oksüdeerub väävlishape väävelhappeks ning sadestub hapetes lahustumata $PbSO_4$.



Kui $KMnO_4$ värvus jääb püsima, siis võib seda valastada mõne tilga H_2O_2 toimel.

d) $FeCl_3$ -lahuse lisandamisel tekib pruunikaspunane värvus, mis soojendamisel ja ka HCl lisandamisel kaob. Värvuse muutumine soojendamisel on tingitud reaktsioonist

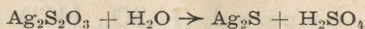


8. S_2O_3'' — tiosulfat-ioon. Peaaegu kõik soolad on vees lahustuvad. Ba-, Ag-, Pb-soolad lahustuvad raskesti.

BaS_2O_3 moodustab kergesti üliküllastatud lahuseid. Klaaspulgaga hõõrumine kiirendab sademe ilmumist. Sade lahustub võrdlemisi kergesti kuumas vees.

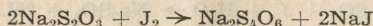
$AgNO_3$ toimel sadestades peetagu meeles, et $Ag_2S_2O_3$ lahustub $Na_2S_2O_3$ külluses, moodustades kompleksühendi $Na_4[Ag_2(S_2O_3)_3]$ ja $Na_2[Ag_2(S_2O_3)_2]$. Seepärast tekib $Ag_2S_2O_3$ vaid küllaldase $AgNO_3$ lisandamisel.

Soojendamisel laguneb $Ag_2S_2O_3$ (ka kompleksühendid) ja sade muutub mustaks (Ag_2S).

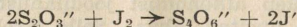


a) Lahj. happed (H_2SO_4 või HCl) annavad teravalõhnalise gaasi — SO_2 ja kollakasvalge sademe — väävli, mis filtrimisel läheb kergesti läbi filtri ja loksutamisel CS_2 või C_6H_6 (alkoholi lisandamisel) lahustub.

b) Joodilahus muutub värvusetuks, misjuures ei muutu lahuse reaktsioon (neutraalne või nõrgalt leelisene).



või

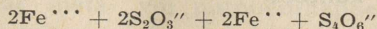


c) Tsüaankaaliumi — KCN — toimel tekib keetmisel rodaniid



Rodaan-iooni tõestamiseks hapustatakse lahus (H_2SO_4 või HCl) ja tõrjutakse keetmisega liigest tsüaankaaliumist eralduv HCN välja. On rodgaan-ioon tekkinud, siis omandab lahus veripunase värvuse, kui sellele lisandada tilk lahj. $FeCl_3$ -lahust. (Sulfit-ioon seda reaktsiooni ei anna.)

d) $FeCl_3$ toimel tekib lilla värvus, mis peagi kaob ferri-iooni redutseerumise ning tetratioonaat-iooni tekkimise tõttu.



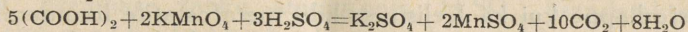
Sulfit-iooni eraldamine tiosulfat-ioonist.

1. Neutraalsele lahusele lisandatakse $Sr(NO_3)_2$ või $SrCl_2$ -lahust kuni täielise sadestumiseni: sadestub $SrSO_3$. On $S_2O_3^{''}$ olemas, siis annab filtraat lahj. HCl toimel (soojendada!) SO_2 (lõhn!) ja kollakastvalge väävli sademe. — $SrSO_3$ lahustub lahj. HCl, tekitades SO_2 . (Autenrieth ja Windaus.)

2. Nõrgalt alkaalsele lahusele lisandatakse tilk fenoolftaleiini-lahust ja juhitakse CO_2 läbi, kuni kaob lahuse roosa värvus. Nüüd võetakse 2–3 cm^3 lahust ja lisandatakse sellele 2–3 tilka fuksiini-malahhiitroheline lahust (3 osa fuksiini 0,025% vesilahust + 1 osa 0,025% malahhiitroheline vesilahust). Kaob reaktiivi värvus kohe, siis on $SO_3^{''}$ olemas; selleiooni puudumisel jääb värvus püsima. — Tiosulfat-iooni olemasolu võime kindlaks teha, lahust lahj. HCl keetes: on $S_2O_3^{''}$ olemas, siis ilmub kollakastvalge väävli sade. (Votoček.)

9. $(COO)_2^{''}$ — oksalaat-ioon (oblikhappe-ioon). Lahustuvad vees ainult leelismetallide soolad. Ba-oksalaat lahustub suure hulga äädikhappes keetmisel.

a) Väävelhappes hapustatud lahusele lisandatakse $KMnO_4$ -lahust; viimane kaotab oma värvuse, eraldades CO_2 .



b) Neutr. lahus annab $CaSO_4$ -lahusega (niisama suur r-ala) või $CaCl_2$ -lahusega soojendamisel valgesademe — kaltsiumoksalaadi, mis on lahustumatu äädikhappes.

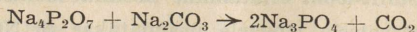
Oksalaat-iooni tõestamine sulfit- ja tiosulfat-iooni juuresolekul.

Neutraalsele lahusele lisandatakse tilgaviisi joodilahust; sulfit-ioon oksüdeerub sulfat-iooniks ($SO_4^{''}$). Et aga sel puhul tekib vaba hape, siis neutraliseeritakse see NH_4OH abil ja lisandatakse selle järel lahusele vastav r-ala $CaSO_4$ -lahust; kui ilmub sade, mis soojendamisel CH_3COOH toimel ei lahustu, siis on oksalaat-ioon olemas.

F-iooni esinemise puhul, mis CaSO_4 -lahusega ka võib anda sademe, lahustatakse saadud sade vähesel H_2SO_4 ja katsutakse KMnO_4 -lahusega; see valastub oksalaat-ioonist, eraldades CO_2 .

10. $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ — pürofosfat-ioon. Leelismetallide soolad lahustuvad vees, teised aga väga vähesel määral, eriti neljavalentsete kationide soolad. Paljud neist lahustuvad alkali-pürofosfati külluses.

Kui pürofosfateid soodaga sulatada, muutuvad need ortofosfatiteks:



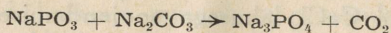
a) Magneesiumkloriid — MgCl_2 — annab valge sademe, mis lahustub äädikhappes. Kui äädikhappelist lahust pikemat aega soojendada, sadestub magneesium-pürofosfat, mis ei lahustu enam äädikhappes, küll aga naatriumpürofosfati lisandamisel.

Analoogselt magneesiumkloriidile suhtub pürofosfatitesse ka ZnSO_4 .

b) Ammoonium-molübdaat ei anna külmalt sadet, kuid lahust soojendades tekib pürofosfat-ioonist fosfat-ioon, mis reaktiivi toimetel sadestub kollase ammooniumfosformolübdaadinä.

11. PO_3^- — metafosfat-ioon. Leelismetallide soolad lahustuvad vees, samuti ka Mg-metafosfat. Kõik teised metafosforhappe soolad lahustuvad vees väga vähesel määral või on selles praktiliselt lahustumatud, kuid lahustuvad nii metafosforhappe kui ka leelismetallide metafosfatite lisandamisel.

Soodaga sulatamisel muutuvad metafosfatid ortofosfatiteks



a) Albumiin koaguleerub vaba metafosforhappe või äädikhappesega hapustatud metafosfati toimetel.

Püro- ega ortofosforhappe seda ei tee.

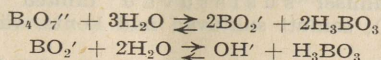
b) Magneesiumkloriid — MgCl_2 — ei anna ka NH_4OH ja NH_4Cl lisandamisel mingit sadet ei külmalt ega soojalt.

Samuti ei reageeri ammoonium-molübdaat külmalt.

c) Vasksulfaat — CuSO_4 — sadestab rohekasvalge vaskmetafosfati, mis lahustub kergesti äädikhappes. Soojendamisel muutub sade äädikhappes raskesti lahustuvaks.

b. BaCl_2 annab sademe, mis lahustub CH_3COOH toimel.

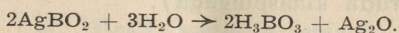
12. BO_2' — metaborat-ioon. Boorhape (H_3BO_3) soolad vastavad kas meta- või püroboorhappele (tetraborhape). Kuid ka viimane hape annab vesilahuses metaboratioone. Üldiselt tuleb boorhappe soolade vesilahuste puhul arvestada järgmisi tasakaale:



Sadestamisreaktsioonide puhul tekivad peamiselt metaboratid.

Mis puutub lahustuvusse, siis olgu tähendatud, et vees lahustuvad hästi vaid leelismetallide soolad; teised soolad lahustuvad raskesti, küll aga kergelt lahj. hapete toimel ja ka kloorammooniumi lisandamisel.

AgBO_2 laguneb soojendamisel hüdrolüüsi tõttu, misjuures tekib pruunikas Ag_2O .



$\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ -le mõjub BaCl_2 küllus lahustavalt; vähese leelise hulga juuresolekul sadestub aga $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ uuesti. Lahustava toimega on ka NH_4Cl .

a) Segatakse tahke aine konts. H_2SO_4 , lisandatakse mõni cm^3 metüülalkoholi, segatakse veel kord ja süüdatakse põlema: boorhappe metüül-estrist värvub leekroheliseks.

b) Kurkuma-paber värvub punakaspruuniks, kui seda kasta soolhappega nõrgalt hapustatud lahusesse, mis boorhapet sisaldab, ja selle järel kuivatada. Lahj. NaOH -lahusega märjastatult muutub paberi värvus hallikassiniseks kuni sinikasmustaks.

Molibdeen-, tantal-, titaan- ja tsirkoonhape reageerivad analoogselt.

13. (CHOH . COO)₂'' — tartrat-ioon (viinhappe-ioon).

Vees lahustuvad leelismetallide neutraalsed tartratid ja Na-bitartrat; väga vähe lahustuvad K- ja NH₄-bitartratid. Teised tartratid on praktiliselt lahustumatud, kuid nad lahustuvad neutraalsete leelismetallide tartratite külluses, andes kompleksühendeid.

Ag-sade läheb soojendamisel mustaks. — Kui Ag-sadet NH₂OH lahustada ja saadud lahust ettevaatlikult soojendada soojas vees (60—70°), ilmub katseklaasi hõbepeegel. Katseklaas peab hoolikalt puhastatud olema kroomhappega (konts. H₂SO₄ ja K₂Cr₂O₇).

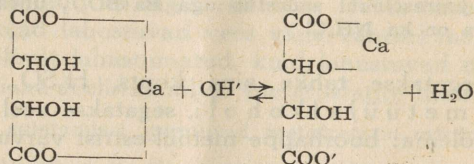
Kuumutamisel süsistuvad tahked tartratid (põleva suhkru lõhn); samuti suhtuvad nad konts. väävelhappesse.

a) Neutraliseeritud (NaOH või Na₂CO₃) lahusele lisandatakse KCl, hapustatakse CH₃COOH abil, valge sade — kaaliumbitartrat (hõõrumine klaaspulgaga kiirendab sadestumist).

(Boorhape takistab sadestumist.)

b) Kaltsiumkloriid — CaCl₂ —, kui seda lisandada küllaldaselt, annab valge räitsalise sademe, mis peagi kristalliliseks muutub. Mittekontsentreeritud lahustest tekib sade aeglaselt (hõõruda klaaspulgaga).

Sade lahustub äädikhappes (erinevus oblikhappes) ja ka karbonaadivabas 29% NaOH.



Saadud lahuse keemisel eraldub mahukas ja sültjas sade (Ca-tartrat), mis jahtumisel uuesti lahustub.

Ammooniumsoolad mõjuvad takistavalt: pikema seismise järel tekib kristalliline sade siiski. (Erinevus sidrunhappes.)

c) Lahusele lisandatakse samasugune ruumala NaOH-lahust ja mõni tilk CuSO₄-lahust, loksutatakse umbes

5—10 minutit, filtritakse. Harilikult on esimene filtraat segane; see valatakse filtrile tagasi. Kui on tartrat-ioon olemas, siis lahustub osa vaskhüdrosüüdist kompleksühendi tekkimise tõttu ning filtraat annab konts. NH_4OH toimel sinise värvuse.

Enne ammoniumhüdrosüüdi lisandamist tuleb vaadata, kas filtraat on selge.

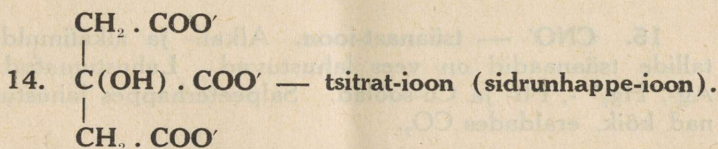
d) Ligikaudu 2 cm^3 konts. väävelhappele lisandatakse mõni tilk uuritavat lahust ning mõni tilk resorciini-lahust konts. väävelhappes. Soojendatakse nõrgalt (mitte üle 130°C). Tartrat-iooni esinemise puhul ilmub peagi lilla värvus.

Oblikhape ja sidrunhape ei sega. Segavad NO_3' , NO_2' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, Br' , J' , JO_3' , ClO_3' , OCl' , CrO_4'' . Sel korral võib reaktsiooni korraldada Ca- või Ba-sademega.

Liigest soojendamisest tuleb hoiduda, vastasel korral süsistub viinhape konts. H_2SO_4 toimel ning lahus muutub pruunikaks.

NH_4 -soolad, AsO_3''' ja mõned orgaanilised ühendid, mis oma ehituselt seisavad viinhappe lähedal, annavad sama reaktsiooni. NH_4 -soolad kõrvaldatakse NaOH abil keetes; As sadestatakse H_2S abil.

c. BaCl_2 sadet ei anna.



Leelismetallide tsitratid lahustuvad vees. Teised on raskesti või praktiliselt lahustumatud, kuid lahustuvad alkalisitratite toimel, tekitades kompleksühendeid, millest rasked metallid ei sadestu leeliste ega lahustuvate karbonaatide toimel. — Tsitratid süsistuvad kuumutamisel; samuti ka soojendamisel konts. H_2SO_4 toimel.

Ag-sade ammoniaagis lahustatuna ei anna „peeglit”, nagu seda võib saada viinhappe puhul. — Ba-sade ei ilmu neutraalsest lahusest, küll aga vähesel NaOH juuresolekul.

a) Kaltsiumkloriid — CaCl_2 — annab vähese NaOH juuresolekul räitsalise sademe (tertsiaarne Ca-tsitrat), mis lahustumatu kaaliumhüdrosüüdi-lahuses, küll aga kergeti lahustuv kloorammooniumi-lahuses. Kui keeta NH_4Cl sisaldavat lahust, siis eraldub Ca-tsitrat kristallilise sademena, mis enam kloorammooniumi toimet ei lahustu.

b) Kaltsiumhüdrosüüd — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — küluses võetuna ei anna külmalt mingit sadet. Keetmisel tekib aga valge räitsaline sade, mis jahtumisel lahustub.

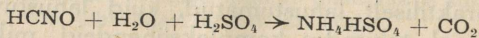
c) Stahre reaktsioon. Lahusele (1 cm^3) lisandatakse veidi lahj. H_2SO_4 , 3—5 tilka 0,5% KMnO_4 -lahust, soojendatakse lühikest aega $30\text{—}40^\circ$ temperatuuril. Kui seejuures permanganaadi lilla värvus ei kao, siis lisandatakse mõni tilk ammoniumoksalaadi-lahust ja tarbe korral vähe lahj. H_2SO_4 , kui oli tekkinud pruunikas sade. Lahus peab muutuma selgeks ning värvusetuks.

Permanganaadi toimet oksüdeerus sidrunhape atsetoon-dikarboonhappeks ($\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$), mis annab broomvee lisandamisega valge pentabroomatsetooni sademe ($\text{CHBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_3$).

Oluline on selle reaktsiooni puhul see, et KMnO_4 lisandamise järel mitte ei keedeta, sest siis muutub atsetoon-dikarboonhape atsetooniks, mis ettenähtud reaktsiooni tingimustel ei broomeeru pentabroomatsetooniks.

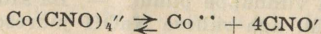
15. CNO' — tsüanaat-ioon. Alkali- ja alkalimuldmetallide tsüanaadid on vees lahustuvad. Lahustumatud on Ag-, Hg_2^{++} -, Pb- ja Cu-soolad. Salpeeterhappes lahustuvad nad kõik, eraldades CO_2 .

a) Lahj. H_2SO_4 toimet eraldub CO_2 ja lahusesse tekib ammoniumsulfat.



Samuti reageerib ka konts. H_2SO_4 .

b) Koobalt-atsetaat annab konts. lahuses sinise kompleks-iooni $[\text{Co}(\text{CNO})_4]''$. Suure veehulga toimet kaob värvus



Alkoholi või atsetooni lisandamine soodustab reaktsiooni.

c) Püridiin ja CuSO_4 annavad tsüanaadiga sinise kompleksühendi, mis kloroformi lisandamisel ning loksutamisel kloroformi kihti läheb.

Tsüanaadi tõestamine tsüaankaaliumis.

30–50 cm^3 külmas vees lahustatakse ligikaudu 3–5 g KCN ja saadud lahusest juhitakse läbi CO_2 (1–1½ tundi), et välja tõrjuda HCN. On see saavutatud, siis võetakse 1 cm^3 lahust, lisandatakse sellele 25 cm^3 absoluutset alkoholi, et sadestada tekkinud K_2CO_3 , ja filtritakse. Filtraadile lisandatakse mõni tilk äädikhapet ja siis tilk alkoholilist koobalattsetaadi-lahust. KCNO juuresolekul ilmub sinine värvus. Rodaan-ioon annab analoogsed reaktsiooni.

III.

AgNO₃ ei anna sadet.

BaCl₂ annab valge sademe.

Rühma kuuluvad:

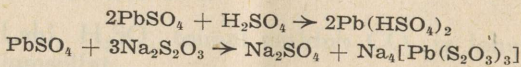
1. SO₄^{''} 2. SiF₆^{''} 3. F[']

A.

Ba-sade ei lahustu HCl ja ka HNO₃ toimel.

1. SO₄^{''} — sulfat-ioon. Lahustumatud on: Ca-, Sr-, Ba-, Pb-, Hg^I- ja mõned aluselised sulfatid (Hg, Bi, Cr, Sb). Võrdlemisi väikese lahustuvusega on ka Ag₂SO₄; sellepärast võib konts. lahuste puhul ilmuda sade AgNO₃ lisandamisel.

- a) BaSO₄ ei lahustu hapetes (HCl, HNO₃).
b) Plii-atsetaat annab valge sademe PbSO₄, mis lahustub konts. KOH ning NaOH, konts. H₂SO₄, CH₃COONH₄ ning NH₄-tartratis (ammoniaagi juuresolekul) ja Na₂S₂O₃ toimel.

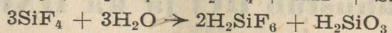
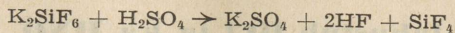


c) Tahke aine annab sooda või potasiga sulatamisel (söel, jootetoruga) Na₂S, mis märjal hõbedal annab musta või pruunikasmusta laigu — Ag₂S (heepar-reaktsioon).

Heepar-reaktsiooni annavad kõik väävlit sisaldavad ained. Kui peale sulfat-iooni on veel teisi väävel-ühendeid, siis tehakse see reaktsioon Ba-sademega. (Sadet soolhappe ja dest. veega pesta.)

2. SiF_6^{2-} — fluorsilikaat-ioon. Soolad — enamalt jaolt vees lahustuvad. Raskesti lahustuvad K-, Rb- ja Ba-sool.

a) Konts. H_2SO_4 annab (tahke ainega) terava lõhnalise gaasi (HF ja SiF_4), mis veega määrjastatud klaaspulgal annab valge amorfse sademe.



Seda katset tuleb korraldada pliitiiglis. Analüüsitav aine asetada pliitiiglisse, segada konts. väävelhappega, kasutades selleks Pt-traati. Tiigli pliikaane augu kohale asetada veega määrjastatud must filterpaber. Kui segu nõrgalt soojendada, eraldub SiF_4 , mis määrjastatud paberil tekitab valge ränihappekorra.

b) BaSiF_6 on lahustumatu hapetes, nagu BaSO_4 , kuid annab konts. H_2SO_4 -ga HF ja SiF_4 .

d) Kaaliumsoolad (KCl) annavad valge sademe — K_2SiF_6 (sültjas). Sade lahustub NH_4Cl toimel.

e) Alkalihüdroksüüd, ka alkalikarbonaat sadestab lahustuvatest fluorsilikaatidest sültja ränihaptesademe juba külmalt.

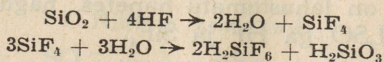
Ammoniaak toimib samuti soojendamisel.

B.

Ba-sade lahustub HCl ja ka HNO₃ toimel.

3. F⁻ — fluorioon. Lahustuvad vees leelismetallide, hõbeda-, elavhõbeda-, alumiiniumi- ja tina-(Sn-)soolad.

a) Konts. H₂SO₄ annab (tahke ainega) teravalõhnalise gaasi — HF, mis märja klaaspulgaga reageerib ja sellel annab valge sültja sademe.



Eralduv HF söövitab katseklaasi seinu ning muudab selle märgumatuks konts. väävelhappe suhtes. (Väävelhappe suhtub seejuures nõnda, nagu vesi õlise klaasi suhtes.)

Katseklaasi määrastatud musta filterpaberiga kattes, saame F-iooni esinemise korral paberile valge ränihappekorra. Puhta kvartsiliiva või klaasipuru lisandamine reaktsioonisegule tõstab reaktsiooni tundlikkust.

b) Konts. H₂SO₄ toimel eraldunud HF (ka SiF₄) muudab soolhappega hapustatud lilla Zr-lakkpaberi kollaseks*).

c) BaF₂ on lahustuv soojendamisel suures hulgas mineraalhappeis. — Õige lahjadest lahustest ei sadestu BaF₂.

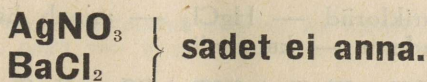
d) CaCl₂-lahus annab hapetes raskesti lahustuva valge sademe PbFCl, mis lahustub sool- ja äädikhappes.

Fluorsilikaat-iooni tõestamine fluor-iooni juuresolekul.

Lahusele lisandatakse BaCl₂; saadud sadet keedetakse soolhappesega (et lõhkuda fluorbaariumi), pestakse dest. veega ja toimitakse siis konts. H₂SO₄, nagu 3 a on tähendatud.

*) Zr-lakkpaberi valmistamiseks määrastatakse filterpaber 5% Zr-nitrati soolhappelise lahusega ning kastetakse siis 2% alisariinsulfohapu naatriumi lahusesse. Paberit pestakse dest. veega, kuni ta enam värvi ei anna. Selle järele kuivatatakse paber ja lõigatakse tükkideks.

IV.



- A. Hapustatud (H_2SO_4 - või HCl -) lahus ei valasta indigolahust.
- B. Hapustatud (H_2SO_4 - või HCl -) lahus valastab indigolahuse.

Rühma kuuluvad:

- | | |
|-----------------------------|-----------------------|
| A. 1. HCOO' | B. 4. MnO_4' |
| 2. $\text{CH}_3\text{COO}'$ | 5. ClO_3' |
| 3. ClO_4' | 6. NO_2' |
| | 7. NO_3' |

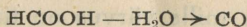
A.

Hapustatud (H_2SO_4 - või HCl -) lahus ei valasta indigolahust.

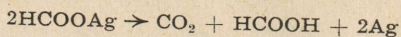
1. **HCOO' — formiaat-ioon.** Vaba sipelghape on värvusetu, terava lõhnaga, sööbiva toimega vedelik. Ta keeb 110°C ja hangub $8,3^\circ\text{C}$. Peaaegu kõik formiaadid lahustuvad vees. Võrdlemisi vähese lahustuvusega on Hg^{I} -, Ag - ja ka Pb -sool.

a) **L a h j.** H_2SO_4 vabastab formiaatidest vaba sipelghappe, mis omab terava lõhna.

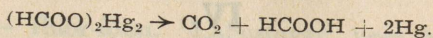
b) **K o n t s.** H_2SO_4 lagundab kõik formiaadid, andes CO , mis põleb sinaka leegiga.



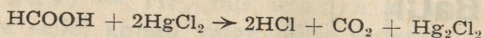
c) Hõbenitrat — AgNO_3 — annab konts. lahustest valge krist. sademe, mis soojendamisel läheb mustaks (Ag).



d) Merkuuronitrat — $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ — annab valge sademe, mis soojendamisel laguneb, eraldades Hg (must).



e) Merkuurikloriid — HgCl_2 — annab hästilahj. lahustest valge sademe — kalomeli.



Alkali-kloriidide juuresolek mõjub takistavalt sellesse reaktsioonisse.

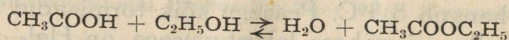
f) KMnO_4 redutseerub soodaga leelistatud keskkonnas formiaadi toimel ning annab MnO_2 -sademe. (Oblikhape neil tingimustel nõnda ei toimi.)

g) Segatakse tahke analüüsiv aine Ca-karbonaadiga ning destilleeritakse kuivalt katseklaasis. Tekib formaldehüüd, mis juhitakse dest. vette (0,5—1 cm^3). Sellest mõni tilk resortsiin-väavelhappele lisandades, saame punaka värvuse.

2. $\text{CH}_3\text{COO}'$ — atsetaat-ioon. Kõik atsetaadid on lahustuvad vees, Ag- ja Hg⁺-soolad — raskesti.

a) Lahj. ja konts. anorg. happed annavad soojendamisel vaba CH_3COOH , mis on tunda lõhnast.

b) Segatult konts. H_2SO_4 ja $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etüül-alkoholiga) annab soojendamisel äädikhapuetüüli, mis on puuvilja lõhnaga.



Ka sipelghape annab estri puuvilja lõhnaga.

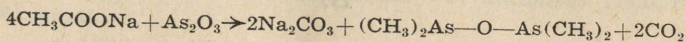
c) Hõbenitrat — AgNO_3 — annab konts. atsetaadi-lahustest valge kristallilise sademe. Lahj. lahustest sadet ei ilmu.

d) FeCl_3 -lahus annab atsetaat-iooniga punakaspruuni värvusega ühendi, mille värvus on tingitud hekso-atseeto-

triferri-kationist $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$. Soojendamisel sadestub aluseline raudatsetaat — $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Seda reaktsiooni segavad: $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, CNS' , SO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$.

e) As_2O_3 annab tahke atsetaadiga kuumutamisel äärmiselt vastiku lõhnaga kakodüüloksüüdi — $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$.



Sarnase reaktsiooni annavad ka mõned teised orgaanilised happed, nagu või- ja palderjanhape.

3. ClO_4' — perklorat-ioon. Kõik perkloratid lahustuvad vees, K-sool raskesti.

a) KCl annab — kui lahus mitte liialt pole lahjendatud — valge kristallilise sademe — KClO_4 . Alkoholi lisandamine vähendab selle soola lahustuvust.

b) Taandub keetmisel $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -ga ($\text{FeSO}_4 + \text{NaOH}$) kloriidiks; reaktsioon ei tohi alkaalne olla (neutr. H_2SO_4) (klorat-ioon ei taandu sel viisil).

c) Metüleensinise lahuse annab lillaka sademe. (Erinevus klorat-ioonist.)

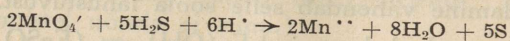
d) Söel kuumutades pahuvad perkloratid. — Sulatamisel eraldavad nad O_2 , tekitades kloriidi.

B.

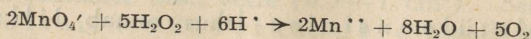
Hapustatud (H_2SO_4 - või HCl -) lahus valastab indigolahuse.

4. MnO_4' — permanganaat-ioon. Vees on kõik soolad lahustuvad. Lahuse värvus on lilla.

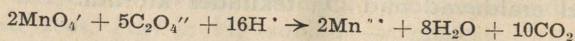
a) H_2S redutseerib happelises keskkonnas permanganaat-iooni kahevalentseks Mn -iooniks, mis kationina sadestub III rühmas.



b) H_2O_2 valastab väävelhappega hapustatud permanganaadilahuse, misjuures eraldub hapnik.



c) Oblikhape — $(COOH)_2$ — annab väävelhappega hapustatud lahuses CO_2 , kusjuures lahus valastub.

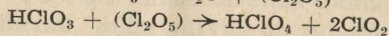
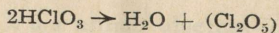


Permanganaat-iooni juuresolekul on raske tõestada teisi anioone. Kõrvaldada võib teda alkoholiga (mõni tilk), viimast nõrgalt hapustatud (HCl või H_2SO_4) lahusele lisandades ja kuni keemiseni soojendades. Permanganaat-ioon redutseerub seejuures mangano-iooniks, kuna alkohol oksüdeerub atsetaldehyüdiks ja äädikhappeks.

Ka tselluloosi (paberi) toimel redutseerub MnO_4' . Seepärast ei või permanganaadilahust filtrida läbi paberi.

5. ClO_3' — klorat-ioon. Kõik kloratid lahustuvad vees.

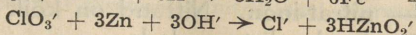
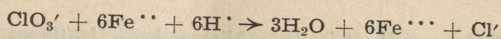
a) Konts. H_2SO_4 annab tahke ainega kollaka, kloori lõhnaga, kergesti lõhkeva gaasi — ClO_2 .



b) Soolhape annab soojendamisel vaba kloori — Cl_2 (lõhn!), mis sinistab märkestatud KJ-tärklispaberi.

c) KJ annab hapustatud lahuses vaba joodi.

d) FeSO_4 redutseerib ClO_3' nõrgalt väävelhappelises lahuses kloor-iooniks, mis AgNO_3 -lahusega annab valge sademe; nõndasamuti toimib ka Zn + lahj. H_2SO_4 , Zn -tolm neutraalses, äädikhappelises või alkaalses (NaOH) keskkonnas.



Perklorat-ioon neil tingimustel ei redutseeru.

Klorat-iooni tõestamine nitrat- ja kloor-iooni juuresolekul.

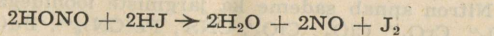
Lahusele lisandatakse Ag_2SO_4 ja filtritakse tekkinud AgCl ära. Filtraat keedetakse KOH - või NaOH -lahusega (et kõrvaldada NH_3 , kui seda peaks olema), lisandatakse veidi Devarda sulandit (Cu — 50%, Al — 45%, Zn — 5%) ja keedetakse: NO_3' redutseerub ammoniaagiks, mille tekkimist võib tunda juba lõhna järgi, ClO_3' aga redutseerub Cl' -iooniks. Filtritakse. Filtraat hapustatakse salpeeterhappega ja lisandatakse AgNO_3 : klorat-iooni redutseerimisel tekkinud kloor-ioon annab valge sademe (AgCl).

6. NO_2' — nitrit-ioon. Kõik nitritid on vees lahustuvad, AgNO_2 — raskesti.

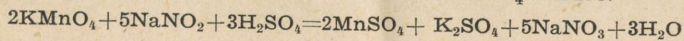
a) Lahj. happed (H_2SO_4 , HCl ja ka CH_3COOH) annavad punakaspruuni gaasi ($\text{NO} + \text{NO}_2$).

b) Võetakse konts. FeSO_4 -lahus, lisandatakse natuke lahj. H_2SO_4 ja segatakse segi. Saadud lahusele valatakse ettevaatlikult (katseklaasi seinu mööda) uuritavat lahust juurde. On NO_2' olemas, siis ilmub lahuste piirpinnal pruun ring. (Salpeeterhape annab selle reaktsiooni vaid konts. H_2SO_4 toimele.)

c) KJ-lahus annab väävelhappega hapustatud lahuses vaba joodi, mis CS_2 või CHCl_3 või C_6H_6 loksutamisel lillaks värvib.



d) Hapustatud lahus valastab KMnO_4 -lahuse.



e) Meta-fenüleendiamiini väävelhappeline lahus annab nitriti-lahuse toimet kollase või pruunika värvuse. (P. Griessi reaktsioon.)

f) Merkuurisalitsüülhape (Hydrarg. salicylic.) annab salpeetrishappega juba nõrgalt happelises lahuses (oblikhape või lahj. H_2SO_4) punaka värvuse.

Reaktiivi on otstarbekohane kasustada NaCl-lahuses lahustatuna.

7. NO_3' — nitrat-ioon. Nitratid on kõik vees lahustuvad, peale mõnede aluseliste soolade.

a) Konts. H_2SO_4 (mitte lahjendatud) annab punaka spruuni gaasi — NO_2 .

b) Lahusele lisandatakse samasugune ruumala $FeSO_4$ lahust, siis ettevaatlikult konts. H_2SO_4 , nõnda et see katseklaasi seinale mööda alla jookseb; ilmub pruun ring, mis tingitud $[Fe(NO)]SO_4$ või $[Fe(NO)_2]SO_4$ tekkimisest.

Või paremini: konts. H_2SO_4 peale valatakse ettevaatlikult $FeSO_4$ -lahust, millele analüüsitava lahus on lisandatud.

Selle reaktsiooni annab ka NO_2 -ioon.

c) brutsiin ja konts. H_2SO_4 annavad punase värvuse. Seda reaktsiooni ei sega NO_2' , kui konts. H_2SO_4 on küllaldaselt (ligikaudu 2 cm³ konts. väävelhappelise brutsiinilahuse peale 1—2 tilka uuritavat lahust).

d) difenüülamiin — $NH(C_6H_5)_2$ — ja konts. H_2SO_4 annavad, kui nende segule analüüsitava lahust ettevaatlikult peale kallata, sinise värvuse.

Kuid sama reaktsiooni annavad ka NO_2 -ioon, ClO_3 -ioon ja paljud teised oksüdeerivad ained (BrO_3' , JO_3' , CrO_4'' , MnO_4' , Fe^{+++} , peroksüüdid).

e) äädikhapu nitron annab valge või kollakasvalge sademe — salpeeterhapu nitroni — $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$.

Nitron annab sademe ka järgmiste ionidega: Br' , J' , NO_2' , Cr_2O_7'' , CrO_4'' , ClO_3' , ClO_4' , CNS' , $Fe(CN)_6'''$, $Fe(CN)_6''''$, C_2O_4'' .

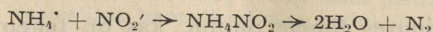
Nitrat-iooni tõestamine orgaaniliste ainete juuresolekul.

Kui uuritavas aines on orgaanilisi ühendeid, mis annavad konts. H_2SO_4 toimel pruuni värvuse, siis võib salpeeterhappe tõestamiseks kasutada merkuurisalitsüülhapet, mis konts. HCl lisandamisel annab soojendamisel salpeeterhappe juuresolekul punase värvuse.

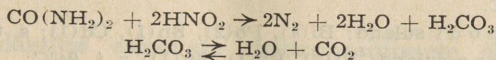
Konts. HCl toimel redutseerub osa HNO_3 salpeetrishappeks (ka nitrosüülkloriidiks), mis reageerib nimetatud viisil. Reaktsioon on tõestav, kui salpeetrishape uuritavas aines puudub. Kui see on olemas, siis tuleb ta enne kõrvaldada.

Nitrat-iooni tõestamine nitrit-iooni juuresolekul.

a) Lahusele lisandatakse samasugune r-ala küllastatud $(NH_4)_2SO_4$ -lahust ja keedetakse 15–20 minutit. Lahuse osas katsutakse KJ-lahuse abil nitrit-iooni peale. Keeta tuleb niikaua, kuni see reaktsioon annab eitava resultaadi. On kõik nitrit-ioon sel viisil kõrvaldatud, tehakse katseid nitrat-iooni tõestamiseks.

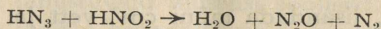


b) Lahusele lisandatakse karbamiidilahust — (6 g $CO(NH_2)_2 + 10 \text{ cm}^3 H_2O$), loksutatakse segi ja lisandatakse kõik vähehaaval 5 cm^3 lahj. väävelhappele: nitrit-ioon laguneb (annab N_2).

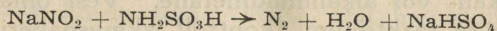


Nende mõlemate meetodite rakendamisel võib tekkida salpeetrishappet ka veidi salpeeterhapet. Parimaks viisiks HNO_3 kõrvaldamiseks loetakse järgmist Sommeri ja Pinca'si meetodit.

c) Neutraalsele või nõrgalt alkaalsele lahusele lisandatakse külluses naatriumazidi ja hapustatakse nõrgalt äädikhappega. Salpeetrishape laguneb seejuures vastavalt reaktsioonivõrrandile



d) Aminosulfohappe toimel lagunevad nitritid lämmastiku eraldumisega.



Mõningaid analüüsi erikäike.

Tavaliste metallsulandite analüüsist.

Enne metallsulandi lahustamist ja süstemaatilise analüüsi juurde asumist ei ole liigne ette võtta mõningaid eelkatseid. Eelkatseist on soovitav läbi viia järgmised:

1. Kuumutamiskatse klaastorus.

Oluline on seejuures tähele panna, kas on tegemist kergesti või raskesti sulava sulandiga.

Kergesti sulavad näiteks:

Lipowitz'i suland: Bi(15), Pb(8), Sn(4), Cd(3—4); s. t. 60—65°C.

Wood'i suland: Bi(4), Pb(2), Sn(1), Cd(1); s. t. 71°C.

Rose suland: Bi(2), Pb(1), Sn(1); s. t. 94°C.

2. Kuumutamiskatse söel jootetoru abil.

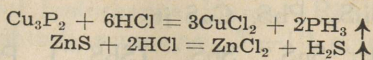
Selle katse kirjeldus on antud lk. 26. Sooda lisandamine on siin ülearune.

3. Vee toime sulandisse.

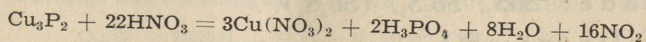
Vee toime kindlakstegemiseks asetada veidi peenestatud ainet katseklaasi, lisandada mõni cm^3 vett ja, kui ei järgne märgatavat reaktsiooni, soojendada aeglaselt keemiseni. Seejuures võib esineda vesiniku eraldumine juhul, kui suland sisaldab alkali- või alkalimuldmetalle. Vesi omandab seejuures alkaalse reaktsiooni (kontroll lakmuspaberiga).

Eelkatsed tehtud, asuda sulandi lahustamisele. Lahustajana on otstarbekohane kasutada HNO_3 . Mõningad sulandid, näit. magnaalium jt., lahustuvad küll kergemalt

HCl-s, kuid soolhape kasustamine pole soovitatav seepärast, et fosfiidid, karbiidid, silitsiidid sulfiidid ja arseniidid soolhappe toimel lagunevad nii, et vastav elektronegatiivne element vesinikühendina täielikult lendub, näit.



Salpeeterhappe toimel hapenduvad need vastavaiks happeiks, näit.



Salpeeterhappes ei lahustu plaa-tinametallid, Au, Sn, Sb, mõningad ränirikkad sulandid, mõningad happekindlad sulandid (vääristerased jt.). Konts. HNO_3 toimel „passiveeruvad” ja ei lahustu ka näiteks Cr, Mn, Fe. Passiivseks muutunud metalle tugevalt kuumutades või asetades neid happes kontakti tsingiga, „aktiveeruvad” nad jälle ja lahustuvad kergesti lahj. happes. Sn ja Sb kaotavad HNO_3 toimel oma metallise välimuse, muutudes vastavaiks happeiks (valge sade), ja sel kujul lahustuvad kergesti konts. naatriumsulfiidis või kaaliumsulfiidis. Au, plaa-tinametallide ja happekindlate sulandite lahustamiseks tuleb kasustada kuningvett, või erijuhul, kui suland ka seal ei lahustu, tuleb sellesse mõjuda Cl_2 -gaasiga kõrgele temperatuuril.

Metallsulandeis esinevate elektropositiivsete elementide tõestamisest. 1—2 g peenestatud ainet asetatakse 100 cm³ mahuga portselankaussi ja lisandatakse tõmbekapis 20—25 cm³ HNO_3 , (1 r-ala konts. HNO_3 + 1 r-ala vett). Kui tormiline reaktsioon vaibunud, aurutatakse kausi sisu väikesel tulel ja järjest segades peaaegu kuivaks (siirupi konsistent-sini). Seejuures tuleb hoiduda kausi sisu täiesti kuivaks aurutamast või üle kuumutamast, sest selle tagajärjel võib tekkida raskelt lahustuvaid aluselisi soolasid. On see siiski juhtunud, tuleb jäägile lisandada veidi konts. HNO_3 ja hoolega läbi segada. Kausis olevale jäägile lisandatakse 50 cm³ vett, soojendatakse keemiseni, filtritakse ja filtril olevat jääki pestakse 3—4 korda sooja, HNO_3 abil hapustatud veega. Kui aine peale HNO_3 -ga ümbertöötamist lahustub vees täielikult, jääb filtrimine muidugi ära.

Filtraat analüüsitakse tavalisel viisil.

Jääk võib sisaldada tina-, antimon- ja fosforhapet (erijuhtudel ka räni-, titaan- ja volfram-

hapet). Katioonidest võivad siin esineda Bi ja vähesel määral ka Pb, Cu, Fe jt. Jäägile lisandatakse NaOH-lahust kuni alkaalse reaktsioonini ja digereeritakse Na₂S-lahusega (5—10 cm³) auruvannil. Filtritakse.

Jääk: Bi₂S₃, PbS, CuS jt.

Filtraat: SnS₃^{''}, SbS₃^{'''} (SbS₄^{'''}), PO₄^{'''}.

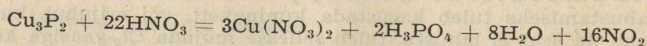
Saadud filtraat hapustatakse soolhappega ja filtritakse.

Sade: SnS₂, Sb₂S₃, (Sb₂S₅).

Filtraat: PO₄^{'''}.

Sademe ja filtraadi analüüs toimub tavaliselt.

Metallsulandeis esinevate elektronegatiivsete elementide tõestamisest. 1. Fosfori tõestamine. Fosfor moodustab paljude metallidega fosfiide. Sulandi ümbertöötamisel HNO₃-ga fosfiidid lagunevad, kusjuures üheks lagunemisproduktiks on fosforhape, näit.



Kui fosfori sisaldus sulandis ei ole väga madal, ei tee selle tõestamine raskusi.

Paljud sulandid ja metallid, näit. raua- ja terasesordid, sisaldavad fosforit ainult jälgedena (alla 0.1%). Sel puhul on karta, et fosfor jääb süstemaatilise käigu juures kätte leidmata. Fosforijälgede tõestamiseks tuleb toimida järgmiselt:

5—10 g peenestatud ainet asetatakse 200 cm³ mahuga portselankaussi, lisandatakse 50—60 cm³ HNO₃ (30%), aurutatakse väikesel tulel kuivaks ja kuiva jääki kuumutatakse tugevalt, et kõik lämmastikoksiidid lenduksid ja ränihape muutuks lahustumatuks. Läbikuumutatud jäägile lisandatakse peale jahtumist 40—50 cm³ konts. HCl, keedetakse vahet pidamata segades mõni minut tulel, lisandatakse 100 cm³ vett, keedetakse uuesti ja filtritakse.

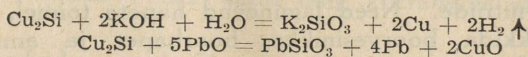
Filtraadis on metallsoolad ja fosforhape. Fosforhapet võib seal tõestada molübdaatreaktsiooni abil.

Sademes on ränihape, mida samuti saab tõestada vastavate erireaktsioonide abil (näiteks ränihappe-skeleti abil).

2. **Räni tõestamine.** Räni moodustab metallidega siltsiide, millest osa laguneb hapete toimetel, kuna teised on täiesti happekindlad.

Räni tõestamist hapete toimetel lagunevais siltsiidides on nimetatud eespool fosforhappe juures. Räni jälgede tõestamiseks tuleb lähtuda suuremast, 5—10 g, ainehulgast.

Hapkekindlate siltsiidide, näit. mitmesuguste räni- ja vasesulandite, ferrosiliko-alümiiniumi jt. puhul tuleb neid eeskätt sulatada kas hõbetiiglis KOH-ga või nikkeltiiglis PbO-ga.



Sulatised tuleb siis fosforhappe juures kirjeldatud viisil hapetega käsitleda ja ränihape eraldada.

3. Väävli tõestamine.

Metallides, eriti raua- ja terasesortides võib väävel esineda 4-1 eri kujul¹ ja nimelt:

1. Kaugelt suurem osa väävlit eraldub HCl toimetel H₂S-na (sulfiidväävel).
2. Osa väävlit eraldub hapete toimetel dimetiüülsulfiidina — (CH₃)₂S, mis on väga püsiv ka kõige energilisemate hapendajate vastu.
3. Osa väävlit ei eraldu küll HCl toimetel H₂S-na, kuid konts. HNO₃ toimetel hapendub väävelhappeks.
4. Väga väike osa väävlit ei reageeri ka konts. HNO₃ ega kuningveega, vaid hapendub ainult sulatamisel potasi ja salpeetri seguga.

Kuna kõnesolevad väävli hulgad on väikesed, tuleb lähtuda suuremast ainehulgast (2—10 g).

Väikesi väävli hulki võib määrata järgmise meetodi abil: Peenestatud aine asetatakse 100 cm³ erlenmeyer-kolbi, lisandatakse 40—50 cm³ 20% HCl ja keedetakse väikesel tulel paarkümmend minutit, kusjuures kolvi ava on kaetud konts. kadmiumatsetaadi-lahuses immutatud filterpaberiga. Keetmisel lenduva H₂S toimetel tekib filterpaberil kollane CdS laik. Kadmiumatsetaati-paberi asemel võib kasutada ka plumbitpaberit.

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 114 (1897).

4. Süsiniku, boori ja lämmastiku tõestamisest. Eriti terases ja rauas leidub vähesel määral süsinikku karbiidide või grafiidi kujul. Karbiidid annavad hapete toimel iseloomuliku lõhnaga ja põlevaid süsivesinikke (metaan, atsetüleen jt.). Mitmesugused süsiniku tõestamise ja määramise viisid põhjenevad süsiniku hapendamisel CO_2 -ks. Ligemaid andmeid tuleb otsida erikirjandusest.

Samuti ei maksa jätta tähele panemata, et metallsulandis ja metallise väljanägemisega segudes võib leiduda booriide ja nitriide. Need lagunevad hapete toimel, kusjuures võib tekkida boorvesinikke, boorhapet ja ammooniumühendeid.

E. Umbliä.

Väärismetall-sulandite analüüsist.

Arvestame Cu, Ag, Au, Ir, Pt, Pd, Rh esinemisega.

Ligikaudu 0,1 g sulandit õhukese pleki või viilmete kujul käsitletakse konts. HNO_3 soojendamisel. Kui pole enam märgata salpeeterhappe toimet, lisandatakse konts. soolhapet ja soojendatakse nõrgalt kuni reaktsiooni vaibumiseni ning aurutatakse reaktsioonisaadus ühes sademega (AgCl) ja jäägiga peaaegu kuivaks. Enne üksikute kationide tõestamisele asumist tuleb kõrvaldada salpeeterhape resp. nitratioon. Selleks aurutatakse jääki vähemalt 2 korda 1—2 cm^3 konts. HCl lisandamisega peaaegu kuivaks, lisandatakse seejärel 1—2 cm^3 konts. HCl, segatakse, soojendatakse, lahjendatakse 20 cm^3 veega ja filtritakse.

Jääk: AgCl, Ir ja lahustumatu osa sulandist.

Filtraat: AuCl_4' , PtCl_6'' , PdCl_6''' , RhCl_6'''' , Cu^{*} .

Jääk: AgCl, Ir ja lahustumatu osa sulandist.

Jäägist eemaldatakse NH_4OH toimel kõik AgCl. Filtritakse ja filtraadis tõestatakse $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^*$ tavalisel viisil.

Järelejäänud osa käsitletakse kuningveega, aurutatakse peaaegu kuivaks ning kõrvaldatakse salpeeterhape resp. nitratioon nagu eespool kirjeldatud. Lahustumatuks jääb Ir. Filtritakse. Filtraat ühendatakse eespool saadud filtraadiga.

Ir tõestamiseks põletatakse filter ühes jäägiga (Ir) portselantiigli kaanel, lisandatakse vähe tahket KNO_3 ja sulatatakse. Kui on Ir olemas, siis muutub must jääk siniseks.

Filtraat: AuCl_4' , PtCl_6'' , PdCl_6'' , RhCl_6''' .

Filtraadile lisandatakse ligikaudu 5 cm^3 eetrit ja loksutatakse. Eetri kiht eraldatakse (jaotuslehtis). Vesilahusele lisandatakse uuesti 5 cm^3 eetrit ning korratatakse ekstraheerimist.

Eeterlahus: AuCl_3 .

Vesilahus: PtCl_6'' , PdCl_6'' , RhCl_6''' , Cu^{**} .

Eeterlahus: AuCl_3 .

Au tõestamine. Lahusele lisandatakse küllastatud H_2SO_3 -lahust (vesi küllastatud SO_2 -ga) ja soojendatakse veevannil. Au^{***} redutseerub H_2SO_3 toimel ning lahus muutub alulpunaseks, siis lillaks ja lõpuks mustaks, misjuures eraldub Au. (Lahuses võib esineda tavalistest katioonidest Fe^{**} ja Sn^{**}).

Lahus: PtCl_6'' , PdCl_6'' , RhCl_6''' , Cu^{**} .

Pt tõestamine. Lahus kontsentreeritakse aurutamise teel $2-3 \text{ cm}^3$ peale. (Ettevaatust tulega! Alul eraldub vees lahustunud eeter.) Kui kõik eeter on lahusest eraldunud, siis lisandatakse mõni tilk konts. HNO_3 oksüdatsiooniks ja soojendatakse veel. Saadud lahusele lisandatakse rohkesti tahket NH_4Cl ja jahutatakse. Pt esinemise korral eraldub hele kollane sade — $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Filtritakse.

Sade: $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$.

Filtraat: PdCl_6'' , RhCl_6''' , Cu^{**} .

Filtraat: PdCl_6^{2-} , RhCl_6^{3-} , Cu^{2+} .

Pd tõestamine. Filtraat lahjendatakse kuni ligikaudu 10 cm^3 ning lisandatakse neutraalse või nõrgalt happelisele lahusele diatsetüüldioksiimi-lahust. Kui Pd on olemas, siis ilmub kollane sade. Filtritakse. Filtraadile lisandatakse 5 cm^3 kuningvett ning kontsentreeritakse aurutamise teel. Seejuures laguneb liigne diatsetüüldioksiim ja suurem osa ammoniumsooli. Nüüd lisandatakse veel kuningvett ning aurutatakse kuivaks. Kuiva jääki niisutatakse mõne tilga konts. HCl ning lahustatakse 20 cm^3 vees. Külmast lahusest sadestatakse H_2S toimel CuS . Filtritakse. (Filtraat on Rh esinemise korral punane).

Rh tõestamine. Eespool saadud filtraat soojendatakse keemiseni ja juhitakse kuuma lahusesse H_2S . Sadestub tumepruun Rh_2S_3 . Sade lahustub kuningvee toimel, andes punase värvusega lahuse (kui lahus on küllaldaselt kontsentreeritud. Iseloomustavaks Rh-sooladele on veel see, et nad annavad KNO_3 toimel kollase sademe — $\text{K}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$.

Kvalitatiivne spektraalanalüüs.

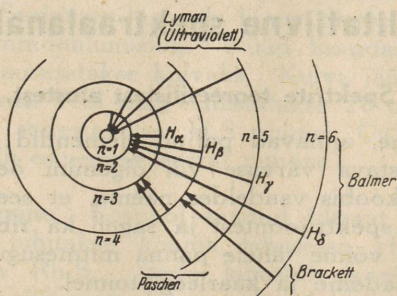
Spektrite teoreetilistest alustest.

Nagu teame, annavad paljud elemendid Bunseni leegis neid iseloomustava värvuse või õigemini öeldud kiirguse. Seda spektroskoobis vaadeldes näeme, et see kiirgus koosneb üksikuist spektrijoontest ja sageli ka ribadest. Samasugust nähtust võime tähele panna mitmesuguste ainete puhul ka elektrisädeme ja kaarleegi toimel.

Aine spektraalpildi moodustamisel etendavad osa nii aine aatomid kui ka molekulid. Aatomite spekter koosneb üksikuist spektrijoontest; säärast spektrit kutsutakse joonspektriks. Aine molekulid annavad ribaspektri. Üksikud ribad koosnevad üksteisele lähedal seisvaist joontest. Sageli samuti ka üksikud spektrijooned joonspektris.

Spektrijoonte teket võib selgitada, lähtudes aatomi ehitusest. Teatavasti koosneb aatom positiivsest tuumast ja tema ümber korrapäraselt liikuvatest elektronidest. Elektronid on teatud kaugusel aatomtuumast. Energia absorptsiooni tagajärjel suureneb elektronide energia ning saavutades teatud lisaväärtuse, elektron hüppab tuumast kaugemale. Säärast energiarikkamat aatomiolekut nimetame ergastatud olekuks. Ergastatud aatomi eluiga on aga väga lühike (10^{-8} — 10^{-10} sek.). Elektron hüppab tagasi oma endisele statsionaarsele tasemele ning annab seejuures ära energialiiha kiirgava energia kvandina e. elementaarhulgana. Need aatomi poolt emiteeritavad kiirgava energia hulgad moodustavadki spektrijooni. Spektrijoonele vastava kiirgava energia lainepikkus oleneb sellest kui suur oli elektroni hüpe. Hüppe suurus pole aga mitte meelevaldne ega juhuslik. Iga elemendi aatomtuumale vastavad vaid teatud kindlad kaugused ehk energiatasemed, kuhu elektron saab hüppata. Selgitame seda lähemalt ühe konkreetse näite varal.

Lihtsamaid aatomeid on vesinikuaatom. Temal on vaid üks elektron liikumas tuuma ümber. Joonisel 4 on n-ga tähistatud aatomi energiatasemeid. Neid on seal 5. Kui ergastatud vesinikuaatomi elektronid hüppavad esimesele energiatasemele ($n = 1$) tasemelt 2, 3 ja 4, siis saame spektrijoonte seeria, mida nimetatakse Lymani seeriaks. Selle seeria spektrijooned kuuluvad oma lainepikkuselt ultra-



Joonis 4. Vesiniku spektrijoonte teke.

violetsesse piirkonda. Elektroni hüpped teisele energiatasemele moodustavad Balmeri seeria, mis asub juba nähtavas piirkonnas. Balmeri seeria üksikud jooned on märgitud H_α , H_β , H_γ ja H_δ kaudu. Nende lainepikkused on

H_α :	656,28	m μ	(punane)
H_β :	486,13	..	(sinakasroheline)
H_γ :	434,05	..	(sinine)
H_δ :	410,17	..	(lilla).

Peale nende kahe seeria on vesinikul veel Pascheni ja Bracketti seeria, viimane ultrapunases osas. Nende üksikute seeriaste spektrijoonte lainepikkused (λ) on antud väga lihtsate valemitega.

$$\text{Lymani seeria: } \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ kus } n = 2, 3, 4, \dots$$

$$\text{Balmeri seeria: } \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ kus } n = 3, 4, 5, \dots$$

$$\text{Pascheni seeria: } \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ kus } n = 4, 5, 6, \dots$$

$$\text{Bracketti seeria: } \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right), \text{ kus } n = 5, 6, 7, \dots$$

R_H on nn. Rydbergi konstant arvulise väärtusega $109677,7 \text{ cm}^{-1}$ e. lihtsamalt $1,097 \cdot 10^5$.

Iga vesiniku spektrijoont võime seega iseloomustada kahe avaldise differentsiga

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = 1,097 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right).$$

Neid üksikuid avaldise nimetatakse spektroskoopias spektraaltermideks. Spektraaltermid on iseloomustavateks suurusteks aatomite energiatasemeile. Tähistades aatomienergia alg- ning lõppolekus vastavalt E_1 ja E_2 kaudu, ning kiirgava energia kvandi, mida aatom emiteerib, minnes energiatasemelt E_2 tasemele E_1 , $h\nu$, saame

$$E_2 - E_1 = h\nu,$$

kus h on kvantideteooria universaalne konstant (Plancki konstant) arvulise väärtusega $6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sek}$. ν — kiirgava energia frekvents (võnkesagedus), mida saadakse, lähitades valguskiirusest (c) ja lainepikkusest (λ)

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Ülaltoodut arvestades leiame

$$E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

ning seega

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_2 - E_1}{hc}.$$

Kui nüüd teiste elementide aatomite juurde minna, siis tõuseb ühes elemendi aatomnumbriga nende aatomituuma ümber liikuvate elektronide arv (vastab aatomnumbrile). Nad moodustavad aatomituuma ümber elektronkatted. Elektronkattede on teatud määral kihilise ehitusega. Üksikuid elektronkihte tähistatakse tavaliselt tähtede K, L, M, N jne. kaudu. Aatomi tuumale lähim kiht (energiatase) K võib sisaldada vaid 2 elektroni, järgmine L — 8, M — 8 jne. Kihitide arvuga võib tõusta ka keskmiste kihitide elektronide arv kaheksalt 18 (M, N, O) või koguni 32 (N). On arusaadav, et ergastatud aatomi elektronide hüpote arv tõuseb

ühes elektronide arvuga. Spektrijooni ilmub palju. Kõige selle juures muutub aga elemendi spektraalne pilt keerulisemaks veel seetõttu, et ühes ja samas energiatasemes (kihis) üksikud elektronid pisut erinevad oma energiaväärtuselt. Selle põhjuseks on, et lihtjoone asemel saame elemendi spektris joone, mis koosneb mitmest üksteisele lähedal seisvaist üksikjoonest. Nii tekivad kaksik-, kolmik- jne. jooned (multipletid).

Ülal oleme puudutanud üldjoontes spektraalanalüüsi teoreetilisi aluseid, millel baseerub nn. **emissioonspektraalanalüüs**, mis tõestab üksikuid elemente nende poolt ergastatud olekus emiteeritavate spektrijoonte kaudu. Teine osa spektraalanalüüsist, nimelt **absorptsioonspektraalanalüüs**, põhjeneb kiirgava energia absorptsioonil. Me lähtume siin pidevast spektrist ning vaatleme, missugune osa üks või teine aine sellest absorbeerib. Absorptsiooni tagajärjel kaovad pidevast spektrist mõned jooned või osad ning me näeme selle tõttu neis kohtades musti jooni või ribasid.

Viiks kaugele peatuda siin spektrite teooria üksikküsimustel. Asjast huvitatud võivad nende küsimustega põhjalikumalt tutvuda füüsikalise keemia õppe- ning käsiraamatute järgi.

A. Emissioonspektraalanalüüs.

Kvalitatiivse emissioonanalüüsi ülesandeks on määrata uuritavas aines esinevate elementide olelu. Võrreldes hari-liku keemilise analüüsiga nõuab emissioonspektraalanalüüs äärmiselt vähe ainet, on palju kiirem ja väga tundlik. Üldiselt võib aines tõestada 0,001—0,0001% metallide ja mõnede metalloidide (boor, fosfor, süsinik) puhul. Vähem tundlikud on arsen, seleen ja tellur. Halogeene, väävlit, hapnikku ja lämmastikku on võimalik määrata vaid gaasilises olekus Geissleri torudes.

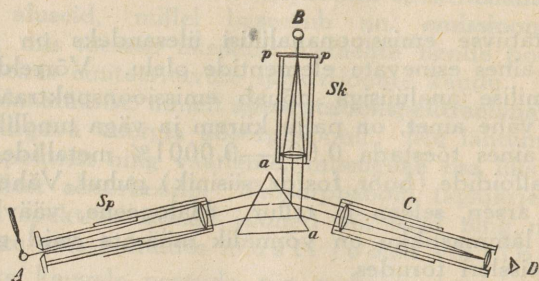
Emissioonanalüüsis arvestame eeskätt joon- ja ribaspektreid. Joonte ja ribade arv on iga elemendi puhul isesugune. Ühed sisaldavad ainult mõne üksiku joone (näit. naatrium), teised aga mitu tuhat (raud — 4500). Analüüsis kasutatakse vaid karakteristlikke ehk nn. peajooni resp. -ribasid. Suuremalt jaolt moodustavad karakteristlikud jooned nn. viimaseid jooni, s. o. jooni, mis viimastena jäävad püsima ainehulga vähenemisel uuritavas aines.

Olgugi et emissioonanalüüsi katsetehnika on võrdlemisi lihtis, esinevad seal siiski teatud raskused, eriti segudes. Analüüsitav aine peab säärane olema, et ta kuumuses lenduks. Esinevad meil segus aga väga erineva lenduvusega ained, siis teeb teatud raskusi sobiva meetodi leidmine. Teiseks raskuseks tuleb pidada asjaolu, et aurude segudes kõigil aineil pole ühtlane spektraaltundlikkus, s. t. et kõik ained ei helendu, s. o. ei kiirgu ühel ja samal temperatuuril. Lõpuks on raskusi elementide spektreid ühendite omast eraldada. Üldiselt on teada, et elemendid annavad joon- ja ühendid — ribaspektreid. Kuid elementide spektris esinevad väga tihti ka ribad. Paljude samaste juhuste jaoks puudub senini tarvilik kriteerium nende eraldamiseks üksteisest.

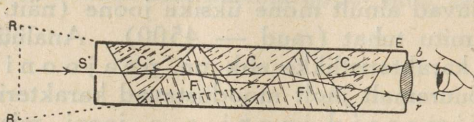
Aine tõestamine spektraalanalüüsis toimub spektraalapa-raadi abil, mis ehituselt liigestub spektroskoobiks ja spektrograafiks. Esimeses määratakse joone lai-

nepikkus silma abil vastaval astmikul, teises fotograafiliselt võrdlusspektri abil.

Enne tööle asumist tuleb aparaat korda seada. Seda toimetatakse järgmiselt: Algul seatakse pikksilma okulaaris olev niitristi teravaks. Siis juhitakse pikksilm mõne kaugeloleva asja peale ja pikksilma pikkust muutes seatakse vaadeldav asi teravaks. Seejuures tuleb tähele panna, et asja kujutis ei tohi niitristi suhtes parallaksi anda, s. o. silma kõr-



Joonis 5. Spektroskoobi skeem.

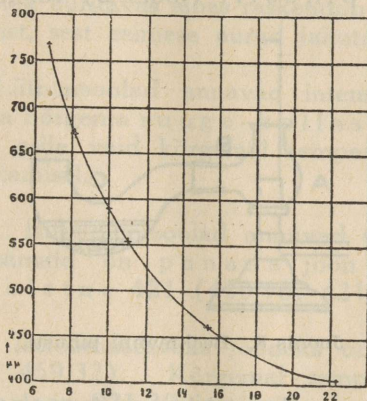


Joonis 6. Taskuspektroskoobi skeem.

vale nihutades ei tohi asja kujutis niitristi suhtes nihkuda. Nüüd asetatakse pikksilm tagasi kollimaatori ette ja seatakse selle pilu edasi-tagasi nihutamiselega teravaks. Ka pilu kujutis ei tohi anda parallaksi niitristi suhtes. Selle järele seatakse pilu kujutis paralleelseks niitristiga ja antakse talle paras laius. Ümberpöörduvalt on pilu juba kollimaatori tulipunktis, siis toimetatakse ainult pikksilma fookustamist. Pilu valgustamiseks tarvitatakse tavaliselt naatriumi leeki, mille spektris arvestatakse ühte resp. kahte joont. Joonte asendi määramiseks on aparaat varustatud kas lainepikkuse või millimeeter-astmikuga. Ühel või teisel juhul tuleb astmik fookustada. Astmiku toru asetus on aparaadis selline, et astmiku kujutis on näha ühel ajal pilu kujutisega

pikksilma okulaaris. Seejuures tuleb silmas pidada, et astmiku kujutis ei annaks parallaxsi spektriga, mille kõrvaldamiseks ei tohi okulaari enam nihutada. Ükskord korda-seatud aparaat nõuab aeg-ajalt kontrollimist, eriti siis, kui temaga töötavad mitu isikut. Seda võib toimetada näit. naatriumijoonel abil.

On aparaat varustatud lainepikkuse astmikuga, siis toimub joonte resp. ribade asendi lugemine otseteed sellel. Millimeeter-astmikuga varustatud aparaat nõuab enne tarvituselevõtmist astmiku kaliibrimist. Kaliibrimist toimetatakse näit. leelis- ja leelis-muld-metallide leekspektri abil.



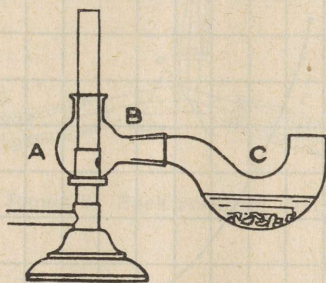
Joonis 7. Spektroskoobikõver.

Selleks määratakse ülalnimetatud metallide karakteristiklike joonte asend astmikul ja nendele leitakse tabelist vastavad lainepikkused. Näit. asetsegu kollane naatriumi kaksikjoon astmikul 4,6 jaotusel, kaaliumi lilla joon — 17,2 jne. Saadud andmed kantakse koordinaatsiooni teljestikule millimeeterpaberil. Rõhtteljele paigutatakse astmiku lugemid, püstteljele lainepikkused. Leitud täpid ühendatakse pideva joonega, nagu joonisel näha. Saadud kõver on antud spektroskoobi kõver. Iga teise spektroskoobiga tuleb sama toiming läbi teha.

Emissioonspektri saamiseks kasustame Bunseni leeki, elektrisädet (Geissleri-toru, fulguraator) ja kaarleeki (teravikud).

1. Uuritav aine Bunseni leegis.

Uuritav aine hoitakse Bunseni leegi kuumemas osas plaatinatraadi (\varnothing 0,3 mm) abil. Kuumuses muutub aine auruks ja kiirgab temale omaseid kiiri. Uurimiseks kõlbavad kõige paremini kergesti lenduvad soolad, nagu kloriidid. Esineb meil aine mõne teise soolana, siis niisutatakse teda soolhappega, kui teda uuritakse tahkel kujul (väljaarvatud lahustumatud kloriidid), või lisandatakse soola vesilahusele soolhapet. Kirjeldatud viis võimaldab aine spektrit saada ainult lühemat aega. Püsivama spektri saamiseks kasustatakse Beckmanni pihustit (joon. 8) või mõnd muud.



Joonis 8. Beckmanni pihusti.

Pihusti osasse C asetatakse uuritava aine kontsentreeritud lahus, lisandatakse vähe Zn ja hapustatakse soolhappega. Et Zn paremini happega reageeriks, lisandatakse tilk CuSO_4 -lahust. Eralduv vesinik viib enesega kaasa Bunseni leeki uuritavat ainet, mis tingib leekreaktsiooni.

Bunseni leegis uuritakse allpoolnimetatud elemente. Iga elemendi juures on antud ainult tema karakteristikud jooned, mis on elemendi tõestamisel olulise tähtsusega. Lainepikkused on antud millimikronites ($m\mu$).

Naatrium. Naatriumkloriid omab kõige tundlikuma spektraalreaktsiooni. Piisab ühest kolmemiljonendikust mg NaCl, et teda spektris tunda. Iseloomustavaks jooneks on intensiivne kollane joon 589,3. Ta vastab Fraunhoferi D-joonele. Suurema dispersiooni puhul jaguneb see joon kaheks jooneks: 589,0 ja 589,6.

Naatriumsoolad on looduses nii laialdaselt levinud, et peaaegu igas aines võime teda spektraalanalüütiliselt avastada. Seepärast tuleb naatriumijooni vaid siis arvesse võtta, kui nad küllalt intensiivsed on.

Kaalium. Kaaliumsoolad annavad punase joone **768,2** ning violetse joone **404,5**, mis madalamal temperatuuril raskesti nähtav. Ta nähtavus veidi tõuseb, kui kollimaatori pilu laiendada ja astmiku valgustust vähendada. Suurema dispersiooni puhul jagunevad need jooned kaheks, nimelt 769,9 ja 766,5 ning 404,4 ja 404,7. Rohke ammoniumkloriidi juuresolek uuritavas aines raskendab kaaliumi spektraalset tõestamist, sest esimese aurud jahutavad leeki.

Liitium. Liitiumsoolad annavad intensiivse punase joone **670,79** ja nõrgema ruuge-kollase joone 610,36. Viimane tuleb esile vaid kõrgemal temperatuuril suurema ainehulga tarvitamisel.

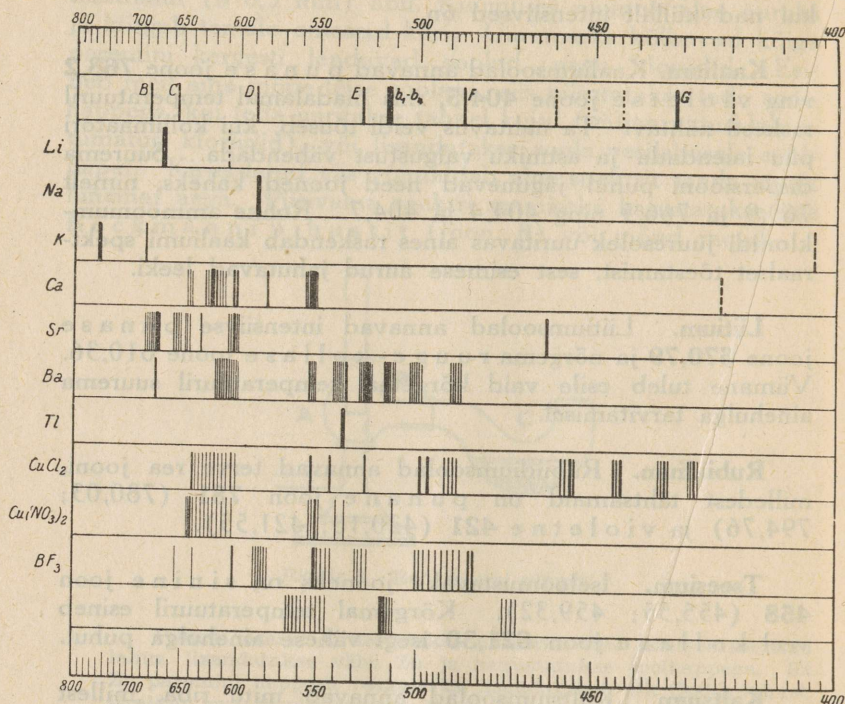
Rubiidium. Rubiidiumsoolad annavad terve rea jooni, milledest tähtsamad on punane joon **781** (780,03; 794,76) ja violetne **421** (420,18; 421,55).

Tseesium. Iseloomustavaks jooneks on sinine joon **458** (455,55; 459,32). Kõrgemal temperatuuril esineb veel kollane joon **621,30** isegi vähese ainehulga puhul.

Kaltsium. Kaltsiumsoolad annavad mitu riba, millest tähtsamad on lai ruugekollane riba (α), kus iseloomustavaks jooneks on punane joon **622,0** ning kollakasroheline riba (β), milles esineb intensiivne roheline joon **553,5**. Mõlemad ribad kuuluvad õieti kaltsiumoksüüdile. Soolhappega niisutatud kaltsiumsoolad annavad veel terve rea kloriidile kuuluvaid ribasid, mis kiirelt kaovad. Spektri violetses osas esineb veidi raskemini nähtav metallile kuuluv joon 422,67.

Strontsium. Värske, soolhappega niisutatud proov annab kiiresti kaduva spektri, milles esinevad jooned 673,0, 659,9 ja 635,1, mida raske kasustada strontsiumi tõestamiseks. Püsivamaid jooni on strontsiumi spektris oksüüdile ja me-

tallile kuuluvad jooned. Neist on spektraalanalüütiliselt tähtsad ruugekollane joon **604,5** ja sinine joon **460,7**.



Joonis 9. Mõned emissioonspektrid. Esimesel spektril on kujutatud päikese spektri Fraunhoferi jooned; viimasel — CO-ribad, mida Bunseni leegi keskosas võib tähele panna.

Baarium. Bunseni leegis saame baariumi spektraalreaktsiooni vaid niikaua, kui veel on baariumkloriidi olemas. Hiljem muutub ta oksüüdiks, mis nõuab reaktsiooniks kõrgemat temperatuuri, kui seda annab harilik leek. Spektrijoontest, mis baariumi tõestamiseks on sobivad, nimetame eeskätt rohelisi jooni **524,3** ja **513,7**.

Metallile kuuluvaid jooni on 553,5 493,4 455,4; kloriidile kuuluvad ribad 531,4 524,3 513,7; oksüüdi iseloomustavad ribad 553,6 ja 487,4.

Tallium. Talliumsoolad lenduvad leegis väga kergesti; seepärast kaob talliumi väga intensiivne roheline joon **535,05** üsna kiiresti. See joon peaaegu ühtib baariumjoo- nega (ribaga), on aga viimasest palju kitsam.

Indium. Spektris esineb kaks joont: intensiivne sinine **451,1** ja veioletne **410,2**. Viimane on nähtav vaid suu- rema ainehulga puhul. Indiumsoolad lenduvad leegis ker- gesti; seepärast on spekter ka ruttu kaduv.

Leekspektri-jooned lainepikkuse järjekorras.

Violetsed	Rohelised	Ruuged
404,4 K	493,4 Ba	604,5 Sr
404,7 K	513,7 Ba	610,3 Li
410,2 In	524,3 Ba	621,3 Cs
420,2 Rb	531,4 Ba	622,0 Ca
421,6 Rb	535,0 Tl	629,8 Rb
422,7 Ca	553,5 Ca	635,1 Sr
	553,6 Ba	
Sinised		Punased
451,1 In	Kollased	659,9 Sr
455,4 Ba	578,3 K	670,8 Li
455,5 Cs	580,2 K	673,0 Sr
459,3 Cs	583,2 K	766,5 K
460,7 Sr	589,0 Na	769,9 K
487,4 Ba	589,6 Na	780,0 Rb
		794,8 Rb

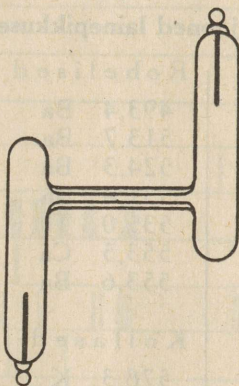
2. Uuritav aine Geissleri torus.

Geissleri toru otsad ühendatakse induktsoonipooli se- kundaarse mähise otstega ja pannakse pool tegevusse aku- mulaatori abil. Voolu läbimisel hakkab gaasiga täidetud peenike toru kiirgama. Asetades teda spektroskoobi pilu ette võime näha spektroskoobis terve rea intensiivseid jooni, mille asend, s. o. lainepikkus määratakse spektroskoobi astmikult loetud andmete põhjal spektroskoobikõveral.

Vesinik annab punase joone H_{α} **656,28** (C), sinise H_{β} **486,13** (F), helesinise H_{γ} **434,05** (G) ja vio- letse H_{δ} **410,17** (h). Sulgudes antud tähed tähistavad päikesespektri (Fraunhoferi) jooni.

Heelium annab helekollase joone **587,57**, roheline 501,56 ja sinised 471,31, **447,15**. Teistest joontest nimetame veel punaseid 728,15, 706,52, 667,81, rohelist 492,19, violetset 402,62.

Lämmastik annab joon- ja ribaspektri. Tähtsamaid jooni on ruugekollased 594,2, 593,2, kollakasrohelist 567,9, 566,6, rohelist 500,5, 500,1, sinine 478,8.



Joonis 10. Geissleri toru.

Hapnik. Hapniku tõestamine Geissleri torus on teatud raskustega seotud. Tähtsamaid jooni on: punane 715,7, roheline 494,3, sinised 470,5, 469,9, 467,6, 466,2, 464,9 ja indigosinine 441,5.

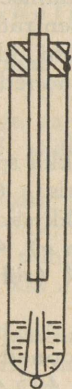
Halogenid. Kloori iseloomustavad jooned: rohelist 542,3, 507,8, sinised 481,9, 481,0 ja 479,4; broomi — ruugekollased 635,1, 615,0, roheline 533,2 ja sinised 481,7, 478,5 ning 470,5; joodi — ruugekollane 595,0, kollakasrohelist 573,9, 571,0, 562,6, rohelist 549,2, 546,5, 543,6, 540,5, 534,5, 533,8, 516,1.

3. Uuritav aine fulguraatoris.

Keemialaboratooriumis tarvitatakse kas Delachanal-Memet'i või H. W. Vogel'i fulguraatorit (joon. 11, 12). Uuemal ajal ehitatud fulguraatorid on määratud enam

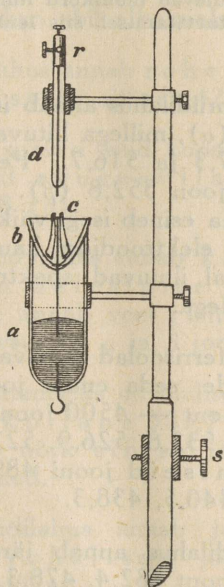
mikrohulkade jaoks ja kvantitatiivseks analüüsiks. Milline ka ei ole nende ehitus, on kõigi ülesanne muuta vees lahustunud aine auruks elektrisädeme abil.

Vogeli aparaat koosneb kahest osast, mis kinnitatakse statiivile klambrite abil. Alumine osa moodustab 3 sm. pikkuse 12 mm läbimõõduga klaastoru, mille alumises kinnisulatatud otsas asetseb platinatraat. Sellele asetatakse 16 mm pikkune (\varnothing 12 mm) klaaskübar, mille alumises otsas on samuti sissesula-



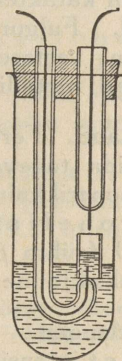
Joonis 11.

Delachanal-Mermet' fulguraator.



Joonis 12.

Vogeli fulguraator.



Joonis 13.

Lihtsam fulguraator.

tatud platinatraat. Kübara sisemuses leiduvale traadile asetatakse kapillaartoru, mis ei tohi ulatuda üle traadi otsa enam kui 0,5 mm. Alumine klaastoru täidetakse elavhõbedaga, mis võimaldab mõlema traadi vahel kontakti luua. Ülemine osa aparaadist moodustab sissesulatatud platinatraadiga peenikese toru, mida täidetakse elavhõbedaga kontakti saavutamiseks induktori positiivse poolusega. Induktori negatiivne poolus ühendatakse fulguraatori alumise osaga. Fulguraatori osad asetsevad teineteisest eemal ligikaudu 2 mm.

Ülalkirjeldatud tüüpi seadeldis võimaldab analüüsida kõikide metallide soolade vesilahuseid. Nõrgalt esinevate spektraaljoonte puhul ühendatakse induktori sekundaarse mähise lõpppoolus ühe või mitme Leydeni purgiga, mille tagajärjel sädeme intensiivsus märksa suureneb. Saadakse ilma selleta läbi, siis parem sellest loobuda, sest sellega vähendame õhuspektri intensiivsust.

Allpool-antud elementide jaoks, mis esinevad ka tavalises keemilises analüüsis, on toodud ainult karakteristikud jooned, mis on olulised elemendi tõestamisel. Kus puudub märkus Leydeni purgi tarvitamise kohta, seal analüüsitakse ilma selleta. Et sädespektri juures tulevad mõnikord ilmsiks ka õhujooned, eriti just Leydeni purgi tarvitamisel, siis leiduvad tabelis ka tähtsamad õhujooned.

Magneesium. Kloriidilahus annab intensiivse roheline joone 518,4 (α), millega liituvad nõrga dispersiooni puhul kaks joont 517,3 ja 516,7. Peale selle esineb veel nõrgem roheline joon 552,8 (β). Mg tõestamiseks on α joon karakteristiklik ja esineb isegi väikese kontsentratsiooni puhul. Fulguraatori elektrootodide kaugus ei tohi ületada 2 mm, vastasel korral ilmuvad spektrisse õhujooned, mis ühtivad metalli omadega.

Raud. Ferro- ja ferrisoolad annavad joonerikka spektri, ja mida tugevam säde, seda enam jooni spektris. (Raud on joonerikkaim element — 4500 joont.) Harilik säde annab rohelisi jooni 532,8, 526,9, 523,3 (rühm α), 495,8, 492,0 (rühm β), siniseid jooni 489,1, 487,4 (rühm ζ) ja kaksikjoone (γ) 440,5, 438,3.

Mangan. Kloriidilahus annab järgmised jooned: neli sinist intensiivset joont 482,4, 478,3, 476,6 ja 475,4 (α), ruugekollane 601,7 (β) ning roheline 534,1. Viimane esineb eriti lühikese sädeme puhul. Mn tõestamiseks on väga tähtsad α -rühma jooned. Pikema sädeme puhul väheneb joonte intensiivsus ja tekivad rohelised ribad, mis kuuluvad manganoksüüdile.

Tsink. Tsinksoolad annavad ruugekollase joone 636,2 (β), sinised 481,0 (α), 472,2 (γ) ja 468,0 (δ).

Koobalt annab joonerikka spektri, milles tähtsamaid jooni on: rohelised jooned 535,2 ja 534,3 (α -rühm), sinine 486,8 (γ), 484,0 ja 481,4, kaks viimast nõrgemad.

Nikkel. Joonerikkast spektrist rohelised jooned 547,7 (α) ja 508,1 (β) ning sinine 471,4 (γ) piisavad nikli tõestamiseks.

Alumiinium. Soolade lahused annavad spektri vaid tugeva elektrisädemega; seepärast on harilik säde raskesti tarvitav. Alumiiniumi tõestamiseks on sobivad: kollased jooned 572,3 ja 569,6 ning sinine 466,3. Spekter kuulub alumiiniumoksiidile. Alumiiniumi võib tõestada paremini absorptsioonspektri abil alkannalahuses.

Kroom. Kloriidilahus annab rohelise joone 520,6 (α) ja kolm helesinist (β rühm) 429,0, 427,5 ja 425,4.

Antimon annab spektri vaid koondatud SbCl_3 -lahusega. Tõestamiseks sobivad ruugekollane joon 600,5 (α) ja roheline 556,8 (β).

Tina. Koondatud lahus annab kollakasrohelist joone 563,2 (β) ja helesinise 452,5 (α). Leydeni purgiga saadud säde annab veel rohelisi jooni 558,9 ja 556,3, mille intensiivsus on α ja β joontest palju suurem.

Kuld. Kulla tõestamiseks on olulised ruugekollane joon 627,8 (β) ja kollane 583,7 (α). Tugevama sädeme puhul muutub nõrk sinine joon 479,3 intensiivsemaks kui α ja β jooned.

Platina. Kloriidilahus annab juba nõrga sädemega spektri, milles on rohelised jooned 547,6 (α) ja 530,1 (β) karakteristikud.

Hõbe. Annab kaks rohelist joont 546,5 (α) ja 520,9 (β). Väikese dispersiooni puhul ühtivad need jooned elavhõbeda ja vase peajoontega. Lahjendatud AgNO_3 -lahus annab elektrisädemega ainult õhuspektri. Seepärast tuleb niisutada fulguraatori positiivset poolust uuritava lahusega.

Plii (seatina). Mitte liiga lahjendatud $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -lahus annab violetse joone 405,8 (α) ja rohelise 500,5 (β) ning kollase 560,9.

Elavhõbe. HgCl_2 -lahus — isegi lahjendatud — annab rohelise joone 546,1 (α) ja helesinise 435,8 (β). Soovitav on fulguraatori positiivset elektroodi uuritava lahusega aeg-ajalt niisutada.

Vask. Harilik säde annab vase sooladega kolm rohelist joont 521,8 (α_1), 515,3 (β) ja 510,6 (α_2), millel on oluline tähtsus vase tõestamisel. Tugeva elektrisädeme puhul esinevad peale hulgaliste joonte ka intensiivsed ribad. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -lahuse tarvitamise puhul peab hapustama lahust soolhappega.

Vismut. Kloriidi- ja nitratilahused annavad kaks karakteristlikku joont: roheline 555,2 (β) ja sinine 442,5 (α).

Kadmium. Cd-soolade lahused — isegi väga lahjendatud — annavad kolm karakteristlikku joont: ruuge kollane 643,8 (γ), roheline 508,6 (α) ja sinine 480,0 (β).

4. Teravikud.

Teravikke tarvitatakse peamiselt metallurgias ja lahustumatute ainete analüüsimiseks. Hele elektrisäde lastakse tekkida kahe metallteraviku vahel. Kõrges kuumuses muutub teraviku metall auruks ja annab spektri, milles esineb ka teravike vahel oleva gaasi, s. o. õhu spekter. Kergesti sulavate metallide või soolade ja igasuguste elektrit mitte juhtivate ainete uurimiseks tarvitatakse abielektroode, mis on enamasti söest. Ühe söe otsa (alumine, positiivne elektrood) tehakse auk, millesse asetatakse uuritav aine. Et süsi sisaldab alati ka võõraineid, siis tehakse võrdluseks ka tema spekter — ilma uuritava aineta. Sädeme saamiseks tarvitatakse alalist voolu. Seda saavutatakse lihtsal teel järgmiselt: Leydeni purk laetakse induktori vooluga, kusjuures purgi väline pind on otse ühendatud induktori — poolusega ja teraviku ühe poolega. Induktori + poolus tuleb ühendada Leydeni purgi sisemise pinnaga ja teravik teise poolusega.

Sädespektri-jooned lainepikkuste järjekorras.

Violetsed	468,0 Zn	520,9 Ag
403,1 Mn	471,4 Ni	521,8 Cu
403,3 Mn	472,2 Zn	522,8 Pt
404,4 K	472,5 Bi	523,3 Fe
404,7 K	475,4 Mn	526,9 Fe
405,8 Pb	476,6 Mn	530,1 Pt
407,8 Sr	478,3 Mn	532,8 Fe
413,1 Ba	479,3 Au	534,1 Mn
419,0 õhk (O)	480,0 Cd	534,3 Co
420,2 Rb	481,0 Zn	535,2 Co
421,5 Sr	481,4 Co	546,1 Hg
421,6 Rb	482,4 Mn	546,5 Ag
422,7 Ca	484,0 Co	547,6 Pt
423,7 õhk (N)	486,8 Co	547,7 Ni
	487,4 Fe	550,6 Mo
	489,1 Fe	552,8 Mg
Sinised	492,0 Fe	553,5 Ba
425,4 Cr	Rohelised	555,2 Bi
427,5 Cr	493,4 Ba	556,3 Sn
429,0 Cr	495,8 Fe	556,8 Sb
430,2 W	496,2 Sr	557,0 Mo
430,5 Sr	497,2 Li	558,9 Sn
434,5 õhk (O)	497,9 Na	559,0 Ca
434,8 õhk (N)	498,3 Na	Kollased
435,8 Hg	500,1 õhk (N)	560,9 Pb
438,3 Fe	500,5 Pb	567,9 õhk (N)
440,5 Fe	505,5 õhk (N)	568,3 Na
441,5 õhk (O)	508,1 Ni	568,8 Na
441,7 õhk (O)	508,6 Cd	569,6 Al
444,7 õhk (N)	510,6 Cu	570,0 Cu
452,5 Sn	515,3 Cu	572,3 Al
455,4 Ba	516,7 Mg	577,0 Hg
455,5 Cs	517,3 Mg	578,2 Cu
457,2 Rb	518,3 õhk (O)	578,6 K
459,3 Cs	518,4 Mg	579,1 Hg
460,3 Li	520,5 Cr	579,9 Sn
460,7 Sr	520,6 Cr	580,2 K
463,0 õhk (N)	520,8 Cr	581,2 K
466,3 Al		

583,2 K
583,7 Au
589,0 Na
589,6 Na

Ruuged

593,7 öhk (N)
594,2 öhk (N)
600,5 Sb

601,7 Mn
603,1 Mo
608,2 Co
610,4 Li
615,4 Na
616,2 Ca
623,2 Al
624,3 Al
627,8 Au

629,8 Rb
636,2 Zn
643,8 Cd
645,0 Co

Punased

670,8 Li
766,5 K
769,9 K

B. Absorptsioonspektraanalüüs.

Ainete absorptsioonispektri saamiseks tarvitatakse enamasti lahuseid. Lahus asetatakse katseklaasiga või paralleelseintega klaasnõuga kollimaatori pilu ette, kusjuures pilule langev valgus peab läbima uuritava aine lahuse. Valguseallikaks tarvitatakse elektrilampi. Toimub aga absorptsioonispektri uurimine ultravioletses osas, siis võetakse valguseallikaks kas elavhõbeda-lamp või mõni muu ultravioletsete kiirte allikas. Sel puhul peavad olema absorptsiooninõu paralleelsed seinad kvartsist.

Absorptsioonispektri vaatlus nähtavas osas toimub kas silmaga või fotoplaadi abil, kuna ultravioletses osas ainult fotoplaadil.

Lahused uuritakse tavaliselt mitmesuguse kontsentratsiooni ja kihipaksuse juures. Uuritakse lahust kindla kihipaksuse juures, siis võetakse alul kontsentreeritud lahus, vaadeldakse tema spektrit, üles tähendades absorptsiooniribad, resp. -joonte piirid millimeeter-astmiku resp. lainepikkuse ühikuis. Siis lahjendatakse lahust järk-järgult kuni absorptsiooniribad hakkavad kaduma. Iga lahjenduse puhul märgitakse üles ribade servade asendid.

Selle asemel, et muuta lahuse kontsentratsiooni, võime muuta valgust läbiva kihi paksust, mis annab täpselt samad resultaadid (kui aine lahjendamisel keemiliselt ei muutu).

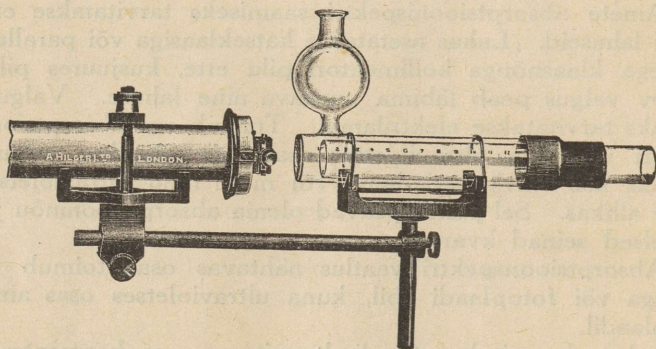
Ühel või teisel teel saadud andmed annavad meile kvalitatiivse pildi absorptsiooni käigust.

Allpool on toodud mõned näited ainete absorptsioonist.

Kaaliumpermanganaat. Tähtsamad on 6 absorptsiooniriba. Nende asendid (maksimumid) on järgmised: 637,0 (ainult kontsentreeritud lahuses nähtav), 572,7, 546,3 (peariba); 526,7, 506,6, 488,5.

Kontsentreeritud lahuses moodustavad viis viimast riba ühe laia riba, mis lahuse lahendamisel jaguneb viieks. Väga lahendatud lahuses on näha ainult peariba 546,3.

Uranüünitrat vees. Annab kuus absorptsiooniriba: 486,7, 470,5 (peariba), 454,5, 442,5, 429,0 ja 415,0. Kontsentreeritud lahuses on näha ainult kolme esimest riba, kuna teised moodustavad ühe laia riba. Lahendamisel esinevad viimased üksikult, kuid seejuures kaovad esimesed ribad.



Joonis 14. Baly toru absorptsioonspektraalanalüüsiks.

Didüümnitrat. Nagu teada, on didüüm neodüümi ja praseodüümi segu. Seepärast toome nende elementide absorptsioonijooned eraldi.

Neodüümnitrat annab 19 joont, millest tähtsamad on 729,1 [579,7, 575,9], [522,2, 520,9], 4277. Kontsentreeritud lahuses moodustavad sulgudes antud jooned ühe riba. Ribade asend oleneb vähe lahuse kontsentratsioonist ja ka anioonist.

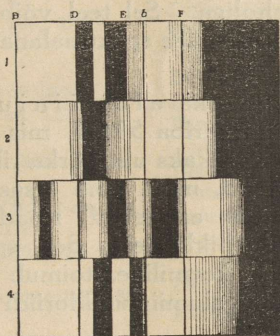
Praseodüümnitrat annab viis kitsast riba 596,8, 589,5, 481,2, 469,3 ja 444,7, millest kolmas ja viies on karakteristlikud.

Koobalklaas. Annab koobaltsoolade lahusest üsna erineva absorptsioonspektri. Mitte liiga tumedal koobalklaasil esinevad lai intensiivne absorptsiooniriba, mis ulatub pu-

nasest osast kollaseni (700,0—557,0), ja kaks nõrgemat riba 534,8, 493,4, — viimane vaevalt nähtav. Hele koobaltklaas annab aga laia riba asemel kaks riba 656,0 ja 590,0, kuna riba 534,8 on vähe nähtav ja riba 493,4 täiesti nähtamatu.

See absorptsioonspekter on koobaltklaasile iseloomulik, mis võimaldab teda ära tunda teiste klaaside hulgas.

Hemoglobiin. Oksühemoglobiini vesilahuse puhul võime tähele panna kahte iseloomustavat riba 578 ja 542. Hapniku võib oksühemoglobiinist vaakumi või $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahuse või Stokes'i-reaktiivi (viinhapu raua ammooniakaalne lahus) abil. Sel viisil saame hemoglobiini, mis annab riba 555.



Joonis 15. Hemoglobiini ja hematiini absorptsioonspektrid.
1 — oksühemoglobiin, 2 — hemoglobiin, 3 — oksühematiin,
4 — hematiin.

CO-hemoglobiin annab O-hemoglobiinile sarnaneva absorptsioonspektri, kuid see spekter ei muutu redutseerijate (ammooniumsulfiidi või Stokes'i-reaktiivi) toimel.

Hapete toimel tekib hemoglobiinist hematiin, mis erineb oma absorptsioonspektri poolest, nagu jooniselt näha.

Uuritav aine alkannalahuses.

Alkannajuured sisaldavad vees lahustumatut värvainet alkanniini, mille etüülalkoholi-lahust tarvitatakse värvitute anorgaaniliste soolade, näit. magneesiumi, alumiiniumi jne. absorptsioonspektri saamiseks. Alkanna-

lahus annab järgmised absorptsiooniribad: 523,1 (peariba), 563,8, 545,0, 487,1, 456,0. Hape ei muuda seda spektrit, küll aga ammoniaak. Viimase toimel muutub absorptsiooniribade asend. Peariba asetseb siis 634,5 ja kõrvalriba 584,5 lainepikkusel.

Kui lisandada alkannatinktuurile neutraalset magneesiumkloriidi või -nitrati vesilahust, siis muutub vedeliku värvus ja alkanniini spektrisse ilmub uus, väga nõrk riba 614,5. Kui sellele lisandada veel üks tilk ammoniaaki, siis muutub vedeliku värvus täiesti, andes uue, suurepärase absorptsioonspektri. Temas esinevad kolm riba: 606,4 (peariba), 561,4 ja 521,3.

Et peariba asendit täpselt määrata, selleks lahjendatakse tublisti vedelik alkoholiga. Sel teel võib tõestada magneesiumi isegi jälgedena, sest see spektraalanalüütiline reaktsioon on väga tundlik.

Analoogiliselt võime ka alumiiniumi määrata. Esi-
algu tekib spektris nõrk riba 596,0, mis aegamööda tugevneb. Samal ajal tekivad kaks uut nõrka riba 550,5 ja 511,0. On reaktsioon lõppenud, mida võib otsustada ribade asendi muutumatuse järgi, siis asetsevad ribad 585,7 (peariba), 542,5 ja 504,8 lainepikkustel. See spektraalanalüütiline reaktsioon, ühtlasi ka keemiline, toimub seda aeglasemalt, mida lahjem tarvitata alumiiniumkloriidi lahus.

Ainete register.

Lühendid: r-na = reaktiivina; sp = spektraalanalüütiliselt

- Aatomi ehitus 9
 energiatase 135
 ergastatud olek 135
Absorptsioonspektraalanalüüs
 138, 153
Alafosforishape r-na 102
Alakloorishape 98
Albumiin r-na 112
Alisariin S r-na 66
Alisariinsulfohape r-na 73
Alisariinsulfohapu naatrium
 r-na 73
Alkana 155, 156
Alkanniin 155, 156
Alumiinium 65, sp 149, 156
 -karbiid 28
Amfolüüt 5
Amfoteersed elektrolüüdid 5
Aamiinosulfohape r-na 127
Ammoonium 84
Ammooniumkloriid, hüdrolüüs
 14
Ammooniumpolüsulfiid r-na 59
Analüüsi erikäike 128
Analüüsi käik fosforhappe pu-
 hul 70, 71
 fosforhappe puudumisel 60
Anioon 3
Anioonide lahus 66
 rühmad 36, 67
Antimon 51, sp 149
Arsen, sadestamine 43, 44
 tõestamine 49, 50
Arsenaat 105
Atsetaat 122
Atsetoondikarboonhape 116
Aurud 19

Baarium 77, sp 144
 -karbonaatmeetod 67
Balmeri seeria 136
Baly toru 154
Beckmanni pihusti 142
Bensidiin r-na 100, 104
Bensoehape 87
Berliini sinine 32, 63, 95, 97
Berüllium 74
Boor sulandites 132
Boorakshelmes 21

Boorhape katioonide juures 56,
 kõrvaldamine 58
Borat 113
Bracketi seeria 136
Broom 93, sp 146
 eraldamine Cl-st 100; joodi
 kõrval 93
Brutsiin r-na 126
Cassiuse purpur 52
Delachanal-Mermet' fulguraa-
 tor 146
Devarda suland 101, 125
Didüümnitrat sp 154
Difenüülamiin r-na 126
Difenüülkarbaziid r-na 46, 48,
 65, 100, 104
Difenüülkarbazoon r-na 66
Dikromat 103
Dimetüülamiinobensilideenroda-
 niin r-na 39
Dimetüülglüoksiim r-na 16, 61
Dimetüülparafenüleendiamiin-
 sulfat r-na 91
Dissotsiatsiooni-konstant 5
 -suurus 4
Ditizoon r-na 66
Eelkatsed tahke ainega 19
 vedelikuga 17
Eetri vabastamine etüülperok-
 süüdist 18
Elavhõbe 39, 40, 46, sp 150
Elektroafiinsus 9
Elektroanalüüs 1
Elektrolüüt 3
 toime raskesti lahustuvate
 ainete lahustuvusse 5
Elektrolüütiline dissotsiatsioon 3
Elektronid 9
Elektronkate 137
Elektrostaatilised tungid 5
Emissioonspektraalanalüüs 138
Emissioonspektrid 144
Ergastatud aatom 135
Ergastatud aatomi eluiga 135
Etüülperoksüüd 18
Ferritsüaan 94
 ferrotsüaani kõrval 95
 rodaani kõrval 95

- Ferro ja ferri kõrvuti 63
 Ferrosilikoalumiinium 131
 Ferrostüaan 95
 rodaani kõrval 95
 ferritsüaani kõrval 95
 Fluor 120
 Fluorsilikaat 119
 Formiaat 121
 Fosfat 104
 Fosfiid 28, 129, 130
 Fosfor sulandites 130
 Fosforhape 57
 eraldamine 70, 71
 Fosforsool 21
 Frekvents, kiirgava energia 137
 Fuksiin r-na 91
 Fulguraator 146
 Delachanal-Mermet' 146
 Vogeli 146
 Gaas-analüüs 2
 Geissleri toru 145, 146
 Grafiit 132
 Griessi reaktsioon 126
 Guareschi reaktsioon 93
 Halogeenid sp 146
 Hapendajad 10
 Hapendumine 10
 Hapnik sp 146
 Happe dissotsiatsioon 3, 4, 5
 Happe halogeniid 31
 Heelium sp 146
 Heepar-reaktsioon 26, 118
 Heksa-atseeto-triferri-ioon 122, 123
 Hematiin sp 155
 Hemoglobiin sp 155
 Hõbe 39, 40, sp 149
 Hõbediamiinkloriid 39
 Hüdroksoonium-ioon 3
 Hüdroksükinoliin r-na 82, 85
 Hüdroksüül-ioon 3
 Hüdrolüüs 14
 Hüpoklorit 98
 Indigolahuse valastajad 121, 124
 Indium sp 145
 Iooni aktiivsus 8
 elektrilaeng 3, 9
 Iriidium 133
 Jood 92, sp 146
 broomi kõrval 93
 eraldamine kloorist 100
 Jodat 102
 Joodilahuse vabastajad 88
 Joodtärklispaber 99
 Joonspekter 135
 Jootetoru 26
 Järjestusarv 9
 Kaal-analüüs 1
 Kaalium 83, sp 143
 Kaaliumpermanganaadi valastajad 88
 Kaaliumpermanganaat sp 153
 Kaaliumtsüaniidi hüdrolüüs 14
 Kadmiium 48, sp 150
 -atsetaatpaber 131
 Kakodüülöksüüd 123
 Kaltsium 78, sp 143
 Kaneelhape 37
 Karakteristlikud jooned 139
 Karbamiid 127
 Karbiid 129, 132
 Karbonaat 107
 Katioon 3
 Katioonide anal. rühmad 35
 Kiirgava energia frekvents 173
 võnkesagedus 137
 Kinalisariin r-na 74, 81
 Kirmed söel 27
 Kloor 99, sp 146
 Br' ja J' kõrval 100
 Kompleksioon 15; stabiilsus 15
 Komplekstiosulfatid 37
 Komplektsüaniid 31, 32
 lõhkumine 32
 Koobalt 62, sp 148
 Koobalklaas sp 154
 Koordinatiivne kõrvalvalents 16
 Koordinaatsioonarv 16
 Kromat 103, 104
 Kromüülkloriid 99
 Kroom 64, 65, sp 149
 -ülhape 18, 104
 Kuld 52, 133, sp 149
 Kuldpurpur 52
 Kurkumapaber 113
 Kuumutamiskatse 22, 26
 Kõrvalvalents, koordinatiivne 16
 Lahustuvuskorruptis 8
 Lainepikkuse astmik 140
 Leegi värvimisekatse 19
 Leekspektri-jooned 145
 Leelised ja leeliskarbonaadid
 kõrvuti 17

- Liitium 85, sp 143
 Loistamine 30, 31
 Lämmastik 132, sp 146
 Lymani spekter 136
 Magneesium 81, sp 148, 156
 eraldamine K-st ja Na-st 82
 Mangan 63, sp 148
 eraldamine rauast 64
 Marsh'i katse 50
 Massitoime seadus 5
 Merkuuri-amiinkloriid 40
 Merkuurisalitsüülhape r-na 126
 Merkuuronitrat r-na 104
 Metaborat 113
 -fosfat 112
 -tinahape 70
 Metallsulandid 128, 132
 Metüleensinine r-na 123
 Metüleensinise teke 91
 Millimeeterastmik 140
 Molübdeen 53
 -sinine 106
 Moriin r-na 66
 Multipletid 138
 Mõõtanaliüs 2
 Naatrium 83, sp 142
 -aziid 127
 Neodüümnitrat sp 154
 Nessleri reaktiiv 84
 Nikkel 61, sp 149
 Nitrat 126
 kõrvaldamine kationide
 juures 43
 Nitrit 125
 kõrvaldamine 127
 Nitron r-na 126
 Nitroprussiidnaatrium r-na 91
 Nitroso- β -naftool r-na 62
 Oblikhape 58
 Oksalaat 58, 111
 F' kõrval 112
 SO₃' ja S₂O₃' kõrval 111
 Oksüdatsioon 10, 11, 12 H₂O₂
 toimel 11, HNO₃ toimel 11
 PbO₂ toimel 12
 Oksüdeerijad 18
 Oksühemaglobiin sp 155
 Orgaaniliste ainete kõrvalda-
 mine 22, 33, 34, 57, 58
 Pallaadium 133
 Pascheni seeria 136
 Paukkuld 52
 Peavalents 16
 Pentabroomatsetoon 116
 Perklorat 123
 Permanganaat 124
 kõrvaldamine 124
 tselluloosi toime 124
 Perkroomhape, peroksükroom-
 hape 18, 64, 65, 104
 Pikriinhape r-na 98
 Plaatina 52, 133, sp 149
 Plaatina-purpur 52
 Plancki konstant 137
 Plii 38, 40, 47, sp 149
 -dioksüid 10, 63
 Plumbitraber 62
 Praseodüümnitrat 154
 Pruun ring 50, 125, 126
 Püridiin r-na 117
 Püroantimonhappu kaalium r-na
 63
 Pürofosfat 112
Raud 63, sp 148
 Reduktsioon 10, 12
 alkoholi toimel 13
 HJ toimel 13
 H₂S toimel 12
 sõe toimel 14
 Redutseerijad 12
 Resortsiiinvävelhape r-na 115,
 122
 Ribaspekter 135
 Rinmanni roheline 66
 Rodaan 96
 CN', Cl', Br' ja J' kõrval 96
 Fe(CN)₆' ja Fe(CN)₆'''
 kõrval 97
 kõrvaldamine halogeen-
 ioonidest 100
 Roodium 134
 Rubiidium 65, sp 143
 Räni sulandites 131
 Ränihape 106
 kõrvaldamine 38, 56
 skelett 21, 106
 Rydbergi konstant 137
 Salitsüüldoksiim r-na 48
 Salitsüülhape 37
 Schiffi reaktiiv 93, 102
 Seatina vt. plii
 Seleen 53

- Selenaat 54
 Seleniit 53
 Sidrunhape 115
 Silikaat 106
 Silikofluoriid 119
 F' kõrval 120
 Silitsiid 131
 Sipelghape 121
 Sisekompleksühend 16
 Spektraalanalüüs 1, 135—156
 Spektraalterm 137
 Spektri peajooned 139
 viimased jooned 139
 Spektrograaf 139
 Spektroskoobikõver 141
 Spektroskoop 139, 140
 Stahre reaktsioon 116
 Stannokloriid taandajana 9, 12
 Stokes'i reaktiiv 155
 Strontsium 78, sp 143
 Strühniinsulfat r-na 104
 Sublimaat kuumutamisel 23
 Sulandid 128, 132
 Sulfat 118
 Sulfiid 90
 eraldamine SO_3'' -st ja
 $\text{S}_2\text{O}_3''$ -st 92
 Sulfit 109
 eraldamine $\text{S}_2\text{O}_3''$ -st 111
 Sädespektri-jooned 151
 Süsihape 107
 dissotsiatsiooni-konstandid 5
 Süsinik sulandites 132
 tõestamine org. aineis 22
 Tahked ained 19
 Tallium 41, sp 145
 Tantalhappe reaktsioon kur-
 kumapaberiga 113
 Tartrat 114
 Tasakaal elektrolüüdlahuses 5
 Tasakaalukonstant 5
 Tellur 54
 Telluraat 54
 Tellurhape 54
 Telluriit 53
 Tellurishape 53
 Teravikud 150
 Tetraboorthape 113
 Thénard'i sinine 65
 Tina 50, 51, sp 149
 Tiosulfat 110
 S'' ja SO_3'' kõrval 92
 Titaan 72
 Titaansulfat r-na 19
 Tooriumnitrat r-na 95
 Tseesium 85, sp 143
 Tsink 66, sp 148
 -heksammiinhüdrosüüd r-na
 106
 -uranüülatsetaat r-na 84
 Tsrirkoonium 73
 Tsrirkooniumhappe reaktsioon
 kurkuma-paberiga 113
 Tsrirkooniumlakk-paber 120
 Tsitrat 115
 Tsüanaat 116
 Tsüaan 97
 eraldamine Cl'-, Br'- ja J'-st
 98
 halogeen-, feeritsüaan-, fer-
 rotsüaan- ja rodaan-iooni
 juuresolekul 98
 Tsüaankaaliumi hüdrolüüs 14
 Tuhastamine 34
 Tugev elektrolüüt 5
 Turnbulli sinine 63, 96
 Uraan 73, sp 154
 Uranüülnitratilahuse absorptsio-
 on-spekter 154
 Valentselektron 9
 Vanaadium 80
 Vask 48, sp 150
 Vesi, dissotsiatsioon 14
 Vesinik sp 145
 org. aineis 22
 Vesinik-ion 3
 -ülihapend 18
 Vesniku spekter 136
 Viinhape 114
 Vismut 47, sp 150
 Vogeli fulguraator 146
 Volfram 80
 Volumeetria 2
 Vónkesagedus 137
 Väävel sulandites 131
 Väävelhape 118
 Väävelvesinik 90
 sadestamine temaga 43
 Väävlisahape 109
 Äädikhape 122
 Äädikhapu etüül 122
 Ülikroomhape 18, 64, 104

