

EESTI PÖLLUMAJANDUSE AKADEEMIA
KAUGÕPPETEADUSKOND

V. TALI

**KVALITATIIVSE
POOLMIKROANALÜÜSI
PRAKTIKUM**

TARTU 1959

ARKH A - 2705
EESTI PÖLLUMAJANDUSE AKADEEMIA
KAUGÖPPETEADUSKOND

V. TALI

KVALITATIIVSE
POOLMIKROANALÜÜSI
PRAKTIKUM

TARTU 1959

Eessõna

Kvalitatiivse analüüsi laboratoorsete tööde ülesandeks põllumajanduslikus kõrgemas õppeasutuses on täiendada ja süvendada anorgaanilise keemia õppimisel omandatud teoreetilisi teadmisi, ühtlasi tutvustades üliõpilastele analüüsi põhimeetodeid ja tehnikat.

Autor ei ole pidanud vajalikuks käsitleda käesolevas lühikeses praktikumikäsiraamatus analüüsi teooria üldküsimusi, nagu näiteks elektrolüütiline dissotsiatsioon, sadenemine ja sademete lahustumine, reaktsioonide tasakaal jne., mis leiavad käsitlemist kursuse anorgaanilise keemia osas.

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

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

I. SISSEJUHATUS

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

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

Anorgaaniliste ühendite kvalitatiivne analüüs tugineb teoreetilistele alustele, mida omandatakse esimesel õppesemestril anorgaanilise keemia loengutel ja laboratoorsetel töödel. Reaktsioone kombineeritakse järgnevuses, mis võimaldab teostada süstemaatilist analüüsi ja tõestada uuritava segu koostisosi. Seejuures üliõpilane kordab varemõpitud, õpib tundma uusi reaktsioone ja süvendab oma teadmisi anorgaanilise keemia teoorias ja praktikas.

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

Olenevalt analüüsiks kasutatavatest ainehulkadest tuntakse kvalitatiivse analüüsi makro-, mikro- ja poolmikromeetodeid. Kvalitatiivsel makroanalüüsil kasutatakse võrdlemisi suuri ainehulki, enamasti 0,5—1,0 g (10—100 ml). Mikroanalüüsil kasutatavad ainehulgad on 10—100 korda väiksemad. Mikroanalüüsiks vajatakse spetsiaalseid seadmeid, keerukaid analüüsi käike ja väga täpset analüüsitehnikat. Makro- ja mikroanalüüsi äärmuslike piiride vahel asub poolmikroanalüüsi valdkond. Uuritava aine hulk on selle meetodi puhul 1—25 mg (0,2—0,3 ml). Seadmed on võetud nii makro- kui ka mikrotehnikast, mille kõrval leiavad kasutamist ka mõned uued seadmed, mis on loodud poolmikromeetodi tarvis. Enamik analüütilisi operatsioone toimub väikesemõõtmelistes katseklaasides.

Mõnikord on otstarbekas tavaliste katseklaasides teostatavate reaktsioonide kõrval kasutada ka mõningaid spetsiaalseid metoodikaid, nagu näiteks mikrokrystalloskoopiat ja tilkanalüüsi. Mikrokrystalloskoopilised reaktsioonid viiakse läbi objektiklaasil ja otsitava elemendi olemasolu üle otsustatakse eralduvate kristallide kuju ja värvuse järgi, vaadeldes viimaseid mikroskoobis. Tilkanalüütilise reaktsiooni teostamiseks kantakse tilk uuritavat lahust ja tilk reaktiivi filterpaberiribale. Tekkinud laigu värvuse järgi otsustatakse otsitava elemendi esinemise üle.

Enamikul juhtudel puuduvad võimalused elementide otseseks määramiseks aines, mille tõttu eelnevalt analüüsile tuleb rühmitada aines esinevad elemendid. Seda teostatakse tavaliselt vesilahuses. Selle tõttu aine koostise analüüs toimub vesilahuses — märjal teel.

Anorgaanilised ühendid on vesilahuses alati suuremal või vähemal määral dissotsieerunud ionideks, mistõttu analüüs seisneb ionide määramises. Enamasti kasutatakse selleks sadetusreaktsioone ja värvusreaktsioone.

Reaktsioonid, mida teostatakse kuival teel (mitte lahuses), leiavad kasutamist peamiselt eelkatsetena.

Analüütiliste reaktsioonidena kasutatakse ainult antud ioonile spetsiifilisi ja küllalt tundlikke reaktsioone. Mida väiksema arvu ionidega annab reaktsioon positiivse resultaadi, seda spetsiifilisem ta on. Reaktsiooni tundlikkust väljendatakse aine vähima avastatava hulga või piirlahjendusega. Aine hulka väljendatakse tavaliselt grammi miljondikosades — mikrogrammides (μg), mida sageli tähistatakse kreeka tähega γ ($10^{-6}\text{ g} = 0,001\text{ mg} = 1\ \mu\text{g}$ ehk $1\ \gamma$). Piirlahjendus näitab, millise lahuse lahjenduse juures annab reaktsioon veel positiivse tulemuse. Piirlahjendust väljendatakse tavaliselt tõestatava aine kaaluühiku suhtena lahusti mahuhulgasse.

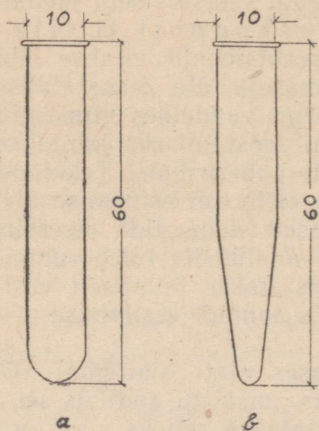
§ 1. Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi tehnika ja laboratooriumis töötamise kord

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

1. Analüüsiks vajatakse vähest uuritava aine hulka (0,01—0,1 g tahket ainet või 0,1—3 ml vedelikku), mis märgatavalt kiirendab tööd ja hoiab kokku reaktiive.

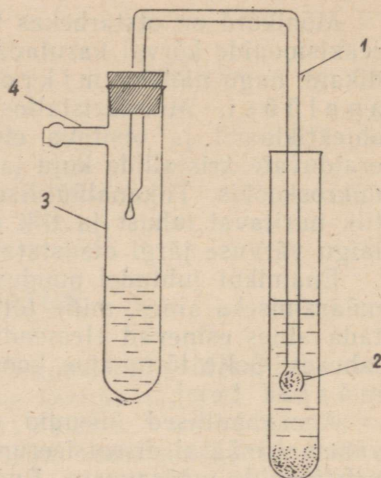
2. Reaktsioonid viiakse läbi tavalistest katseklaasidest väiksemamõõtmelistes nn. poolmikrokatseklaasides või koonusekujulistes tsentrifuugiklaasides (joon. 1).

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



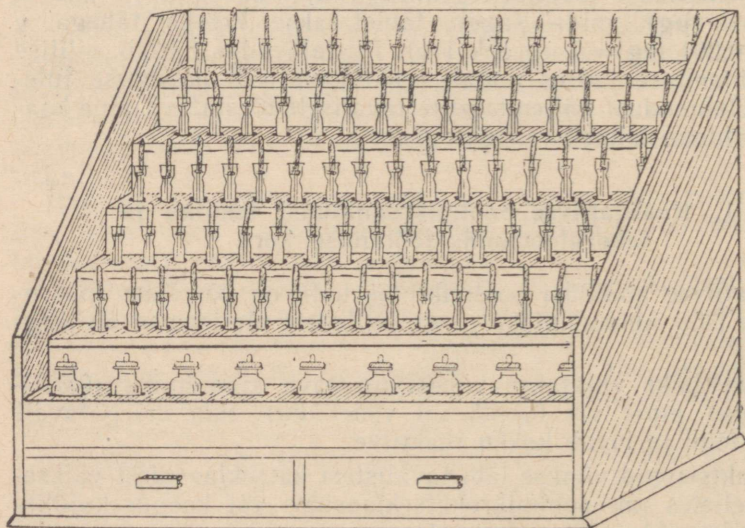
Joon. 1. Katseklaasid.

a — silindriline poolmikrokatseklaas; *b* — koonusekujuline tsentrifuugiklaas.



Joon. 2. Seade mikrofiltratsiooniks.

1 — filtreerimistoru; 2 — toru laiend vatitampooni asetamiseks; 3 — filtraadi vastuvõtja; 4 — toru vaakumpumbaga ühendamiseks.



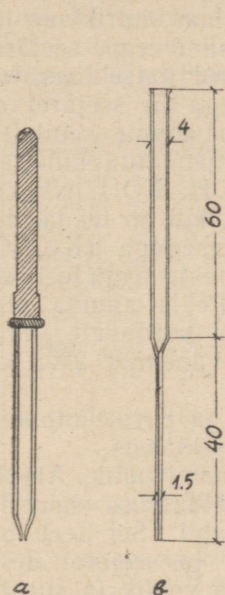
a

Joon. 3. Reaktiivide komplekti puust alus (*a*) ja pipetiga varustatud reaktiivklaas (*b*).

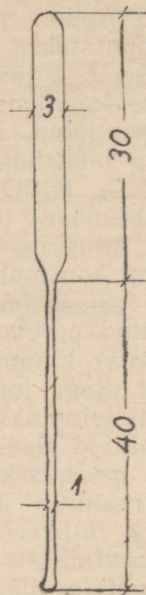
4. Kõiki reaktiive hoitakse spetsiaalsetes pipetiga varustatud katseklaasides, mis paiknevad töölaual puust alusel (joon. 3).

5. Poolmikromeetodil töötamisel leiavad kasutamist ka väikeste mõõtmetega uuriklaasid, tiiglid, aurustuskaasid ja pesupudelid.

6. Vedelike tõstmiseks ühest anumast teise või sademe kohalt eraldamiseks kasutatakse väikesi gradueerimata pipette (joon. 4).



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



Joon. 5.
Klaaspulk vedelike segamiseks.

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

8. Kogu poolmikroanalüüsiks vajalik varustus paikneb üliõpilase töölaual.

9. Analüütiliste operatsioonide (nagu näit. lahustamine, aurustamine, hõõgutamine) teostamiseks kulub väga vähe aega.

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

11. Õhk laboratooriumis saastub kahjulike gaaside ja auru-
dega tunduvalt vähemal määral, kui töötades makromeetodil.

Väikeste ainehulkade analüüs nõuab erakordset tähelepane-
likkust ja kõigepealt eeskujulikku korda ja puhtust töös.

Kasutatavad anumad peavad olema täiesti puhtad. Juba
vähene mustus anuma seintel võib rikkuda analüüsi ja viia eba-
õigetele resultaatile. Seetõttu tuleb klaas- ja portse-
lananumaid pesta otsekohe peale nende kasu-
tamist. Anuma (katseklaas, keeduklaas, uuriklaas jne.) pese-
miseks loputatakse teda korduvalt kraaniveega, seejärel kõrval-
datakse seintele jäänud sademeosakesed katseklaasi harjaga ja
korratakse loputamist algul kraaniveega ja seejärel destilleeri-
tud veega. Juhul, kui sade eemaldub anuma seintelt raskesti,
võib tema lahustamiseks kasutada lahjendatud mineraalhappeid
(HCl, HNO₃, H₂SO₄) või leelisi (NaOH, KOH, NH₄OH). Seda
on otstarbekohane teha aga ainult siis, kui on teada, milles sade
lahustub. Anumaid pestakse ka kroomseguga (K₂Cr₂O₇ küllas-
tatud lahus kontsentreeritud väävelhappes), sooja leelise KMnO₄
lahusega või kuumu seebilahusega. Peale anuma puhastamist
ülalmainitud pesuvedelikega tuleb teda korduvalt (mitte vähem
kui 5 korda) kraaniveega ja seejärel vähemalt 2—3 korda des-
tilleeritud veega loputada.

Samuti toimitakse ka klaaspulkade ja portselanplaatide pese-
misel. Puhtaid klaaspulki hoitakse katseklaasis.

Pipeti pesemiseks eemaldatakse kummivoolik. Algul hoitakse
pipetti kraanivee joas, seejärel eemaldatakse seintele jäänud
saastained rullikeeratud filterpaberi abil. Sel teel puhastatud
pipette loputatakse algul kraaniveega ja seejärel destilleeritud
veega. Puhtale pipetile asetatakse taas voolik ja surutakse voo-
liku kokkupigistamise teel pipeti otsast välja sinna pidamajää-
nud vesi.

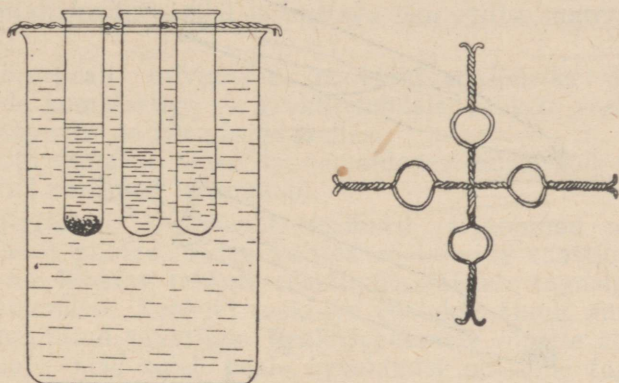
Poolmikromeetodi üksikute operatsioonide
teostamise tehnika erineb makromeetodil kasutatavaist
võtteist. Mingi reaktsiooni läbiviimiseks tilgutatakse väikesesse
katseklaasi 5 tilka analüüsivat lahust ja lisatakse sobiva tem-
peratuuri ja keskkonna pH juures tilkhaaval reaktiivi. Reageeri-
vaid vedelikke segatakse hoolikalt klaaspulgaga. Reaktiivi saas-
tumise vältimiseks tuleb jälgida, et reaktiivi tilgu-
tamisel ei puutuks pipeti ots kokku katse-
klaasi seintega. Kui see aga siiski juhtub, siis tuleb
pipett viivitamata puhtaks pesta. Reaktiivanumast väljavõetud
pipett tuleb peale reaktsiooni läbiviimist otsekohe tagasi asetada
samasse reaktiivanumasse.

Mõned reaktsioonid on otstarbekas läbi viia uuriklaasil
(sademe tekke jälgimiseks) või portselanalusel (värvusreaktsi-
oonid).

Lahuste kuumutamiseks kasutatakse keeva vesivanni,
liivavanni või põleti leeki. Vesivannina kasutatakse 100—150 ml

mahuga keeduklaasi, mis on $\frac{3}{4}$ mahuni täidetud veega ja mida kuumutatakse läbi asbestvõrgu gaasipõleti vähendatud leegiga. Katseklaasis oleva vedeliku kuumutamiseks asetatakse katseklaas traadist hoidjas (joon. 6) keeva vette.

Vesivanni kasutatakse ka lahuste koondamisel (aurustamisel soovitava mahuni) nende kontsentratsiooni tõstmise eesmärgil. Seda on otstarbekas teha uuriklaasil. Kui vaksaurustamist aga teostatakse portselankausis või tiiglis liivavannil. Katseklaase kuumutatakse põleti mikroleegil, hoides katseklaasi leegist sellisel kaugusel, et ei tekiks keemistakistusi ega lahuse väljapritsimisi.



Joon. 6. Vesivannina kasutatav keeduklaas traadist hoidjaga.

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

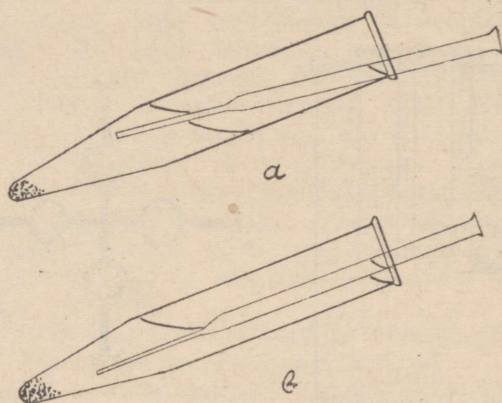
Käsitsentrifuugil on hülsid katseklaaside paigutamiseks. Katseklaaside purunemise vältimiseks paigutatakse hülsi põhja vatti. Sademe eraldamiseks lahusest asetatakse kahte vastasasuvasse hülsisse ühesuguse suurusega katseklaasid, mis on täidetud sama hulga vedelikuga. Kui on vaja eraldada sade lahusest ainult ühes katseklaasis, siis valatakse vastasasuvasse katseklaasi tasakaalustamiseks sama hulk vett. Selle nõude mittetäitmine võib muuta tentrifuugi tarvitamiskõlbmatuks.

Tsentrifuug pannakse käima sujuvalt. Seejärel paari vändapöördega viiakse tsentrifuugi tiirlemine maksimaalsele kiirusele ja vabastades käepideme, lastakse tsentrifuugil vabalt tiireldes

seisma jääda (mitte pidurdada!). Praktiliselt piisab sademe eraldamiseks lahusest umbes pooleminutilise tsentrifugeerimisest.

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

Kui sade on eraldunud tiheda massina, siis vedelik valatakse sademelt ära, kobeda sademe korral aga eemaldatakse pipetiga (joon. 7).



Joon. 7. Tsentrifugaadi eraldamine sademelt.
a — õige; b — vale.

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

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

Eraldatud sadet, kui teda kasutatakse järgnevas analüüsiks, tuleb hoolikalt pesta. Halvasti pestud sade põhjustab ebatäpsusi edasisel analüüsil. Sademe pesemine on üsna raske ülesanne, sest sade on tsentrifugeerimise tõttu enamasti tihe ja ta kinnitub tugevasti katseklaasi seintele ja põhjale. Sademe pesemiseks lisatakse katseklaasi, millest on pipetiga eraldatud emalahus, kuni $\frac{1}{4}$ katseklaasi mahust destilleeritud vett (või vastava elektrolyüdi lahust). Sadet segatakse hoolikalt klaaspulga abil ja tsentrifugeeritakse. Praktiliselt puhta sademe saamiseks piisab enamasti kahe- kuni kolmekordsest pesemisest.

Ainult hästi pestud sadet võib kasutada edasiseks analüüsiks, lahustades teda sobivas lahustis (happes, aluses või soolalahuses).

Sademe täielikuks lahustamiseks vajalik lahustihulk lisatakse sademele tilkhaaval, segu pidevalt klaaspulgaga segades. Kui osutub vajalikuks lahustada ainult osa sademest, siis sade peale pesuvee eemaldamist suspendeeritakse vedeliku jäägis, juhtides sinna pipetist õhujuga. Sama pipetiga võetaksegi osa suspensioonist ja kantakse teise katseklaasi, kus lahustatakse sobivas lahustis.

Töötamise kord kvalitatiivse analüüsi laboratooriumis.

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

2. Kõigepealt tutvutakse poolmikroanalüüsiks kasutatava reaktiivide komplektiga — reaktiivlahuste, tahkete reaktiivide ja reaktiivpaberite paiknemisega selles.

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

3. Jälgitakse, et töökoht, seadmed ja anumad oleks alati eeskujulikult puhtad. Tuleb vältida reaktiivide saastumist, mille tõttu ei ole lubatav tahkete reaktiivide jääkide tagasipuistamine reaktiivanumasse. Tahkeid reaktiive võetakse ainult anuma korgi külge kinnitatud spaatliga. Reaktiivanumate pipette ei tohi asetada lauale; neid tuleb peale kasutamist otsekohe tagasi reaktiivanumale paigutada.

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

5. Kõik analüüsi vältel saadavad lahused ja sademed tuleb varustada katseklaasides etikettidega. See võimaldab teostada samaaegselt mitut analüütilist operatsiooni ja vajaduse korral mõnda neist korrata.

6. Laboratoorne töö kvalitatiivses analüüsis seisneb kolme liiki tööülesannete üksteisele järgnevas täitmisel: 1) ionide eri-reaktsioonide teostamine; 2) tuntud keemilise koostisega lahuse või tahke aine analüüs ja 3) analüütiline kontrolltöö (tundmatu koostisega aine analüüs). Kontrolltöö teostamisele võib asuda alles peale ionide reaktsioonidega tutvumist ja tuntud koostisega aine analüüsi.

Teostatud reaktsioonide tulemused tuleb kanda laboratoorsesse protokollis. Mustandmärkmeid pidada ei ole lubatav, sest ümberkirjutamisel võivad tekkida vead. Protokollis kantakse: a) analüüsitava objekti nimetus, b) kasutatava reaktiivi nimetus, c) reaktsiooni võrrand ja d) reaktsiooni väline efekt (sademe eraldumine, selle värvus, kristalne või amorfne

olek, lahustuvus, lahuse värvuse muutumine, eralduvate gaaside omadused jne.).

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

7. Töö juures tuleb hoolitseda nii enese kui ka kaastöötajate julgeoleku eest, täites kõiki laboratoorse töö ohutuse nõudeid.

§ 2. Katioonide klassifikatsioon ja rühmareaktiivid

Anorgaaniliste ainete kvalitatiivne analüüs jaguneb kahte ossa: katioonide analüüs ja anioonide analüüs.

Süstemaatilisel analüüsil jagatakse katioonid üksikuteks rühmadeks, viimased alarühmadeks või üksikuteks ionideks, mida määratakse sobivate tõestusreaktsioonidega.

Kõiki katioonide analüütilisi rühmi, peale I rühma, iseloomustavad rühmareaktiivid — sadestajad, s. o. sellised reaktiivid, mis sadestavad samaaegselt kõiki antud rühma katioone. Rühmareaktiividena kasutatakse väävelvesinikku, ammooniumsulfiidi, ammooniumpolüsulfiidi (viimast mitte sadestamiseks, vaid neljanda rühma katioonide eraldamiseks viienda rühma katioonidest) ja ammooniumkarbonaati.

Katioone jagatakse viide rühma.

Esimene analüütiline rühm. Siia kuuluvad leelismetallide, s. o. perioodilise süsteemi esimese rühma pea-alarühma elementide katioonid. Ükski eelmainitud rühmareaktiividest ei sadesta esimese rühma katioone ja nad jäävad lahusesse peale kõigi teiste rühmade eraldamist.

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

Kolmandasse analüütilisse rühma kuuluvad perioodilise süsteemi kolmanda rühma ja neljanda perioodi üleminekuelemendid, välja arvatud vask. Kolmandat analüütilist rühma iseloomustab asjaolu, et siia kuuluvate katioonide sulfiidid on vees lahustumatud, kuid lahustuvad lahjendatud mineraalhapetes. Kolmanda rühma katioonid sadenevad ammooniumsulfiidi või väävelvesiniku toimel ammoniakaalses keskkonnas.

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

Neljanda rühma katioonide sulfiidid ei lahustu vees ega ka

lahjendatud hapetes ja sadenevad seetõttu lahjendatud soolhappelisest lahusest.

Viies analüütiline rühm. Siia kuuluvad perioodilise süsteemi neljanda rühma (tina) ja viienda rühma (arsen, antimon) elemendid, mille sulfiidid on happelise iseloomuga.

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

Tabelis 1 on antud katioonide jagunemine analüütilistesse rühmadesse.

Tabel 1

Katioonide klassifikatsioon.

Rühm	Rühmareaktiiv	Katioonid
Esimene	Rühmareaktiiv puudub	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}
Teine	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}
Kolmas	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ või H_2S ammooniumhüdrosüüdi juuresolekul	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}
Neljas	H_2S soolhappelises keskkonnas	I alarühm: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} II alarühm: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^+ , Cd^{2+}
Viies	H_2S soolhappelises keskkonnas (järgneva sulfiidide lahustamisega ammooniumpolüsulfiidis või Na_2S või K_2S)	As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}

II. KATIOONIDE I RÜHM

§ 3. I rühma üldiseloomustus

Katioonide I analüütilisse rühma kuuluvad kaaliumi, naatriumi, magneesiumi ja ammooniumi ioonid. Nende sulfiidid, hüdrosüüdid, karbonaadid ja kloriidid lahustuvad vees. Nimetatud soolade lahustuvuse tõttu ei sadene I rühma katioonid teiste rühmade rühmareaktiivide (HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ja $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) toimel

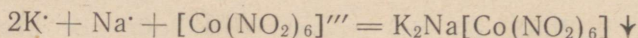
ja nende rühmade kationide eraldumisel rasketilahustuvate sooladena jäävad I rühma kationid lahusesse. Kuna teiste rühmade kationid segavad K^+ , Na^+ ja Mg^{2+} -ioonide tõestamist, siis analüüsi süstemaatilise käigu puhul tõestatakse neid alles peale kõigi teiste rühmade kationide eemaldamist.

Mg^{2+} -ioon on omadustelt üleminekuiooniks esimeselt analüütiliselt rühmalt teisele ja teda võib arvata nii I kui ka II kationide analüütilise rühma koosseisu. Kationide II rühmaga on Mg^{2+} -ioonil ühiseks see, et tema poolt moodustatav aluseline karbonaat $(MgOH)_2CO_3$ on vees raskesti lahustuv. Mainitud sool lahustub ammoniumsoolade lahustes. Kuna II kationide rühma väljasadestamine toimub ammoniumkarbonaadiga NH_4Cl manusel, siis Mg^{2+} -ioon ei satu analüüsi käigus II rühma sademesse, vaid jääb I rühma katione sisaldavasse filtraati. Selletõttu on õigem Mg^{2+} -iooni arvata kationide I analüütilisse rühma.

§ 4. K^+ -iooni reaktsioone

K^+ -ioon on värvusetu.

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

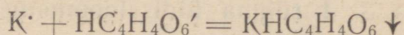


Seda reaktsiooni segab NH_4^+ .

Reaktsioon viiakse läbi uuriklaasil, mille alla on asetatud valge paberileht. Uuritava lahuse tilgale lisatakse 1—2 tilka reaktiivilahust ja lastakse seista sademe ilmumiseni. Tekib erkollane kristalne sade.

Reaktsioon on väga tundlik (piirlahjendus 1 : 27 000). Tõestamiseks võib kasutada ainult värskestvalmistatud reaktiivi, sest ta laguneb seismisel (reaktiivi pruun värvus muutub seismisel roosaks, mis viitab reaktiivi kõlbmatusele).

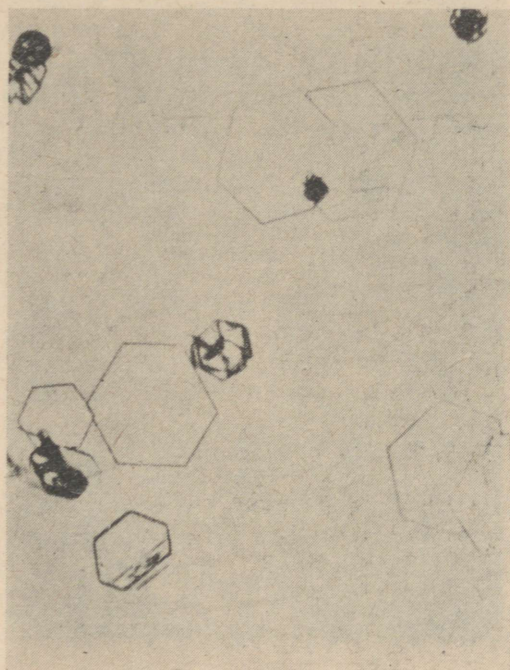
2. Naatriumvesiniktartraat $NaHC_4H_4O_6$ annab kaaliumsoolade lahustega valge kristalse kaaliumvesiniktartraadi $KHC_4H_4O_6$ sademe, mis on lahustuv kuumas vees ja külma vee ülihulgas, tugevates hapetes ja leelistes, kuid ei lahustu äädikhappes. $KHC_4H_4O_6$ võrdlemisi suure lahustuvuse tõttu on reaktsioon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



3—5 tilgale neutraalsele kaaliumsoola lahusele katseklaasis lisatakse niisama suur hulk $NaHC_4H_4O_6$ lahust. Katseklaasi sisu segatakse ja katseklaasi seinu hõõrutakse sadestumise kiirendamiseks klaaspulgaga. Kaaliumvesiniktartraat moodustab sageli üleküllastatud lahuseid, mis üsna kaua ei eralda sadet. Hõõru-

mine ja ka muud mehhaanilised mõjutused kiirendavad sademe teket.

3. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Tilk uuritavat lahust aurustatakse objektiklaasil kuivaks. Kuiv jääk lahustatakse ühes tilgas 2 n H₂SO₄-s ja lisatakse 1 tilk vismutnitraadilahust (1 g Bi(NO₃)₃ lahustatud 100 ml vees, mis on nõrgalt hapustatud HNO₃-ga). Mõne minuti pärast tekivad läbipaistvad värvusetud



Joon. 8. 3K₂SO₄ · 2Bi₂(SO₄)₃ · 2H₂O kristallid. 300 × suurendus.

kuusnurksed kaaliumvismutsulfaadi kristallid (joon. 8). Reaktsiooni tundlikkus on 0,2γ K.

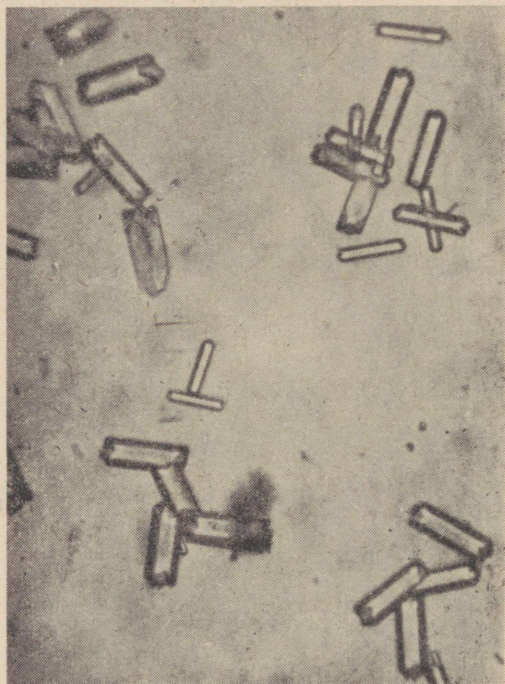
4. Leegi värvumise reaktsioon. Võetakse klaaspulk, mille otsa on joodetud plaatina- või kroomnikkeltraadist nõel. Veendutakse, et nõel ei värvi leeki. Kui on märgata leegi värvumist, kastetakse nõel soolhappesse ja hõõgutatakse leegis seni, kuni leek enam ei värvu.

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

§ 5. Na⁺-iooni reaktsioone

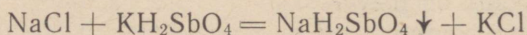
Na⁺-ioon on värvusetu.

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

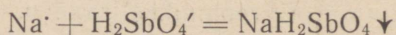


Joon. 9. $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallid. $300\times$ suurendus.

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



ehk



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

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

Kasutades seda reaktsiooni Na⁺-iooni tõestamiseks tuleb arvestada reaktiivil lagunemise võimalust, näiteks CO₂ neeldumise tõttu õhust, mille juures võib tekkida amorfne HSbO₃ sade, mis ei viita loomulikult Na⁺-iooni esinemisele.

2. Mikrokrystalloskoopiline reaktsioon. Aurustatakse tilk uuri-tavat lahust alusklaasil kuivaks. Jääk lahustatakse ühes tilgas 2 n H₂SO₄-s ja lisatakse juurde tilk 1%-list vismutnitraadi nõrgalt lämmastikhappelist lahust. Aurustumisel tekivad tilga äärtel, hiljem kogu tilgas naatriumvismutsulfaadi 3Na₂SO₄ · 2Bi₂(SO₄)₃ · 2H₂O kristallid (joon. 9). Piirilahendus 1 : 25 000.

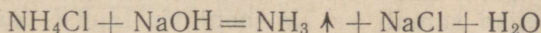
NH₄⁺-, K⁺-, Mg²⁺-, Ca²⁺-, Sr²⁺- ja Ba²⁺-ioonid, kui nende kontsentratsioon ei ületa mitmekümnekordselt Na⁺-iooni kontsentratsiooni, ei seoa viimase tõestamist.

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

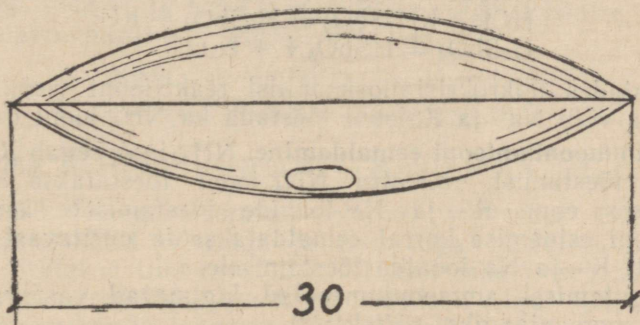
§ 6. NH₄⁺-iooni reaktsioone

Et NH₄⁺-sooli satub reaktiivina lahusesse, siis määratakse NH₄⁺ alati esialgses aines. NH₄⁺-ioon on värvusetu.

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



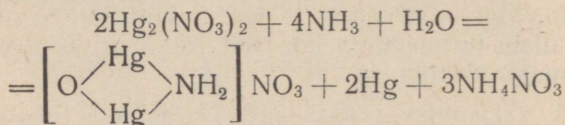
1—2 tilka ammooniumsoola lahust paigutatakse uuriklaasile, lisatakse 3—4 tilka sööbeleelise lahust ja kuumutatakse nõrgalt. Eraldub NH₃, mida on tunda lõhnast. Parem on seda reaktsiooni



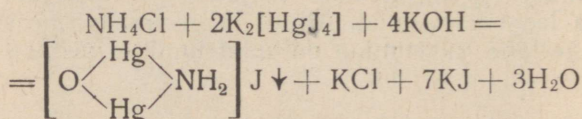
Joon. 10. Gaasikamber.

teostada järgmiselt. Uuriklaas ammooniumsoola ja leelise lahuste seguga kaetakse teise uuriklaasiga, millele seestpoolt on kinnitatud väike tükike eelnevalt veega märjastatud punast lakmuspaberit. Sel viisil saadud gaasikamber (joon. 10) paigutatakse vesivannile ja lastakse seal mõni minut seista. Lakmuspaber värvub siniseks, sest reaktsioonil eralduv NH_3 , lahustudes vees, moodustab leelise (NH_4OH).

NH_3 eraldumist võib tunda ka sellest, et tema toimel muutub märjastatud merkuronitratpaber ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) eralduva elavhõbeda tõttu mustaks:

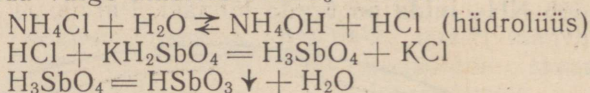


2. **Nessleri reaktiiv** — leelisene $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ lahus annab NH_4 -sooladega pruuni sademe — $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} \right] \text{J}$



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

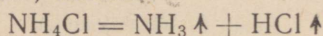
$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ja $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, mida kasutatakse K^+ -iooni tõestamiseks, moodustavad NH_4^+ -ioonidega sademeid, mida on väliselt raske eristada vastavatest K^+ -iooni poolt moodustatud sademetest. Järelikult NH_4^+ juuresolek segab K^+ määramist. NH_4^+ -ioon segab samuti ka Na^+ -iooni tõestamist, kuna KH_2SbO_4 võib reageerides ammooniumsoolade lahustega, viimaste happelise reaktsiooni tõttu (põhjustatud ammooniumsoolade hüdrolüüsist), eraldada valge amorfse HSbO_3 sademe.



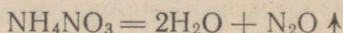
Kasutades mikrokristalloskoopilist reaktsiooni vismutnitraadi lahusega võib Na^+ - ja K^+ -iooni tõestada ka NH_4^+ -iooni manulusel.

3. **Ammooniumiooni eemaldamine.** NH_4^+ -ioon segab K^+ - ja Na^+ -ioonide tõestamist, mistõttu NH_4^+ -iooni tõestatakse uuritavas alglahuses enne K^+ - ja Na^+ -ioonide tõestamisele asumist ja NH_4^+ -iooni esinemise korral eemaldatakse ta uuritavast lahusest eelnevalt K^+ - ja Na^+ -ioonide tõestamisele.

Hõõgutamisel ammooniumsoolad lagunevad vastavaks happekaks ja ammoniaagiks, näiteks:



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

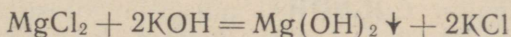


Ammooniumsoolade ebapüsivust hõõgutamisel kasutataksegi ära ammooniumiooni eemaldamiseks. Selleks aurustatakse uuritav lahus portselantiiglis või -kassis kuivaks ja kuivjääki hõõgutatakse gaasipõleti leegil, kuni lakkab valge «suitsu» eraldumine, või seni, kuni ei ole märgata NH_3 lõhna. Kaaliumi, naatriumi ja magneesiumi soolad ei lendu gaasipõleti leegi temperatuuril, mistõttu, lahustades saadud jääki vees, saame NH_4^+ -iooni vaba lahuse, mis sisaldab K^- ja Na^- -ioone.

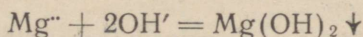
§ 7. Mg^{++} -iooni reaktsioone

Mg^{++} -ioon on värvusetu.

1. Naatriumhüdrosüüd NaOH moodustab Mg^{++} -iooniga valge amorfse $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sademe



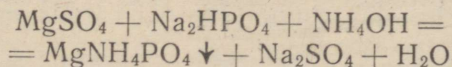
ehk



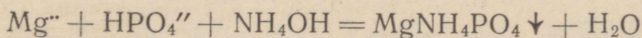
Kuna teiste I rühma kationide hüdrosüüdid on vees hästi lahustuvad, võib seda reaktsiooni kasutada Mg^{++} -iooni eraldamiseks.

Magneesiumhüdrosüüd lahustub hapetes ja ammooniumsoolade lahustes, moodustades viimasega lahustuva kompleksi $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NH}_3)]^{++}$. Seetõttu NH_4^+ manulusel ei saa Mg^{++} -iooni eraldumine olla täielik.

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



ehk

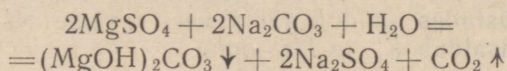


1—2 tilka magneesiumsoola lahust segatakse katseklaasis 2—3 tilga 2 n HCl lahusega ja 1—2 tilga Na_2HPO_4 lahusega. Seejärel lisatakse tilkhaaval 2 n NH_4OH lahust, segades katseklaasis olevat vedelikku iga tilga lisamisel. Algul NH_4OH neutraliseerib uuritavale lahusele lisatud soolhappe ja tekib NH_4Cl . Viimane on vajalik $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sadestumise vältimiseks. Kui

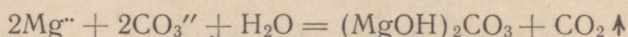
neutralisatsioon lõpeb, algab iseloomuliku kristalse $MgNH_4PO_4$ sademe eraldumise. NH_4OH lisamist tuleb jätkata selgelt märgatava NH_3 lõhnani.

Sade ilmub sageli aeglaselt. Et kiirendada sadestumist, on soovitatav lahusele lisandada ligikaudu $1/3$ (ruumala järgi) kontsentreeritud NH_4OH ja hõõruda katseklaasi seinu klaaspulgaga. Hoolimata sellest võib Mg^{++} sadestumine, eriti kui seda on vähe, vältida mõne tunni.

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



ehk



Sade lahustub hapetes ja ammoniumsoolades (veenduge selles!). Seetõttu Mg^{++} ei sadene teise rühma reaktiiviga ammoniumkloriidi juuresolekul täielikult ja teda analüüsitakse koos I rühma kationidega.

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

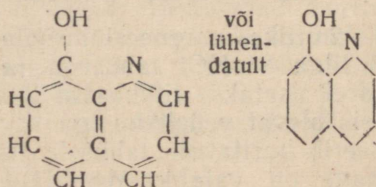
Magneesiumsoola ühele tilgale lisatakse üks tilk NH_4Cl lahust ja üks tilk NH_4OH lahust ning toimitakse saadud segusse ühe tilga 5%-lise oksükinoliini lahusega. Na^+ , K^+ , NH_4^+ , samuti ka Ba^{++} , Sr^{++} ja Ca^{++} -ioonid reaktsiooni ei sega.

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

a) Magneesiumsoola neutraalse või nõrgalt happelise lahuse ühele tilgale lisatakse 1—2 tilka kinalisariini aluselise alkoholsete lahust. Tekib sinine sade või värvus, mis Br-vee lisandamisel kaob.

Korraldada võrdluskatse puhta veega.

* Oksükinoliini struktuurvalem



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

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

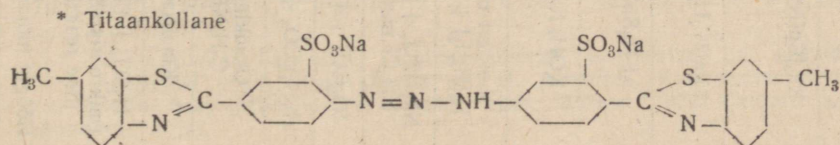
Leelis- ja leelismuldmetallide katioonid reaktsiooni ei sega. Ammooniumsoolad tuleb aga eelnevalt kõrvaldada.

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

Uuritava magneesiumsoola lahuse tilk, mis sisaldab NH_4Cl , paigutatakse alusklaasile ja toimitakse temasse ammoniaagiga.



Joon. 11. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristallid. $300 \times$ suurendus.



Reaktiivid	K a t i o o n i d			
	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ⁺⁺
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	Kollane kristalne sade K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] või K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	—	Kollane kristalne sade (NH ₄) ₃ [Co(NO ₂) ₆] või (NH ₄) ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	—
NaHC ₄ H ₄ O ₆	Valge kristalne sade KHC ₄ H ₄ O ₆	—	Valge kristalne sade NH ₄ HC ₄ H ₄ O ₆	—
KH ₂ SbO ₄	—	Valge kristalne sade NaH ₂ SbO ₄	Valge amorfne sade HSbO ₃	Valge kristalne sade Mg(H ₂ SbO ₄) ₂
KOH, NaOH	—	—	NH ₃ eraldumine	Valge amorfne sade Mg(OH) ₂
Nessleri reaktiiv K ₂ [HgJ ₄] + KOH	—	—	Punakaspruun sade [NH ₂ Hg ₂ O]J	Valge amorfne sade Mg(OH) ₂
Na ₂ HPO ₄ + NH ₄ OH NH ₄ Cl manulusel	—	—	—	Valge kristalne sade MgNH ₄ PO ₄
Na ₂ CO ₃ või K ₂ CO ₃	—	—	—	Valge sade (MgOH) ₂ CO ₃
(NH ₄) ₂ CO ₃ + NH ₄ Cl	—	—	—	Ei anna sadet
Oksükinoliin C ₉ H ₆ NOH	—	—	—	Rohekaskollane sade Mg(C ₉ H ₆ NO) ₂
Kinalisariin	—	—	—	Sinine sade või värvus
H ₂ SO ₄ + Bi(NO ₃) ₃ (mikrokristalloskoopiline reaktsioon)	3K ₂ SO ₄ · 2Bi ₂ (SO ₄) ₃ · 2H ₂ O iseloomuliku kujuga kristallid	3Na ₂ SO ₄ · 2Bi ₂ (SO ₄) ₃ · 2H ₂ O iseloomuliku kujuga kristallid	—	—
Hõõgut. mõju sooladele	Raskesti lenduvad	Raskesti lenduvad	Lenduvad	Raskesti lenduvad
Leegi värvumine	Nõrk lilla värvumine, nähtav läbi koobalklaasi	Kollane värvumine, mis jääb püsima vähemalt 20—30 sek.	—	—

Selleks hoitakse alusklaasi tilgaga allapoole 25% NH_4OH täidetud anuma kaela kohal. Seejärel viiakse lahusesse väike $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristall ja vaadeldakse tekkinud kristalle mikroskoobis. Mg^{++} -iooni manulusel moodustuvad joon. 11 kujutatud MgNH_4PO_4 kristallid. Piirlahjendus 1 : 83000. K^+ , Na^+ ja NH_4^+ ei sega seda reaktsiooni.

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

a) $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ja $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ magneesiumsooladega sadet ei moodusta.

b) KH_2SbO_4 moodustab Mg^{++} -iooniga valge kristalse sademe — $\text{Mg}(\text{H}_2\text{SbO}_4)_2$, mida on välimuse järgi võimatu eritleda NaH_2SbO_4 -st. Seega eelnevalt naatriumiooni tõestamisele KH_2SbO_4 -ga tuleb Mg^{++} -ioon uuritavast lahusest kõrvaldada. KH_2SbO_4 asemel on otstarbekohane kasutada Na^+ -iooni tõestamiseks mikrokristalloskoopilist reaktsiooni vismutnitraadiga, sest viimast Mg^{++} -ioon ei sega.

Tabelis 2 on toodud tähtsamate reaktiivide toime I rühma katioonidesse. Kriips tähistab sademe (või värvuse) puudumist.

§ 8. I rühma katioonide segu analüüs

Esimese rühma katioonide segu analüüsi tuleb teostada allpooltoodud järgnevuses*.

1. NH_4^+ tõestamine. Analüüsi alustatakse NH_4^+ -iooni tõestamisest, sest viimane segab K^+ - ja Na^+ -ioonide määramist.

NH_4^+ tõestamiseks töödeldakse 1—2 tilka uuritavat lahust gaasikambris 2—4 tilga 2 n NaOH lahusega veega määrjastatud lakmuspaberi juuresolekul ja kuumutatakse vesivannil. Lakmuspaberi värvumine siniseks tõestab NH_4^+ esinemist.

NH_4^+ tõestamiseks võib uuritava lahuse 1 tilgale toimida 2—3 tilga Nessleri reaktiiviga. Punakaspruuni sademe $[\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{O}]$ teke tõestab NH_4^+ esinemist.

2. Mg^{++} tõestamine. Mg^{++} -iooni tõestatakse samuti alglahuses, kuna teised I rühma katioonid ei sega Mg^{++} tõestamist.

Uuritava lahuse 2—3 tilgale lisatakse 2 n HCl lahust kuni happelise reaktsioonini, seejärel 1—2 tilka Na_2HPO_4 lahust ja tilgaviisi NH_4OH lahust. Viimast lisatakse pideval segamisel seni, kuni NH_3 lõhn jääb püsima (või keskkond on selgesti leelisene). Kui sadet ei teki, lastakse lahusel seista. Valge kristalse MgNH_4PO_4 sademe eraldumine viitab Mg^{++} esinemisele. Kirjelda-

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

tud reaktsiooni asemel võib teha ka mikrokristalloskoopilist reaktsiooni, toimides nagu kirjeldatud § 7, p. 6, tõestada Mg^{++} kinalisariiniga (§ 7, p. 5) või oksükinoliiniga (§ 7, p. 4).

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

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

5. Na^+ tõestamine toimub järgmiselt:

a) Uuritava lahuse tilk aurustatakse alusklaasil kuivaks ja peale täielikku jahtumist lahustatakse jääk 1 tilgas 2 n H_2SO_4 -s ja lisatakse juurde tilk 1%-list vismutnitraadi lahust. Aurustamisel tekivad tilga äärtel, hiljem kogu tilgas naatriumvismutsulfaadi kristallid (vt. joon. 9).

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

Tsentrifugaati, mis sisaldab Na^+ -ioone koos KOH liiaga, neutraliseeritakse soolhappega ja koondatakse. Selleks viiakse lahus mikrotiiglisse ja lisatakse kuni happelise reaktsioonini 2 n HCl lahust. Seejärel lahus aurustatakse kuivaks ja jääki hõõgutatakse HCl liia eemaldamiseks. Tiigli jahtumise järel lahustatakse tahke jääk 2—3 tilgas (mitte rohkem!) destilleeritud vees, saadud selge lahus viiakse katseklaasi ja tõestatakse Na^+ -ioon KH_2SbO_4 reaktiiviga.

6. Kontrollreaktsioon K^+ ja Na^+ esinemisele: Teostatakse leekreaktsioon ning veendutakse K^+ ja Na^+ esinemises.

III. KATIOONIDE II RÜHM

Nii teise kui ka järgmiste rühmade katioonide tundmaõppimisel tuleb tegelda rasketilahustuvate ühendite või ionide väljasadestamisega. Selle äärmiselt olulise operatsiooni teadlikuks sooritamiseks tuleb eelnevalt laboratoorsele tööle põhjalikult tutvuda sadestumise teooriaga. Samuti peab analüütik olema teadlik ka vastupidise protsessi — sademete lahustumise olemusest.

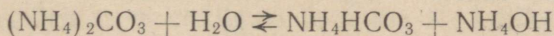
§ 9. Rühma üldiseloostus

Katioonide II analüütilisse rühma kuuluvad Ca^{2-} , Sr^{2-} ja Ba^{2-} -ioonid. Nad moodustavad vees lahustumatuid karbonaate CaCO_3 , SrCO_3 ja BaCO_3 , mille tõttu II rühma katioonid sadenevad lahusest $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel. Viimane on seega II rühma rühmareaktiiviks. II rühma katioonide sulfiidid on aga vees hästi lahustuvad, mis eristab neid III, IV ja V rühma katioonidest. Vesilahustes on Ca^{2-} , Sr^{2-} ja Ba^{2-} -katioonid värvusetud.

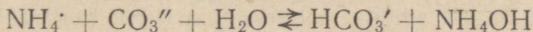
§ 10. Rühmareaktiivi toime

Teise rühma katioonide sadestamiseks võib rühmareaktiivina kasutada ainult $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, sest Na_2CO_3 või K_2CO_3 kasutamisel me viiksime uuritavasse lahusesse Na^+ - ja K^+ -ioone, mis võtaksid meilt võimaluse nende edasiseks tõestamiseks. NH_4^+ -iooni sisseviimine rühmareaktiiviga ei takista aga NH_4^+ tõestamist, kuna NH_4^+ -ioon tõestatakse alglahuses.

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ on nõrga aluse ja nõrga happe sool ning hüdrolüüsib vesilahuses tugevasti:

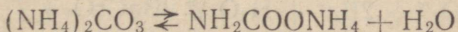


ehk



Et vältida vesinikkarbonaatide teket ja saavutada II rühma katioonide täielikku sadestumist, sadestatakse II rühma NH_4OH juuresolekul. NH_4OH juuresolek põhjustab $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ hüdrolüüsi tasakaalu nihkumist CO_3^{2-} -ioonide tekke suunas.

Müügilolev $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ on saastatud ammooniumkarbaminadiga $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, mis tekib ammooniumkarbonaadist vee eraldumisel:

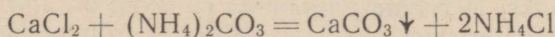


NH_2COO^- -anioon ei sadesta II rühma katioone, mistõttu $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ tuleb muuta $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ks. Seda saavutatakse lahuse kuumutamisega kuni 50—70°. Seejuures eespool toodud reaktsiooni tasakaal nihkub vasakule. Soojendamise soodustab ka II rühma sademe kristallumist.

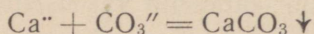
Mg²⁺-iooni osalise kaasasadestumise vältimiseks (MgOH)₂CO₃-na tuleb lahusele enne sadestamist lisada NH₄Cl lahust, milles mainitud sool lahustub (§ 7, p. 1). Tuleb aga seejuures vältida NH₄Cl liiga, sest NH₄Cl hüdrolüüsi tõttu muutub keskkond märgatavalt happeliseks, mis põhjustab BaCO₃ ja SrCO₃ osalist lahustumist.

Niisiis toimub II rühma sadestamine (NH₄)₂CO₃ lahusega NH₄OH ja NH₄Cl manulusel mõõdukal soojendamisel. Seejuures sadenevad karbonaatidena Ca²⁺, Sr²⁺ ja Ba²⁺, kuna lahusesse jäävad I rühma katioonid ja rühmareaktiiviga lahusesse viidud NH₄⁺-ioonid.

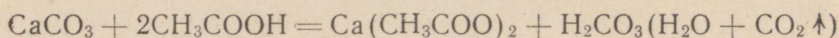
Rühmareaktiivi toime tundmaõppimiseks lisatakse 2–3 tilgale BaCl₂, SrCl₂ ja CaCl₂ lahusele eraldi katseklaasides üks tilk NH₄OH ja tilk NH₄Cl lahust. Soojendatakse katseklaase vesivanil ja lisatakse (NH₄)₂CO₃ lahust. Eralduvad BaCO₃, SrCO₃ ja CaCO₃ valged sademed, näiteks:



ehk

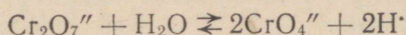


II rühma kationide karbonaadid lahustuvad kergesti hapetes:

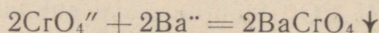


§ 11. Ba²⁺-iooni reaktsioone

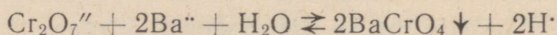
1. Kaaliumbikromaat K₂Cr₂O₇ moodustab Ba²⁺-iooniga kollase BaCrO₄ sademe (mitte aga BaCr₂O₇ sademe, nagu võiks arvata). Selle põhjuseks on asjaolu, et K₂Cr₂O₇ lahuses on alati peale Cr₂O₇²⁻-ioonide vähesel hulgal CrO₄²⁻-ioone, mis tekivad hüdrolüüsil:



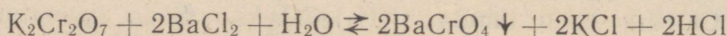
Seejuures tekkinud CrO₄²⁻-ioonide kontsentratsioon on küllaldane selleks, et ületada BaCrO₄ lahustuvuskorrutist, enne kui on saavutatud BaCr₂O₇ lahustuvuskorrutis, mistõttu eraldubki BaCrO₄ sade:



Summeerides eespool antud võrrandeid saame:

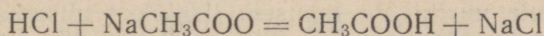


ehk molekulaarsel kujul:



Eralduv HCl lahustab osa sadenevast BaCrO₄ ja sadestumine ei saa olla täielik. Et BaCrO₄ sadestumine oleks täielik, tuleb

reaktsioonil eralduv tugev hape (HCl) asendada nõrga happega (CH₃COOH). Selleks lisatakse uuritavale lahusele NaCH₃COO:



Vaba soolhappe asemel tekib äädikhape, milles BaCrO₄ ei lahustu.

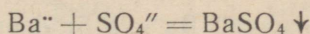
Sr²⁺- ja Ba²⁺-ioonid K₂Cr₂O₇ lahusega sadet ei moodusta ja ei sega seetõttu Ba²⁺-iooni tõestamist.

Vaadeldud reaktsiooni kasutatakse mitte ainult Ba²⁺-iooni tõestamiseks, vaid ka tema eraldamiseks Ca²⁺- ja Sr²⁺-ioonidest.

Toimides Ba²⁺-ioone sisaldavasse lahusesse K₂CrO₄ lahusega, tekib samuti BaCrO₄ kollane sade. Tuleb aga silmas pidada, et K₂CrO₄ annab ka Sr²⁺-iooniga kollase sademe SrCrO₄, viimane on aga äädikhappes lahustuv. Seetõttu SrCrO₄ sadestumise ärahoidmiseks viiakse reaktsioon läbi äädikhappelises keskkonnas.

Ba²⁺-iooni tõestamiseks lisatakse uuritava lahuse ühele tilgale NaCH₃COO ja K₂Cr₂O₇ lahuseid, kumbagi 1 tilk. Ba²⁺ esinemisel tekib kollane sade — BaCrO₄.

2. Väävelhape ja lahustuvad sulfaadid (SO₄²⁻-ioon) annavad Ba²⁺-iooniga BaSO₄ valge sademe:



BaSO₄ on vees, hapetes ja leelistes lahustumatu.

3. Väävelhape koos kaaliumpermanganaadiga (H₂SO₄ + KMnO₄). BaSO₄ adsorbeerib lahusest kaaliumpermanganaadi ja värvub lillaks. Taandajate lisamisel valastuvad lahuses viibivad MnO₄⁻-ioonid, BaSO₄ pinnal adsorbeeritud ionid aga ei valastu.

Strontsiumsulfaat ja kaltsiumsulfaat ei adsorbeeri MnO₄⁻-ioone, mistõttu Sr²⁺ ja Ca²⁺-ioonid seda reaktsiooni ei sega.

Uuritava lahuse 2—3 tilgale lisatakse 3—4 tilka KMnO₄ küllastatud lahust ja 3—4 tilka 2 n H₂SO₄ lahust. Segu tsentrifugeeritakse või lastakse mõni aeg seista. Sademe kohal olev selge vedelik valatakse ära ja lisatakse sademele 2—3 ml. vett. Loksutatakse ja lisatakse tilk taandajat (H₂SO₃, Na₂SO₃, H₂C₂O₄ jt.). Segu tsentrifugeeritakse uuesti või jäetakse mõneks ajaks seisma. Ba²⁺-iooni manulusel lahus valastub, kuna sade jääb lillaks.

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

§ 12. Sr²⁺-iooni reaktsioone

1. Kipsivesi (CaSO₄ · 2H₂O küllastatud vesilahus) annab Sr²⁺-iooniga SrSO₄ valge sademe. Vaatamata CaSO₄ vähesele lahustuvusele osutub tema lahustuvuskorrutis (6,1 · 10⁻⁵) ometi suuremaks SrSO₄ lahustuvuskorrutisest (2,8 · 10⁻⁷). Seetõttu osu-

tub $\text{SO}_4^{''}$ -ioonide kontsentratsioon küllastatud kipsilahuses küllaldaseks, et ületada SrSO_4 lahustuvuskorruptust.

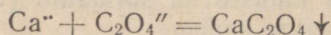
1—2 tilgale uuritavale lahusele lisatakse niisama suur hulk CaSO_4 -lahust ja soojendatakse, ilmub valge sade — SrSO_4 (lahjenduse tõttu on sadet vähe ja see ilmub tihti väga aeglaselt; klaaspulgaga tuleb katseklaasi seest hõõruda).

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

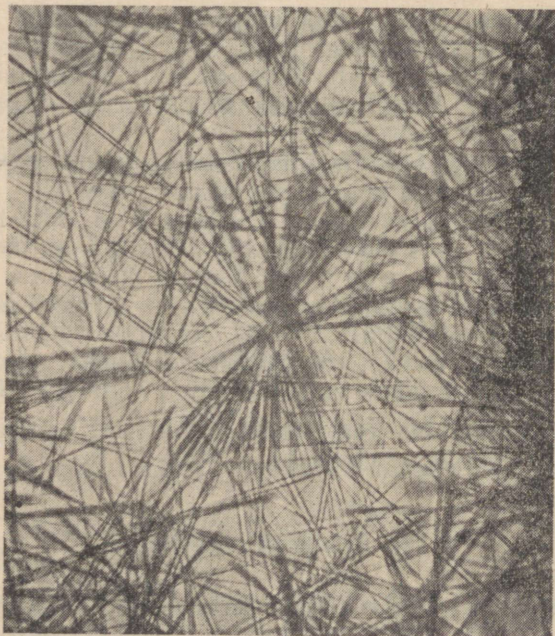
2. Leegi värvumise reaktsioon. Strontsiumi lenduvad soolad värvivad leegi karmiinpunaseks (väga iseloomulik).

§ 13. $\text{Ca}^{''}$ -iooni reaktsioone

1. Ammooniumoksalaat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ moodustab $\text{Ca}^{''}$ -iooniga CaC_2O_4 valge sademe, mis lahustub mineraalhapetes, kuid ei lahustu äädikhappes:

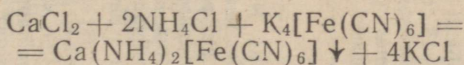


Seda reaktsiooni segavad $\text{Ba}^{''}$ - ja $\text{Sr}^{''}$ -ioonid.



Joon. 12. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallid. $300 \times$ suurendus.

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



Tabel 3

II rühma katioonide reaktsioone

Reaktiivid	K a t i o o n i d		
	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
$(NH_4)_2CO_3 + NH_4OH + NH_4Cl$	$BaCO_3$ valge sade	$SrCO_3$ valge sade	$CaCO_3$ valge sade
$K_2Cr_2O_7 + NaCH_3COO$ või $K_2CrO_4 + CH_3COOH$	$BaCrO_4$ kollane sade	—	—
H_2SO_4 (SO_4^{2-} -ioon)	$BaSO_4$ valge sade	$SrSO_4$ valge sade	$CaSO_4$ valge sade
$H_2SO_4 + KMnO_4$	$BaSO_4$ adsorbeeritud MnO_4^- -ioonide tõttu lilla sade	$SrSO_4$ valge sade	$CaSO_4$ valge sade
$CaSO_4$ (kipsivesi)	$BaSO_4$ valge sade. Sadeneb otsekohe	$SrSO_4$ valge sade. Ei sadene otsekohe	—
$(NH_4)_2C_2O_4$	BaC_2O_4 valge sade	SrC_2O_4 valge sade	CaC_2O_4 valge sade
$K_4[Fe(CN)_6] + NH_4OH + NH_4Cl$	—*	—	$Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ valge sade
Leegi värvumine	kollakasroheline	karmiinpunane	telliskivipunane

* Ba^{2+} -iooni suure kontsentratsiooni puhul võib tekkida sade.

1. **Eelkatsed:** a) NH_4^+ tõestamine — leelise lahusega gaasikambris või Nessleri reaktiiviga. b) Proov II rühma kationide sulfaatide esinemisele. Sade suspendeeritakse ja 2—3 tilka saadud hägust lahust viiakse katseklaasi ning lisandatakse 3—4 tilka 2n HCl. Kui sade ei lahustu, esinevad II rühma kationide sulfaadid.
2. **Sademe lahustamine ja II rühma kationide sulfaatide eraldamine HCl toimel.** a) Kui puuduvad sulfaadid. Koonusekujulisse katseklaasi võetakse 12—15 tilka uuritavat lahust koos sademega ja lahustatakse viimane hoolikalt segades võimalikult vähemas 2n HCl lahuse hulgas. b) Kui esinevad sulfaadid. Uuritava lahuse 12—15 tilgale lisatakse 4—5 tilka 2n HCl lahust (et viia lahusesse karbonaate, oksalaate jt. hapetes lahustuvaid sademe koostisosi) ja peale 2—3-minutilist soojendamist vesivannil tseentrifugeeritakse. Lahustamata jäänud sadet pestakse. Sademes võivad olla BaSO_4 , SrSO_4 ja CaSO_4 . Viimane oma suhteliselt suure lahustuvuse tõttu võib jääda ka uuritavasse lahusesse.

Sade: BaSO_4 , SrSO_4 (CaSO_4)

Tseentrifugaat: II ja I rühma kationid (HCl)

3. Sulfaatide lahustamiseks tuleb nad eelnevalt Na_2CO_3 toimel viia üle vastavateks karbonaatideks. Selleks kuumutatakse sadet 20 tilga Na_2CO_3 küllastatud lahusega portselankausis, segu aeg-ajalt hästi segades. Tseentrifugeeritakse. Tseentrifugaat heidetakse kõrvale, sadet aga töödeldakse uuesti Na_2CO_3 lahusega. Operatsiooni korratakse 2—3 korda. Sadet pestakse hoolikalt (2—3 korda) SO_4^{2-} -ioonide täielikuks eemaldamiseks kuuma destilleeritud veega ja lahustatakse kuumutamisel 3—5 tilgas 2n CH_3COOH lahuses.
4. Proov II rühma kationide esinemisele $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toimel NH_4OH ja NH_4Cl manulusel. II rühma kationide esinemise kindlakstegemiseks lisatakse 2 tilgale p. 2 juures saadud soolhappelisele lahusele (või esialgsele lahusele, kui puudus sade) leelise reaktsioonini 2n NH_4OH lahust, 1 tilk NH_4Cl lahust ja toimitakse saadud segusse 2—3 tilga $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahusega. Sademe teke tõestab II rühma kationide esinemist. Kui II rühm esineb, toimub eadine analüüs p. 5 järgi. II rühma puudumisel analüüsitakse lahust I rühma kationide esinemisele nii, nagu kirjeldatud lk. 23.
5. II rühma kationide eraldamine I rühma kationidest kogu uuritavas lahuses. Uuritavale lahusele lisatakse püsiva lõhnani 2n NH_4OH lahust ja 2—3 tilka 2n NH_4Cl lahust (kui p. 2 juures saadud lahust oli soolhappeline, siis NH_4Cl lisamine on tarbetu, kuna ta tekib HCl reageerimisel ammoniaagiga). Vedelikku kuumutatakse katseklaasis ja lisatakse 8—10 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahust, segatakse ja tseentrifugeeritakse. Sadet eraldamata kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades 1 tilk $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahust. Kui ilmub sade (hägu), tuleb lisada veel 4—5 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahust ja peale tseentrifugeerimist korrata kontrolli sadestumise täielikkusele.
- Kui II rühma kationide sadestumine osutub täielikuks, kuumutatakse katseklaasis olevat vedelikku mõni minut vesivannil. Sade eraldatakse lahusest tseentrifugeerides ja pestakse üks kord kuuma veega.

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

Tsentrifugaati analüsitakse Ba^{2+} , Sr^{2+} ja Ca^{2+} -ioonide esinemisele, nagu kirjeldatud punktides 7—10 või ühendatakse p. 6 saadud lahusega.

Sade: $BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$

6. II rühma karbonaatide sademe lahustamine äädikhap- pes. $BaCO_3$, $SrCO_3$ ja $CaCO_3$ sade lahustatakse kuumutamisel 8—10 tilgas $2n CH_3COOH$. Kui lahus on kergelt hägune, tuleb teda tsentrifugeerida, sade kõrvale heita ja täiesti selge tsentrifugaat viia teise katseklaasi ning analüü- sida p. 7 järgi.
7. Ba^{2+} tõestamine ja tema eraldamine lahusest $K_2Cr_2O_7$ toi- mel $NaCH_3COO$ juuresolekul. Ba^{2+} -ioon segab Sr^{2+} ja Ca^{2+} -ioonide tões- tamist, mistõttu tuleb saadud lahuses kõigepealt tõestada Ba^{2+} ja ta eraldada. Selleks lisatakse lahuse tilgale $NaCH_3COO$ ja $K_2Cr_2O_7$ lahuseid, kumbagi 1 tilk. Kollane $BaCrO_4$ sade tõestab Ba^{2+} esinemist.

Kui esineb Ba^{2+} , siis lisatakse kogu lahusele 2—3 tilka $NaCH_3COO$ lahust ja tilkhaaval $K_2Cr_2O_7$ lahust seni, kuni sademe kohal olev vedelik värvub oranžkollaseks.

Peale 1—2-minutilist kuumutamist tsentrifugeeritakse lahust ja sade heide- takse kõrvale.

Tsentrifugaati uuritakse erinevalt, sõltuvalt sellest, kas lahuses esineb Sr^{2+} või ta puudub.

Kui Sr^{2+} võib esineda, siis tuleb analüüsi jätkata p. 8—10 järgi. Kui on aga teada, et Sr^{2+} puudub, siis analüüsitakse p. 11 järgi.

Tsentrifugaat:

Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ja $(NH_4)_2CO_3$ ning teiste ammoo- nium- ühendite liig

Analüüsi- takse na- gu kirjel- datud I katiooni- de rühma puhul (lk. 23).

Sade:

$BaCrO_4$

Ei uurita

Tsentrifugaat: Sr^{2+} , Ca^{2+} ($Cr_2O_7^{2-}$)

8. Sr^{2+} ja Ca^{2+} sadestamine Na_2CO_3 liiaga. $K_2Cr_2O_7$ liiast vabanemiseks (kollane värvus segab Sr^{2+} tõestamist) lisatakse lahusele kuni tugevleelise reaktsioonini tahket Na_2CO_3 ja kuu- mutatakse katseklaasi 2—3 minutit vesivannil. Eraldunud $SrCO_3$ ja $CaCO_3$ sade tsentrifugeeritakse ja pestakse.

Sade: $SrCO_3$, $CaCO_3$

9. Sr^{2+} tõestamine ja eraldamine. $SrCO_3$ ja $CaCO_3$ sade lahustatakse 4—6 tilgas $2n CH_3COOH$ lahuses ja kui saadud lahus ei ole küllalt selge, eraldatakse sade

Tsentrifugaat:

K_2CrO_4 ja Na_2CO_3

Ei uurita.

(või hägu) tsentrifugeerimise teel ning heidetakse kõrvale.

1—2 tilgale tsentrifugaadile lisatakse 2—3 tilka CaSO_4 küllastatud lahust ja kuumutatakse vesivannil. Sr^{++} esinemise korral ilmub mõne aja pärast SrSO_4 valge hägu.

Kui esineb Sr^{++} , tuleb ta kogu lahusest eraldada, lisades viimasele liias (8—10 tilka) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ja kuumutades 10—15 minutit. Seejuures sadeneb Sr^{++} -ioon SrSO_4 -na, kuna Ca^{++} jääb lahusesse.

Sade eraldatakse tsentrifugeerides ja pestakse.

Sade: SrSO_4

Tsentrifugaat: Ca^{++} ja $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ liig

Teostatakse kontrollreaktsioon Sr^{++} peale. Selleks vabastatakse sade CaSO_4 lisandist, pestes sadet 2 korda kuuma $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lahusega. SrSO_4 viiakse Na_2CO_3 -ga kuumutades üle SrCO_3 -ks. Viimane eraldatakse tsentrifugeerides, pestakse ja lahustatakse tilgas HCl . Teostatakse leekreaktsioon. Sr^{++} puhul värvub leek karminpunaseks.

10. Ca^{++} tõestamine. Tsentrifugaadile lisatakse 4—5 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ lahust ja kuumutatakse. CaC_2O_4 valge sademe teke tõestab Ca^{++} esinemist. Kontrolliks sade tsentrifugeeritakse ja lahustatakse võimalikult väheses 2 n HCl lahuse hulgas. Saadud lahuse tilgaga teostatakse mikrokristalloskoopiline reaktsioon H_2SO_4 -ga Ca^{++} -iooni tõestamiseks (§ 13, p. 3).

Märkus: 11. Analüüsi käik Sr^{++} puudumisel Kui on teada, et Sr^{++} uuritavas lahuses puudub, töödeldakse p. 7 juures saadud tsentrifugaati 5—6 tilga $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ lahusega. Kui tekib sade (CaC_2O_4), siis eraldatakse viimane tsentrifugeerides ja lahustatakse 2—3 tilgas 2 n HCl -s.

Saadud lahuse ühe tilgaga teostatakse mikrokristalloskoopiline reaktsioon Ca^{++} -ioonile (§ 13, p. 3). Kipsi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ iseloomulike kristallide teke (vt. joon. 12) tõestab Ca^{++} -iooni esinemist.

1—2 tilgale lahusele lisatakse niisama palju NH_4Cl lahust, leelistatakse nõrgalt NH_4OH -ga ja soojendatakse keemiseni. Ca^{++} manulusel ilmub 5 tilga väskeltvalmistatud $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ küllastatud lahuse toimele valge kristalne sade — $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Sade ei lahustu äädikhappes. Sademe mittelahustuvus äädikhappes võimaldab teda eristada SrCO_3 sademest, mis võib tekkida $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lisandi tõttu kasutatavas ammooniumhüdrosüüdis.

Ba^{++} -ioon segab seda reaktsiooni.

3. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Väävelhappe toimele kaltsiumsoola lahusesse eraldub kipsi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalne sade. Uuritava lahuse tilgale alusklaasil lisatakse tilk lahjendatud H_2SO_4 ja aurustatakse kergelt, nii et tilga äärtel algaks kipsi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ väljakristallumine. Kristallide kuju sõltub Ca^{++} -ioonide kontsentratsioonist (joon. 12). Reaktsioon võimaldab tõestada 0,04 γ Ca^{++} . Piirlahjendus 1 : 25 000.

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

§ 14. II rühma kationide segu analüüs

Mitmesuguste reaktiivide toime teise rühma kationidesse on toodud tabelis 3.

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

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

IV. KATIOONIDE III RÜHM.

§ 15. Rühma üldiseloostus.

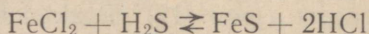
Kationide III analüütilisse rühma kuuluvad alumiiniumi, kroomi, raua, mangaani, tsingi, nikli ja koobalti ioonid. Need sadenevad rühmareaktiivi — ammooniumsulfiidi $(\text{NH}_4)_2\text{S}^*$ toimele vastavate sulfiididena, mis erinevalt I ja II rühma kationide sulfiididest on vees praktiliselt lahustumatud. III rühma sulfiidid

* Analoogiliselt ammooniumsulfiidile toimivad ka teised lahustuvad sulfiidid (Na_2S , K_2S). Praktikas kasutatakse aga peamiselt $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, kuna ei ole otstarbekas analüüsitava lahusesse viia leelismetallide katioone, mis võtaksid võimaluse nende edasiseks tõestamiseks uuritavas lahuses.

lahustuvad kergesti lahjendatud hapetes, mis annab võimaluse III rühma eraldamiseks IV ja V rühmast, mille sulfiidid ei lahustu vees ega lahjendatud hapetes.

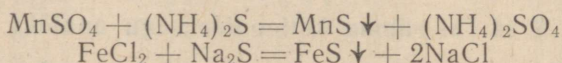
Asjaolu, et III rühma katioonide sulfiidid lahustuvad lahjendatud hapetes, IV ja V rühma katioonide sulfiidid aga mitte, seletub sellega, et esimeste lahustuvuskorruptised on märksa suuremad viimaste lahustuvuskorruptistest. Kuna sade tekib ainult juhul, kui lahuses viibivate ionide kontsentratsioonide korrutis ületab lahustuvuskorruptise, siis III rühma katioonide sadestamiseks peab S^{2-} -ioonide kontsentratsioon olema suurem kui IV ja V rühma katioonide sadestamiseks.

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



Lisaks sellele H_2S kui väga nõrk elektrolüüt ei anna S^{2-} -ioone sadestamiseks piisaval hulgal.

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



Meie poolt vaadeldavate III rühma katioonide lähtelemendid asuvad perioodilise süsteemi erinevates rühmades (II, III, VI, VII ja VIII), mistõttu ka nende omadused on väga mitmekesised. Püsivad valentsust evivad neist ainult tsink (esineb Zn^{2+} -ioonina) ja alumiinium (esineb Al^{3+} -ioonina). Ülejäänud elemendid on muutuva valentsusega. Rauda, koobaltit ja niklit tuntakse nii kahe- kui ka kolmevalentsete katioonidena, kusjuures raual on need mõlemad valentsused ligikaudu samaväärsed, seevastu aga koobaltil ja eriti niklil on iseloomulikumaks kahevalentne olek. Kroom on enamasti kolme- ja kuuevalentne. Kolmevalentsena moodustab kroom katioonid Cr^{3+} või anioonid CrO_2^- (leelises keskkonnas). Kuuevalentne kroom kuulub anioonide CrO_4^{2-} ja $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ koostisse. Veelgi muutuvam on mangaani valentsus. Analüüsi praktikas võivad esineda kahe-, nelja-, kuue- ja seitsmevalentsed mangaani ühendid. Happelises keskkonnas on püsivaimaks mangaani kahevalentneioon (Mn^{2+}), leeliseses — hapend MnO_2 (või tema hüdraat), milles mangaan on neljavalentne. Kuue- ja seitsmevalentne mangaan kuulub anioonide MnO_4^{2-} ja MnO_4^- koostisse.

Enamiku III rühma katioonide lahused on iseloomuliku värvusega. Fe^{2+} -ioonid värvivad lahuse nõrkroheliseks, Fe^{3+} — kollaseks, Mn^{2+} — nõrkroosaks, Cr^{3+} — sinivioletseks, Ni^{2+} — erkroheliseks ja Co^{2+} — roosaks.

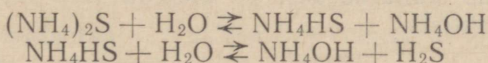
Vaadeldavate katioonide hüdroksüüdid on nõrgalt aluseliste või amfoteersetete omadustega. Reageerides hapetega moodustavad

nad sooli, milledest vees lahustuvad kloriidid, sulfaadid, nitraadid ja atsetaadid, kuna sulfiidid, karbonaadid ja fosfaadid on vees lahustumatud.

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

§ 16. Rühmareaktiivi toime

Kolmanda rühma katioonide rühmareaktiiviks on ammooniumsulfiid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Nõrga aluse ja nõrga happe soolana hüdrolüüsib $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tugevasti:



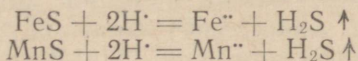
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vesilahuses esinevad seega NH_4^+ -, OH^- -, HS^- - ja S^{2-} -ioonid.

Ammooniumsulfiidi lisamisel III rühma katioone sisaldavale lahusele võivad tekkida vastavad sulfiidid või hüdrosüüdid. Juhul, kui antud katiooni hüdrosüüd on vähem lahustuv, kui tema sulfiid, moodustub rühmareaktiivi toimel hüdrosüüd ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ja $\text{Cr}(\text{OH})_3$), vastasel korral aga sulfiid (FeS , Fe_2S_3 , NiS , CoS , MnS , ZnS). Sulfiidide ja hüdrosüüdide värvus on erinev.

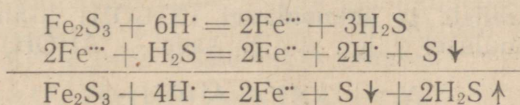
CoS , NiS , FeS	—	mustad,
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	—	roheline,
MnS	—	roosakas,
$\text{Al}(\text{OH})_3$, ZnS	—	valged.

Rühmareaktiivi toime katseliseks tundmaõppimiseks lisatakse 2 tilgale uuritava katiooni lahusele 2—3 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ lahust ja vaadeldakse eralduvate sademete värvust ja omadusi.

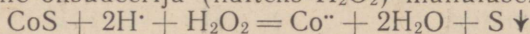
Kõik III rühma sulfiidid, välja arvatud NiS ja CoS , lahustuvad lahjendatud soolhappes ja väävelhappes, kusjuures eralduv gaasiline H_2S , näiteks:



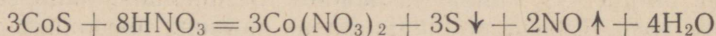
Fe_2S_3 lahustamisel taandub Fe^{3+} -ioon eralduva H_2S toimel Fe^{2+} -iooniks, kusjuures eralduv vääveli hägu:



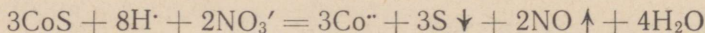
NiS ja CoS saab lahusesse viia, toimides neisse kuumutamisel happega mõne oksüdeerija (näiteks H₂O₂) manulusel:



Samuti toimib ka lämmastikhape (erikaaluga 1,2) kuumutamisel. Mõne KNO₂ või NaNO₂ kristalli lisamine kiirendab reaktsiooni. Reaktsioon kulgeb järgmiselt:

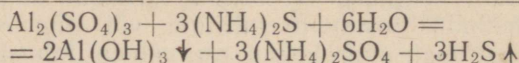
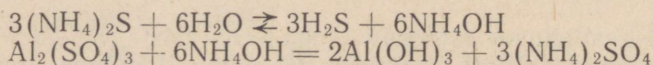


ehk

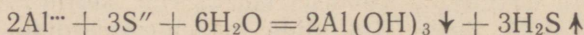


Rühmareaktiivi toimel alumiiniumi ja kroomi sooladesse sadenevad sulfiidide (Al₂S₃ ja Cr₂S₃) asemel hüdroksüidid — Al(OH)₃ (valge) ja Cr(OH)₃ (rohekas). See on põhjustatud (NH₄)₂S hüdroolüüsist, mille tõttu OH⁻-ioonide kontsentratsioon lahuses muutub küllaldaseks, et ületada Al(OH)₃ ja Cr(OH)₃ lahustuvuskorrutisi.

Näiteks:



ehk ioonsel kujul:



Teiste katioonide sulfiidid on hüdroksüididest vähem lahustuvad, mistõttu nad ka esimesena sadenevad.

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

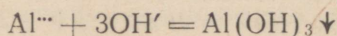
a) Sulfiidide ja hüdroksüidide lahustuvuse tõttu hapetes neutraliseeritakse uuritav lahus NH₄OH toimel. Viimane on vajalik ka (NH₄)₂S hüdroolüüsi pidurdamiseks, et vältida lahustuvate vesiniksulfiidide teket.

b) Kolmanda rühma katioonide sulfiidide (eriti NiS) koloidlahuste tekke ärahoidmiseks viiakse rühma sadestamine läbi elektrolüüdi — koagulaatori NH₄Cl juuresolekul. NH₄Cl juuresolek väldib ka Mg(OH)₂ väljasadestumist NH₄OH lisamisel.

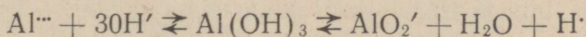
§ 17. Al⁺⁺⁺-iooni reaktsioone

Vesilahustes on Al⁺⁺⁺ värvusetu.

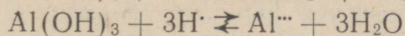
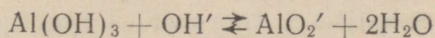
1. Sööbeleeliste ja ammoniaagi (NH₄OH) lisamisel eraldub Al⁺⁺⁺-iooni manulusel valge sültjas sade — Al(OH)₃:



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

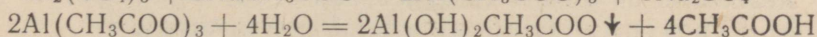
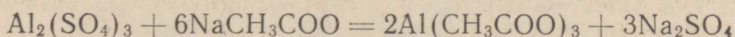


Vesinikioonide liia puhul nihkub see tasakaal vasakule ja hüdroksüülionide ülekaalu puhul paremale. Happelises keskkonnas on ülekaalus Al^{+++} -ioonid, leeliseses aga aluminaatioonid AlO_2' . Selletõttu alumiiniumhüdroksüüd lahustub nii hapetes kui ka leeliste liias:



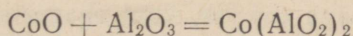
Sööbeleelise lisamisel alumiiniumsoola lahusele eraldub pH 4—5 juures $\text{Al}(\text{OH})_3$ sade. Reaktiivi edasine lisamine kutsub esile sademe lahustumise (pH 9—11 juures).

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



Hüdrolüüsi suurendamiseks tuleb lahust tugevasti veega lahjendada ja keeta.

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



Saadud sinist ühendit nimetatakse Thènard'i siniseks.

Reaktsiooni läbiviimiseks lahustatakse värskest sadestatud $\text{Al}(\text{OH})_3$ 5 tilgas 2 n HNO_3 lahuses, listakse 5—10 tilka vett, 1 tilk 0,2% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ lahust ja 6 n NH_4OH lahust kuni täieliku sadestumiseni. Sade tsentrifugeeritakse, pestakse veega ja kuivatatakse. Vähene hulk saadud kuiva sadet haaratakse väikesele filterpaberitükikesele, mis kinnitub plaatinanõela aasa külge, niisutatakse klaaspulga abil tilga kontsentreeritud väävelhappega ning kuumutatakse ja lõpuks hõõgutatakse põleti leegis.

Al^{+++} manulusel tekib tuhm tumesinine koobaltaluminaadi mass. Hõõgutamist võib teostada ka mikrotiiglis.

4. Lakkide moodustumine orgaaniliste värvainetega. Mitmed orgaanilised värvained moodustavad alumiiniumsooladega lakke. Tekkivate lakkide eredad värvused võimaldavad kasutada neid reaktsioone Al^{+++} -ioonide tõestamiseks lahuses.

a) Alisariinnaatriumsulfonaat (alisariin S)

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

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

Reaktsiooni võib teostada ka tilkmeetodil. Filterpabeririba immutatatakse $K_4[Fe(CN)_6]$ lahusega, kuivatatakse ja niisutatakse ühe tilga uuritava lahusega. Seejuures sadenevad kõik III rühma katioonid peale Al^{+++} -iooni ferrotsüaniididena ja jäävad peatuma tekkinud laigu keskele. Alumiiniumioonid aga difundeeruvad laigu äärtesse. Saadud laiku niisutatakse ühe tilga 0,1% alisariini alkoholse lahusega ja hoitakse kontsentreeritud NH_4OH lahusega täidetud anuma kaela kohal. Paber värvub seejuures violetseks (isegi Al^{+++} -ioonide puudumisel). Kui seda paberit kuivatada või niisutada 2 n CH_3COOH lahusega, siis Al^{+++} manulusel värvub paber punaseks, Al^{+++} -iooni puudumisel aga valastub.

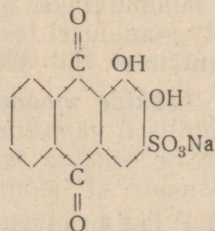
Reaktsioon on tundlik (piirlahjendus 1 : 100 000).

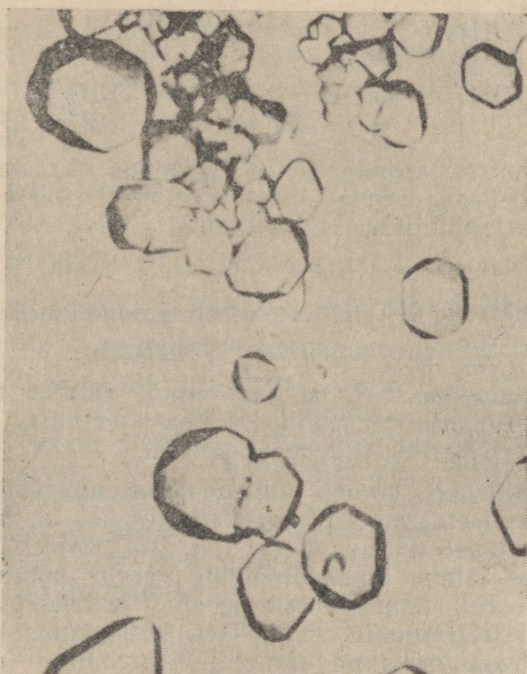
b) **Alumiinon** (auriintrikarboonhappeammoonium $(NH_4)_3C_{19}H_{11}O_3(COO)_3$) moodustab $Al(OH)_3$ -ga punase laki. Reaktsiooni läbiviimiseks lisatakse 2 tilgale alumiiniumsoola lahusele, mis sisaldab vähesel hulgal äädikhapet, 1—2 tilka 0,1%-list aluminoni lahust ja kuumutatakse vesivannil. Seejärel lisatakse NH_4OH lahust (kuni püsiva lõhnani) ja 2—3 tilka $(NH_4)_2CO_3$ lahust. Al^{+++} manulusel ilmub punane helbeline alumiiniumlakk.

Reaktsioon on väga tundlik, kuid ebaspetsiifiline. Analoogiliselt reageerivad paljud ioonid, sealhulgas kaltsium-, kroom-, raud- ja koobaltioonid. Kroomi poolt moodustatud lakk laguneb ammoniaagi toimel. Kaltsiumi lakk laguneb ammooniumkarbonaadi toimel. Raudioonid tuleb aga lahusest, eelnevalt Al^{+++} -iooni tõestamisele aluminoniga, eemaldada sööbeleelise liiaga.

5. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Uuritava lahuse tilgale alusklaasil lisatakse tilk soolhapet (lahjendatult 1:2) ja tahket $KHSO_4$ ning terake $CsCl$. Tekivad suured oktaeedrilised

* Alisariinnaatriumsulfonaadi struktuurvalem:





Joon. 13. $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristallid. $300\times$ suurendus.

$\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristallid (joon. 13). Reaktsiooni tundlikkus $0,35 \gamma \text{Al}^{+++}$.

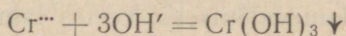
§ 18. Kroomi ionide reaktsioone

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

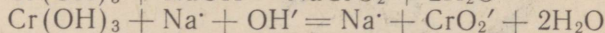
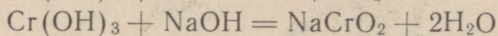
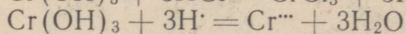
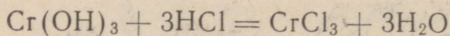
Hapendajate toimel muutub kolmevalentne kroom kuuevalentseks, moodustades anioonid CrO_4^{--} või $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$.

A. Cr^{+++} -iooni reaktsioone

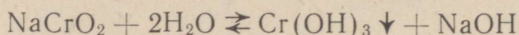
1. Sööbeleelised **NaOH** ja **KOH**, reageerides ekvivalentse hulga Cr^{+++} ühenditega, moodustavad kroomhüdrosüüdi $\text{Cr}(\text{OH})_3$ hallikasvioletse või hallikasrohelise sademe:



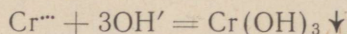
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ on amfoteerne, reageerides nii hapete kui ka leelistega:



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

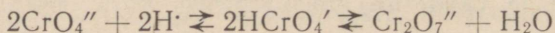


2. **Ammoniaak** (NH_4OH) sadestab kroomhüdroksüüdi:

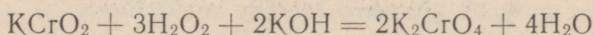


$\text{Cr}(\text{OH})_3$ lahustub NH_4OH liias ainult vähesel määral, kusjuures tekib violetne või punane lahus. Keetmisel ammoniaagi liig lendub ja $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sadeneb täielikult.

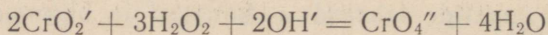
3. **Kolmevalentse kroomi hapendamine kuuevalentseks** võib toimuda nii leeliseses kui ka happelises keskkonnas mitmesuguste hapendajate toimel (H_2O_2 , Na_2O_2 , Cl_2 , Br_2 , KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ jt.). Seejuures lahuse sinakasroheline värvus muutub kollaseks või oranžiks. Kui hapendumine teostub leeliseses keskkonnas, siis tekivad CrO_4^{2-} -ioonid, happelises keskkonnas aga $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ioonid. Selle põhjuseks on asjaolu, et mainitud ioonid muunduvad teineteiseks sõltuvalt H^+ -ioonide kontsentratsioonist lahuses:



a) Hapendamist leeliseses keskkonnas teostatakse enamasti H_2O_2 või Na_2O_2 toimel. Kuna Cr^{3+} on leeliseses keskkonnas kromitina (näiteks KCrO_2), siis näiteks H_2O_2 toimet võib ette kujutada järgmiselt:



või ioonsel kujul:

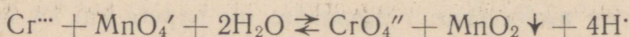


Katse teostamiseks võetakse 2–3 tilka kroom(III)soola lahust ja lisatakse 4–5 tilka 2 n NaOH lahust, 2–3 tilka 3% H_2O_2 lahust ning kuumutatakse seni, kuni lahuse roheline värvus muutub kollaseks.

Vesinikühlihapendi või naatriumühlihapendi asemel võib võtta broomvett

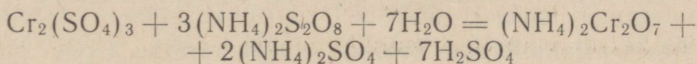


b) Neutraalses keskkonnas võib kolmevalentset kroomi hapendada kuuevalentseks, keetes lahust kaaliumpermanaganadiga:

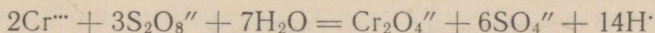


c) Happelises keskkonnas võib hapendada kaaliumpersulfaadiga $K_2S_2O_8$, ammooniumpersulfaadiga $(NH_4)_2S_2O_8$, kaaliumpermanganaadiga $KMnO_4$ ja mõnede teiste tugevate hapendajatega.

Näiteks:



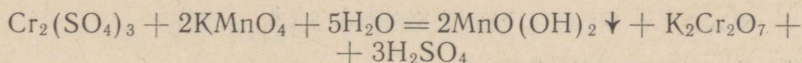
võiioonvõrrandina:



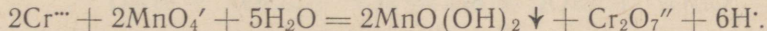
Hapendamisel kaalium- või ammooniumpersulfaadiga lisandatakse katalüsaatorina $AgNO_3$.

Võetakse katseklaasi 5–6 tilka kaalium- või ammooniumpersulfaadi lahust, 1 tilk 2 n H_2SO_4 lahust ja 1 tilk $AgNO_3$ lahust (katalüsaator). Saadud hapendussegusse viiakse sisse 2–3 tilka kolmevalentse kroomi sulfaati või nitraati (mitte aga kloriidi). Kuumutamisel muutub värvus kollaseks.

Analoogiliselt persulfaadile toimib Cr^{III} -ioonisse kaaliumpermanganaat (kuumutamisel):



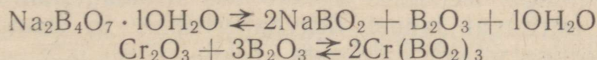
ehk



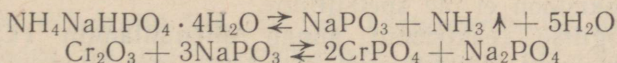
4. Katse boorakshelmega. Tsentrifugeerimisel eraldatud $Cr(OH)_3$ sade paigutatakse filterpaberiribale. Platinanõela silmus aetakse põletileegis hõõgele ja puudutatakse sellega booraksi $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ pulbrit (või nn. fosforsoola $NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O$ pulbrit). Silmusele jäänud pulbrit hõõgutatakse põletileegis seni, kuni tekib klaasjas helmes. Saadud helmel lastakse jahutada ja haaratakse sellega veidi $Cr(OH)_3$ ning kuumutatakse uuesti. Seejuures värvub algselt värvusetu helmest kroommetabaraadi $Cr(BO_2)_3$ (või kroomfosfaadi $CrPO_4$) tekke tõttu smaragd-roheliseks.

Reaktsioonid kulgevad järgmiselt:

a) booraksi puhul:



b) fosforsoola puhul:

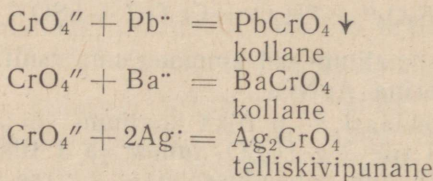


Platinatraadi vabastamiseks helmest hõõgutatakse teda põletileegis ja vabanetakse sulast massist raputamise teel.

Kroomi helme moodustumist segavad mangaan, raud, koobalt, nikkel ja vask, andes tugevaid värvusi, mis varjavad kroomi helme värvust.

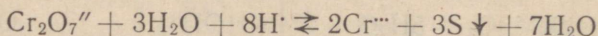
B. $\text{CrO}_4^{''}$ - ja $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$ -iooni reaktsioonid

1. Raskestilahustuvate soolade moodustumine. $\text{CrO}_4^{''}$ moodustab $\text{Pb}^{''}$ -, Ag^{\cdot} - ja $\text{Ba}^{''}$ -ioonidega äädikhappelises keskkonnas raskestilahustuvad soolad:

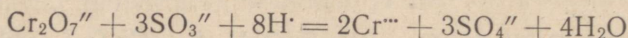


2. Kuuevalentse kroomi taandamine kolmevalentseks võib toimuda mitmesuguste taandajate toimetel (H_2S , Na_2SO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCl , H_2O_2 jt.) happelises keskkonnas:

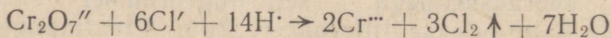
a) väävelvesiniku toimetel:



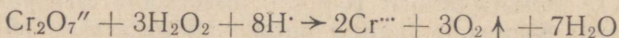
b) naatriumsulfiti toimetel:



c) soolhappe toimetel:



d) vesinikülihappendi toimetel:



Väävelhappega hapustatud kaaliumbikromaadi lahusele lisatakse taandajat (näiteks 3% H_2O_2 lahust). Lahuse oranž värvus muutub roheliseks.

3. Benzidiin $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$ hapendub kuuevalentse kroomi ionide toimetel äädikhappelises keskkonnas. Kõigepealt hapendatakse kolmevalentse kroomi ionid vesinikülihappendiga või naatriumülihappendiga leelises keskkonnas kromaatioonideks, kantakse tilk uuritavat lahust filterpaberiribale ja toimitakse sellesse benzidiinatsetaadi lahusega. Tekib sinine laik.

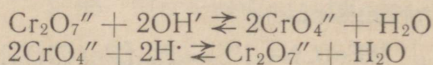
Benzidiin hapendub ka paljude teiste hapendajate toimetel, mille tõttu reaktsioon ei ole spetsiifiline.

Analoogilise reaktsiooni annab difenüülamiin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$. Selle reaktsiooni läbiviimiseks asetatakse portselantiigli kaanele 1 tilk difenüülamiini lahust kontsentreeritud väävelhappes ja lisatakse mõni tilk uuritavat lahust. Lahus värvub intensiivselt

siniseks. Reaktsioon võimaldab tõestada 0,25 γ kroomi. Piirlahendus 1 : 200 000.

4. **Kroomperoksüüdi CrO₅ tekke reaktsioon.** Kaaliumbikromaadi happelisele lahusele lisatakse 5 tilka eetrit või amüülalkoholi ja 1 tilk 3% H₂O₂ lahust. Loksutatakse. Eetri või amüülalkoholi kiht värvub kroomperoksüüdi tekke tõttu siniseks. Reaktsioon on väga spetsiifiline, kuid vähetundlik (piirlahendus 1 : 50 000). Teised ioonid ei sega seda reaktsiooni.

5. **Kromaatide ja bikromaatide vastastikune muundumine.** Leelise liias nihkub reaktsiooni tasakaal bikromaatide lahustes kromaatioonide tekke suunas; happe lisamisel aga bikromaatioonide tekke suunas. Selletõttu on leeliseses keskkonnas ülekaalus kromaatioonid, happelises aga bikromaatioonid, mida on näha ka lahuse värvusest (kromaatioonid on kollased, bikromaatioonid — oranžpunased).

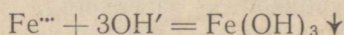


§ 19. Raua ionide reaktsioone

A. Fe⁺⁺⁺-iooni reaktsioone

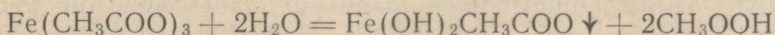
Kolmevalentse raua soolade lahused on kollased või punakaspruunid.

1. **Sööbeleelised NaOH ja KOH ning ammoniumhüdroksüüd NH₄OH** annavad Fe⁺⁺⁺-ioonidega punakaspruuni sademe — Fe(OH)₃:



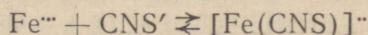
Fe(OH)₃ ei ole amfoteerne ja ei lahustu leelise liias ega ka ammoniumsoolade manulusel.

2. **Naatriumatsetaat NaCH₃COO** moodustab Fe⁺⁺⁺-ioonidega rauaatsetaadi Fe(CH₃COO)₃, mida on näha lahuse muutumisest punakaspruuniks. Kui lahust lahjendada ja kuumutada keemiseni, sadeneb Fe(CH₃COO)₃ hüdrolüüsi tõttu aluselise soola pruun sade:

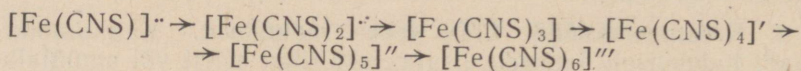


Ka Al⁺⁺⁺-ioon annab NaCH₃COO-ga analoogilise reaktsiooni ainult selle vahega, et Al(OH)₂CH₃COO sade on valge. Teised III rühma katioonid NaCH₃COO-ga sadet ei moodusta.

3. **Ammooniumrodaniid NH₄CNS või kaaliumrodaniid KCNS** annab neutraalses või nõrgalt happelises lahuses Fe⁺⁺⁺-iooniga veripunase komplekskatiooni [Fe(CNS)]⁺⁺:



Reaktiivi edasisel lisandamisel tugevneb värvus rea kompleksühendite tekke tõttu:

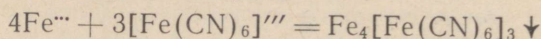


Seda reaktsiooni võib teha tundlikumaks, lisandades amüülalkoholi või eetrit. Neis lahustuvad ülalmainitud kompleksühendid rohkem kui vees ja nende punasevärviline kiht jääb vesilahuse peale.

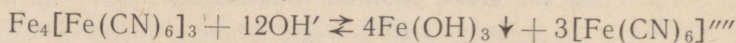
Kolmevalentse raua reaktsiooni lahustuvate rodaniididega segavad oblikhape, fosforhape, pürofosforhape ja fluoriidid, mis moodustavad Fe''' -ioonidega enampüsivaid kompleksühendeid.

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

4. Kaaliumferrotsüaniid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ moodustab Fe''' -iooniga mõõdukalt happelises keskkonnas tumesinise lahuse või sademe — $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (berliinisine):



Berliinisine ei lahustu hapetes ja laguneb sööbeleeliste toimel, moodustades $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

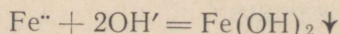


Berliinisine tekke reaktsioon on kõige kasutatavamaks reaktsiooniks Fe''' -iooni tõestamisel.

B. Fe'' -iooni reaktsioone

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

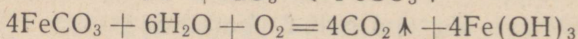
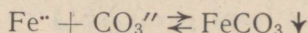
1. Sööbeleelised NaOH ja KOH sadestavad kahevalentse raua lahusest $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



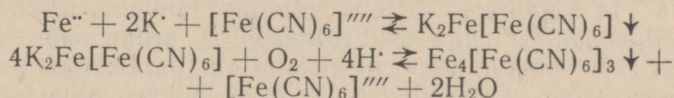
Sade on valge, kuid õhuhapniku toimel hapendub $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ks, muutudes algul määrdunult roheliseks ja lõpuks pruuniks. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ei lahustu leelistes.

2. Ammooniumhüdrosüüd NH_4OH sadestab $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ainult osaliselt. Ammooniumsoolade manulusel sadestumist ei toimu, kuna $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suhteliselt suure lahustuvuskorrutise tõttu ($4,8 \cdot 10^{-16}$) ei piisa ammooniumhüdrosüüdi ja NH_4 -soolade lahustes olevaist OH' -ioonidest $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sadestamiseks.

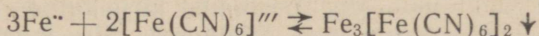
3. Leelismetallide ja ammooniumi karbonaadid moodustavad Fe'' sooladega valge sademe — FeCO_3 , mis õhu käes muutub $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tekke tõttu kiiresti pruuniks:



4. Kaaliumferrotsüaniid $K_4[Fe(CN)_6]$ sadestab Fe^{2+} soolade lahustest valge sademe — $K_2Fe[Fe(CN)_6]$. Õhu käes seistes muutub sade berliinisinise tekke tõttu siniseks:



5. Kaaliumferritsüaniidi $K_3[Fe(CN)_6]$ toimel Fe^{2+} soola lahusesse eraldub turnbulli sinise $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ mahukas sinine sade:

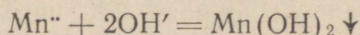


Raua vähese sisalduse korral tekib turnbulli sinise kolloidlahus. Sade ei lahustu soolhappes, laguneb aga sööbeleelistes, moodustades $Fe(OH)_2$, mis muutub õhu käes seistes pruuniks.

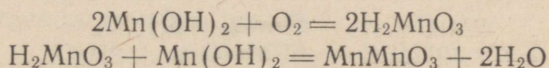
§ 20. Mn^{2+} -iooni reaktsioone

Mangaanisoolade lahused on nõrkroosad. Lahjendatud lahused on värvusetud.

1. Sööbeleelised $NaOH$ ja KOH moodustavad Mn^{2+} -ioonidega valge sademe — $Mn(OH)_2$, mis lahustub hapetes ja ammoniumsoolade liias, kuid ei lahustu leelistes:



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

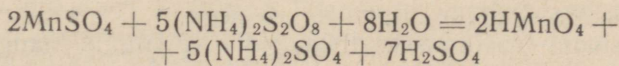


2. Ammoniaak (NH_4OH) sadestab $Mn(OH)_2$ ainult osaliselt, kuna tekkiv sade lahustub ammoniumsoolades.

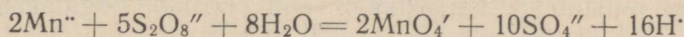
3. Mn^{2+} hapendamine MnO_4^- -iooniks. Hapendajad ammoniumpersulfaat ($(NH_4)_2S_2O_8$), $AgNO_3$ manulusel, pliioksiid PbO_2 (või mennik Pb_3O_4) ja naatriumvismutaat $NaBiO_3$ hapendavad Mn^{2+} -iooni MnO_4^- -iooniks. MnO_4^- -iooni roosakasvioletse värvuse tõttu võimaldab see reaktsioon Mn^{2+} -iooni tõestamist.

Vaatleme mõningaid Mn^{2+} -iooni hapendamise võimalusi.

a) Hapendamine ammoniumpersulfaadiga ($(NH_4)_2S_2O_8$) viiakse läbi katalüsaatori — Ag^+ -ioonide — juuresolekul:



ehk ioonvõrrandina:

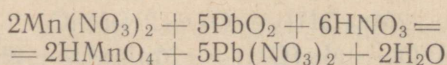


Ammoniumpersulfaadi ($(NH_4)_2S_2O_8$) küllastatud lahuse 3—4 tilgale lisatakse 1 tilk 2 n HNO_3 lahust, 2 tilka 0,1 n $AgNO_3$

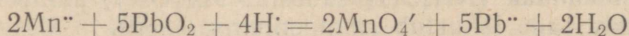
lahust ja kuumutatakse (mitte keeta!). Kuumasse hapendussegusse viiakse klaaspulga abil minimaalne hulk Mn^{II} sisaldavat uuritavat lahust (mis ei tohi sisaldada Cl^- -ioone* ja segatakse. Violetse värvuse ilmumine tõestab mangaani esinemist. Kui aga tekib $MnO(OH)_2$ pruun sade, siis see näitab, et Mn^{II} -ioonide kontsentratsioon oli liialt kõrge. Sel juhul korratakse katset, lahjendades uuritava lahuse tilka eelnevalt mõne tilga veega.

Kuna Cr^{VI} -ioon hapendub samuti ammooniumpersulfaadi toimel, andes $Cr_2O_7^{2-}$, võib Mn^{II} tõestamist kirjeldatud reaktsiooniga ühte viia krooni tõestamisega. Seejuures, olles teostanud reaktsiooni Mn^{II} tõestamiseks, nagu kirjeldatud eespool, lisatakse samasse katseklaasi veel 2—3 tilka uuritavat lahust ja kuumutatakse uuesti. Eraldunud $MnO(OH)_2$ sade eemaldatakse tsentrifugeerimisel ja tsentrifugaadis tõestatakse peale jahtumist $Cr_2O_7^{2-}$ -ioon, muutes viimase CrO_5 -ks (vt. § 18, B, p. 4).

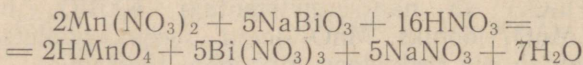
b) Hapendamine pliidioksüüdiga PbO_2 . Puistatakse katseklaasi veidi PbO_2 , lisatakse 2—3 tilka HNO_3 (erikaal 1,2) ja kuumutatakse. 1—2 minuti pärast lahust tsentrifugeeritakse ja, ilma et oleks sadet eraldanud, vaadeldakse lahuse värvust. Kui see on punakasvioletne (MnO_4^- -iooni värvus), siis sisaldab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



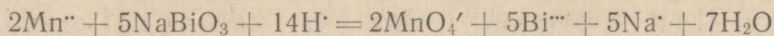
ehk



c) Hapendamine naatriumvismutaadiga $NaBiO_3$ kulgeb järgmiselt:



ehk



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

Reaktsiooni teostamiseks lisatakse 1—2 tilgale mangaansoola lahusele 1—2 tilka HNO_3 lahust (erikaal 1,2) ja 2—3 tilka vett. Seejärel puistatakse katseklaasi veidi $NaBiO_3$. Segatakse, reak-

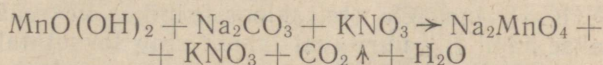
* Reaktsiooni segavad kloriidid, mis lagundavad permanganhappe: $2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{II} + 5Cl_2 \uparrow + 8H_2O$.

tiivi liig sadestatakse tsentrifugeerimisel ja vaadeldakse lahuse värvust. See reaktsioon on väga tundlik ja kergesti teostatav, kuid õnnestub ainult täielikul Cl⁻-ioonide puudumisel uuritavas lahuses.

4. Benzidiin C₁₂H₈(NH₂)₂' värvub mangaansoolade toimel siniseks.

Mangaan(II)soola lahuse tilka filterpaberil töödeldakse 1—2 tilga 6 n NaOH või KOH lahusega. Oodatakse 1—2 minutit. Seejuures tekib Mn(OH)₂, mis õhuhapniku toimel hapendub kii-
restli MnO(OH)₂-ks. Laik muutub seejuures pruuniks. Kui nüüd toimida laigusse benzidiinatsetaadi lahusega, siis hapendab MnO(OH)₂ viimase ja laik muutub siniseks (vt. CrO₄²⁻ vastavat reaktsiooni). Reaktsioon võimaldab tõestada 0,15 γ Mn²⁺. Piir-
lahjendus 1 : 330 000. Mitmesugused hapendajad (sealhulgas CrO₄²⁻-ioonid) segavad seda reaktsiooni.

5. Helme saamine. Kuuma platinatraadi silmusega haara-
takse Na₂CO₃ ja KNO₃ pulbrite segu ja kuumutatakse põleti
hapendavas leegis kuni segu sulamiseni. Sula massiga puudu-
tatakse uuritavat ainet ja kuumutatakse hapendavas leegis.
Jahtumisel vaadeldakse saadud helme rohelist värvust (manga-
naadi teke):



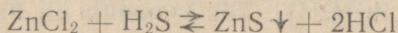
Saadud ühend Na₂MnO₄ sisaldab kuuevalentset mangaani (Mn^{VI}). Seda reaktsiooni segavad katioonid, mis annavad samades tingimustes musta helme, näiteks Co²⁺, Ni²⁺ ja Cu²⁺.

Reaktsioon on väga tundlik.

§ 21. Zn²⁺-iooni reaktsioone

Zn²⁺-ioon on värvusetu.

1. Väävelvesinik H₂S moodustab Zn²⁺-ioonidega tsinksulfiidi valge sademe:



Erinevalt teistest III rühma katioonidest sadenevad Zn²⁺-ioonid väävelvesinikuga happelises keskkonnas, mis võimaldab tema tõestamist H₂S abil. Keskkonna happelisus ei või aga ületada pH 1,5.

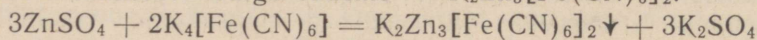
Vajaliku pH loomiseks lisandatakse lahusele formiaatpuhverlahust, mida valmistatakse sipelghappe HCOOH ja ammooniumformiaadi HCOONH₄ segust.

Formiaatpuhvri asemel võib vajaliku pH saamiseks lisada 0,05 n HCl lahust hulgas, mis võrdub uuritava lahuse 1/4 mahuga.

Eelnevalt puhvri või HCl lisamisele tuleb uuritav lahus võrdlemisi täpselt neutraliseerida, vastasel korral sadeneksid koos

tsingiga ka koobalt ja nikkel. Neutraliseeritakse kaltsiumkarbonaadiga külmalt, sest kuumutamisel CaCO_3 hüdrolüüsiks. Peale CO_2 eraldumise lõppemist lahustatakse tsentrifugeeritakse ja sade (III rühma teiste kationide hüdroksüüdid ja CaCO_3 liig) heidetakse kõrvale. Tsentrifugaadile lisatakse 5 tilka formiaatpuhvrit või $\frac{1}{4}$ mahust 0,05 n HCl lahust, mida mõõdetakse täpselt tilkade arvu järgi. Saadud segu kuumutatakse vesivannil ja läbi kuumutatud lahuse juhitakse väävelvesinikku. Zn^{2+} -ioonide manulusel tekib valge ZnS sade, mis lahustub kontsentreeritud HCl (erikaal 1,19) lisamisel. Ei lahustu aga sade, siis võib see olla väävel. Katset tuleb korrata.

2. Kaaliumferrotsüaniid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ moodustab Zn^{2+} -iooniga leelistes lahustuva valge sademe — $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$:

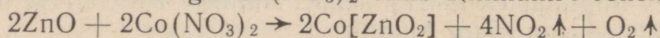


See reaktsioon võimaldab Zn^{2+} eristada Al^{3+} -ioonist, kuna viimane $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ga sadet ei anna.

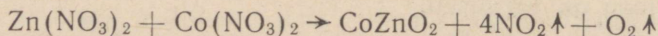
3. Kaaliumferritsüaniid $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ annab Zn^{2+} -iooniga tsinkferritsüaniidi pruunikaskollase sademe — $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Sade lahustub soolhappes ja ammooniumhüdroksüüdis.

4. Difenüülitiokarbazoni (ditizooni) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{SC}-\text{NH}_2-\text{NHC}_6\text{H}_5$ lahusele (tetrakloorsüsinikus või väävelsüsinikus) lisatakse mõni tilk uuritavat lahust ning loksutatakse. Reaktiivilahus värvub Zn^{2+} esinemise korral purpurunaseks.

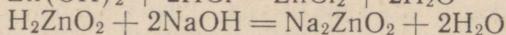
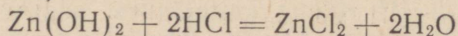
5. Rinmann'i rohelise teke. Tsinkoksüüdi kuumutamisel vähese hulga koobaltnitraadiga $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ tekib Rinmann'i roheline:



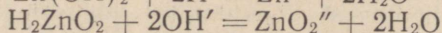
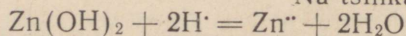
Värskelt sadestatud $\text{Zn}(\text{OH})_2$ paigutatakse filterpaberiribale, mis on eelnevalt niisutatud $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ lahuse tilgaga ja kuumutatakse tiiglikaanel ettevaatlikult kuni paberi tuhastumiseni. Tekib roheline tuhk:



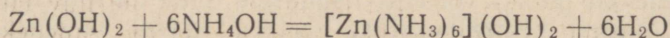
6. Sööbeleelised NaOH ja KOH moodustavad Zn^{2+} -ioonidega valge sademe — $\text{Zn}(\text{OH})_2$, mis lahustub nii hapetes kui ka leelistes (amfoteerne):



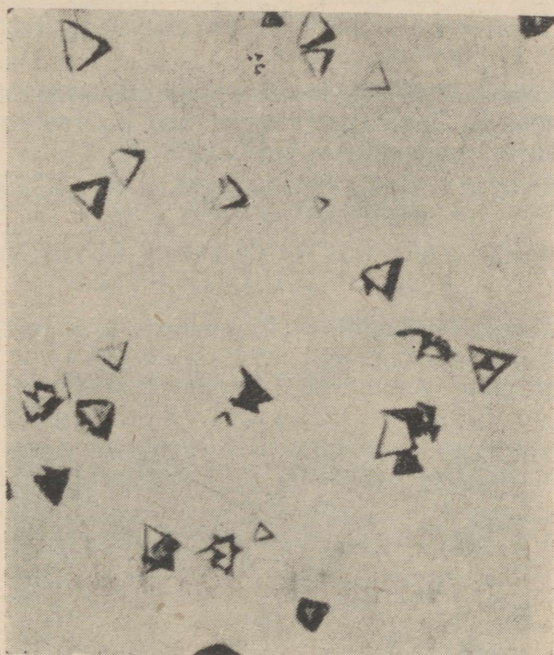
Na-tsinkaat



7. Ammooniumhüdroksüüd NH_4OH sadestab tsinkhüdroksüüdi valge sademe, mis lahustub NH_4OH liias ja ammooniumsoolade lahustes kompleksioonide $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ või $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tekke tõttu:



8. **Mikrokristalloskoopiline reaktsioon.** Uuritava neutraalse lahuse tilgale alusklaasil lisatakse juurde 1 tilk 1 n KOH või 1 n NaOH lahust. Seejärel asetatakse tilga väärele NaHCO_3 pulbrit. Mõne minuti pärast tekivad värvusetud $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 8\text{ZnCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kristallid (joon. 14). Reaktsioon võimaldab tõestada $0,01\gamma\text{Zn}^{2+}$.

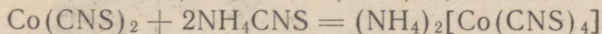
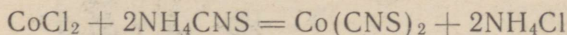


Joon. 14. $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 8\text{ZnCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kristallid. $300\times$ suurendus.

§ 22. Co^{2+} -iooni reaktsioone

Co^{2+} -ioon on vesilahustes roosa.

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



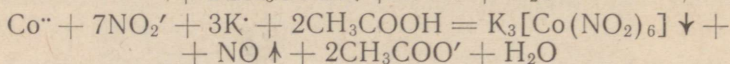
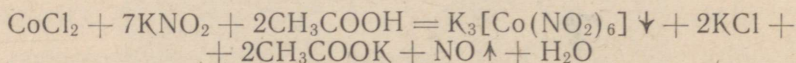
Kompleks $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ ei ole püsiv. Et vähendada tema dissotsiatsiooni, lisatakse reaktiivi liias (s. o. CNS^- -ioone).

2—3 uuritava lahuse tilgale lisatakse 8—10 tilka NH_4CNS küllastatud lahust (veel parem, kui lisada vähe tahket soola) ja 5—6 tilka amüülalkoholi. Koobaltioonide manulusel värvub amüül-

alkoholi kiht siniseks. Seda tundlikku ja spetsiifilist reaktsiooni segab Fe^{3+} , mis NH_4CNS -ga annab veripunase värvuse. Viimane maskeerib Co^{2+} värvust. Selletõttu Fe^{3+} -ioon seotakse eelnevalt NH_4F või NaF toimel kompleksina $[\text{FeF}_6]^{3-}$, mis ei reageeri rodaniididega.

1—2 tilgale nõrgalt happelisele uuritavale lahusele lisatakse (Fe^{3+} -iooni esinemise korral) mõni milligramm tahket fluoriidi (NaF või NH_4F) ja toimitakse pideval segamisel 5 tilga NH_4CNS küllastatud lahusega atsetoonis. Olenevalt Co^{2+} kontsentratsioonist ilmub sinine või roheline värvus.

2. Kaaliumnitrit KNO_2 moodustab koobaltsoolade kontsentreeritud lahustega happelises keskkonnas kollase kristalse kaaliumkoobaltinitriti sademe — $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



3. Mikrokrystalloskoopiline reaktsioon teostatakse ammoooniumtetrarodaanmerkuriadiga $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Selleks asetatakse neutraalse või nõrgalt happelise uuritava lahuse tilk



Joon. 15. $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ kristallid. $60\times$ suurendus.

alusklaasile ja aurustatakse kuivaks. Aurustusjäägile lisatakse 1 tilk $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ lahust. Moodustuvad $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ intensiivselt sinised prisma- ja kolmnurgakujulised kristallid (joon. 15). Tsinksoola juuresolek tõstab reaktsiooni tundlikkust.

Fe^{+++} manulusel tuleb eelnevalt reaktiivi lisamisele viia uuri-tava lahuse tilgasse terake NaF .

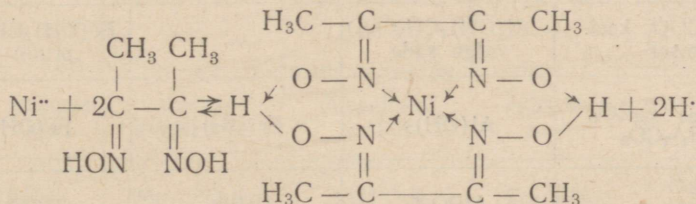
4. Helme saamine. Booraks või fosforsool annab koobaltühenditega kokkusulatamisel sinise helme. Suure hulga nikli manulusel värvuvad helmed pruuniks.

Plaatinanõela silmusega haaratakse veidi fosforsoola ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) või booraksit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ja kuumutatakse põleti oksüdeerivas leegis seni, kuni tekib klaasjas tilk (NaPO_3 või $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Saadud klaasjat helmest kastetakse uuri-tavasse lahusesse või tahkesse ainesse ja viiakse uuesti leeki, kus hoitakse läbipaistva sulami moodustumiseni. Koobalti manulusel tekib sinine helmes.

§ 23. Ni⁺⁺-iooni reaktsioone

Ni⁺⁺-ioon on vesilahustes roheline.

1. Dimetüülglüoksiim (Tšugajevi reaktiiv) $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$ moodustab nikkeldimetüülglüoksiimi roosakaspunase sademe, mis lahustub mineraalhapetes, olles ammoniaagis lahustumatu.



Nikli kompleksisisises ühendis dimetüülglüoksiimiga sisaldub 2 kuueliikmelist ja 2 viieliikmelist ringi, millede koostisse kuulub kahevalentse nikli ion. Kuueliikmeliste ringide moodustamisest võtavad osa 2 vesinikuaatomit, mis on hapniku aatomiga seotud nn. vesiniksideme abil (valemis noolega märgitud).

Vaadeldavat reaktsiooni segavad Fe^{++} -ioonid, mis annavad dimetüülglüoksiimiga punase värvuse. Samuti peavad kõrvaldatud olema katioonid, mis NH_4OH -ga annavad värvunud sademeid (näiteks Fe^{+++}), sest viimased võivad varjata reaktsiooni.

Teostades reaktsiooni filterpaberil Na_2HPO_4 manulusel võib tõestada Ni^{++} ka segavate ionide juuresolekul. Selleks tilgutatakse tilk Na_2HPO_4 lahust filterpaberile ja puudutatakse uuritava lahusega täidetud kapillaariga märja laigu keskkoha. Nüüd toimatakse laiguse uuesti Na_2HPO_4 lahusega, seejärel tõmmatakse reaktiiviga täidetud kapillaariga joon ümber laigu keskosa ning

III rühma katioonide

Reaktiivid	Katioonid		
	Al ⁺⁺⁺	Cr ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺
(NH ₄) ₂ S	Al(OH) ₃ valge sade	Cr(OH) ₃ hallikasroheline või hallikas- violetne sade	Fe ₂ S ₃ must sade
NaOH või KOH	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	Fe(OH) ₃ pruun sade
KOH või NaOH liias, keetmisel	Ei anna sadet (tekib AlO ₂ ')	Cr(OH) ₃	Fe(OH) ₃
KOH või NaOH liig H ₂ O ₂ juures- olekul keetmisel	Ei anna sadet (tekib AlO ₂ ')	Ei anna sadet (tekib kollane CrO ₄ '')	Fe(OH) ₃
NH ₄ OH	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	Fe(OH) ₃
NH ₄ OH liig am- mooniumsoola juu- resolekul	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	Fe(OH) ₃
NaCH ₃ COO keet- misel	Al(OH) ₂ CH ₃ COO valge sade	—	Fe(OH) ₂ CH ₃ COO pruun sade
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃	Al(OH) ₃	Cr(OH) ₃	Fe(OH) ₃
Na ₂ HPO ₄	AlPO ₄ * valge sade	CrPO ₄ roheline sade	FePO ₄ * kollakas sade
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Ei anna sadet	—	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ sinine sade
K ₃ [Fe(CN) ₆]	—	—	—
Oksüdeerijad	—	Kollase (CrO ₄ '') või oranži (Cr ₂ O ₇ '') lahuse teke	—
Na ₂ B ₄ O ₇ või NaNH ₄ HPO ₄ helses	—	Roheline	—

* AlPO₄ ja FePO₄ sademed lahustuvad äädikhappes raskesti. Kõik üle-

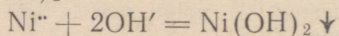
Katioonid				
Fe ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺
FeS must sade	MnS määrduvad roosa sade	ZnS valge sade	CoS must sade	NiS must sade
Fe(OH) ₂ rohe- kas kiiresti pruunistuv sade	Mn(OH) ₂ valge kiiresti pruunistuv sade	Zn(OH) ₂ valge sade	Aluseliste soo- lade sinine sade	Ni(OH) ₂ rohekas sade
Fe(OH) ₂	Mn(OH) ₂	Ei anna sadet (tekib ZnO ₂ '')	Co(OH) ₂ roosa sade	Ni(OH) ₂
Fe(OH) ₃	MnO(OH) ₂ pruun sade	Ei anna sadet (tekib ZnO ₂ '')	Co(OH) ₃ tumepruun sade	Ni(OH) ₂
Fe(OH) ₂	Mn(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Aluselised soolad	Aluselised soolad
Pikkamisi sadeneb hapen- dumise tule- musena Fe(OH) ₃	Pikkamisi sade- neb hapendu- mise tulemu- musena Mn(OH) ₂	[Zn(NH ₃) ₆] ⁺⁺	[Co(NH ₃) ₆] ⁺⁺	[Ni(NH ₃) ₆] ⁺⁺
—	—	—	—	—
Valge pruunis- tuv sade	MnCO ₃ valge sade	Aluselised soolad	Aluselised soolad	NiCO ₃ roheline sade
Fe ₃ (PO ₄) ₂ valge sade	Mn ₃ (PO ₄) ₂ valge sade	Zn ₃ (PO ₄) ₂ valge sade	Co ₃ (PO ₄) ₂ violetne sade	Ni ₃ (PO ₄) ₂ roheline sade
Fe ₂ [Fe(CN) ₆] valge sade	Valge sade	K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ valge sade	Roheline sade	Kahvatu- roheline sade
Fe ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ sinine sade	Pruun sade	Kollane sade	Tumepunane sade	Kollakas- pruun sade
Fe ⁺⁺⁺	Punakasvio- letne lahus (MnO ₄ [']) või pruun sade [MnO(OH) ₂]	—	Co(OH) ₃ tumepruun sade	Ni(OH) ₃ must sade
Pruun või rohekas	Violetne	—	Sinine	Pruun

jäänud fosfaadid lahustuvad äädikhappes hästi.

töödeldakse NH_3 aurudega. Ni^{2+} manulusel moodustub roosa rõngas, suure kontsentratsiooni puhul aga värvub kogu laik roosakaspunaseks.

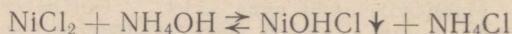
Na_2HPO_4 ülesandeks selles reaktsioonis on siduda segavaid katioone raskestilahustuvate fosfaatidena laigu keskel, kuna enamlahustuv nikkelfosfaat liigub laigu äärtesse, kus teda ka tõestatakse Tšugajevi reaktiiviga.

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

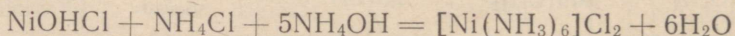


Sade lahustub hapetes ja ammooniumsoolades, kuid ei lahustu sööbeleelise liias.

3. Ammooniumhüdrosüüd NH_4OH moodustab aluselise soola sademe:



Aluseline sool lahustub NH_4OH liias, moodustades sinise kompleksühendi:



§ 24. III—I rühma kationide segu analüüs

Kolmanda rühma kationide olulisemad reaktsioonid on antud tabelis 5.

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

a) Ammoniaak-meetodi puhul põhineb alarühmadesse jaotamine NH_4OH toimel ammooniumsoolade juuresolekul, kusjuures Al^{3+} , Cr^{3+} ja Fe^{3+} sadenevad hüdrosüüdidenä, kuna Mn^{2+} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ja $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ jäävad lahusesse.

b) Leelismeetodi puhul toimub alarühmadeks jagamine keetmisel NaOH liiaga, kusjuures Al^{3+} - ja Zn^{2+} -ioonid jäävad lahusesse (aluminaatioonina AlO_2' ja tsinkaatioonina ZnO_2''), kõik ülejäänud III rühma katioonid sadenevad aga hüdrosüüdidenä.

c) Vesinikülihappend-meetodi puhul toimitakse uuritavasse lahusesse leelise liiaga H_2O_2 juuresolekul. Seejuures Al^{3+} ja Zn^{2+} muutuvad samuti anioonideks AlO_2' ja ZnO_2'' ning jäävad koos CrO_4'' -ioonidega (mis tekivad Cr^{3+} hapendamisel vesinikülihappendiga) lahusesse. Kõik ülejäänud katioonid sadenevad välja ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ ja $\text{Ni}(\text{OH})_2$).

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

III-I rühma kationide segu analüüsi skeem (ammoniaak-meetod)

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

Kui sade ei lahustu täielikult, siis see viitab II rühma sulfaatide esinemisele. Sel juhul, peale lahuse hapustamist mõne tilga 2nHCl-ga ja kuumutamist 2—3 minutit vältel, lahustumata jäänud sadet (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4) tseentrifugeeritakse ja pestakse. Sadet analüüsitakse, nagu kirjeldatud tabelis 4, p. 3, lahust aga — nagu kirjeldatud allpool.

2. Eelkatsed. NH_4^+ , Fe^{3+} ja Fe^{2+} tõestamine (lahuse üksikosades). Eelnevalt süstemaatilisele analüüsile tõestatakse NH_4^+ , kuna hiljem me viime ta ise rühmareaktiiviga uuritavasse lahusesse. Samuti tuleb tõestada raua katioonid, mis analüüsi käigus muudavad valentsi.

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

b) Fe^{2+} ja Fe^{3+} -ioonid tõestatakse $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ja $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ abil HCl-ga hapustatud lahuse üksikosades. Siniste sademete $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ja $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ teke viitab Fe^{2+} ja Fe^{3+} esinemisele. Fe^{3+} -iooni võib tõestada ka NH_4CNS -ga.

Lahus: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , II ja I rühma katioonid (HCl).

3. III rühma kationide sadestamine $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toimel NH_4OH ja NH_4Cl manulusel; Cl^- -ioonide eemaldamine sademest. III rühma katioonid sadenevad paljude II ja I rühma kationide reaktiivide toimel, mille tõttu tuleb kõigepealt eraldada. Selleks võetakse tseentrifugiklaasi 20—25 tilka (mitte rohkem) uuritavat lahust ja, lisanud 6—8 tilka NH_4Cl lahust, neutraliseeritakse lahuses olev hape ammoniaagiga, sest vastasel korral ei saaks III rühma kationide hapest lahustuvad sulfiidid ja hüdroksüüdid sadeneda. Kuna NH_3 liig põhjustab NiS ja teiste sulfiidide kolloidlahuste teket, siis tuleb neutraliseerida ettevaatlikult, lisades 2n NH_4OH lahust tilkhaaval ja pidevalt segades, kuni tekib püsiv hägu (või lahus muutub nõrkleeliseks). Sellisel ettevalmistatud lahuse kuumutatakse peaaegu keemiseni ja sadestatakse 12—15 tilga $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ lahusega (segada). Sademe koaguleerimiseks kuumutatakse vedelikku vesivannil mõni minut, mille järel lahus tseentrifugeeritakse ja kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades 1 tilk $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ lahust. Kui sadestumine osutub mittetäielikuks, lisatakse veel 5—6 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, kuumutatakse, tseentrifugeeritakse ja kontrolli korratatakse.

Olles saavutanud täieliku sadestumise, valatakse tseentrifugaat teise katseklaasi, kuna sadet pestakse väga hoolikalt (2—3 korda) kuuma veega, millele on sademe peptisatsiooni ärahoidmiseks lisatud NH_4NO_3 . Pesemise eesmärgiks on kõrvaldada sademest täielikult Cl^- -ioonid, mis hiljem takistavad Mn^{2+} tõestamist (Mn^{2+} hapendamise MnO_4^- -ks, vt. p. 6-a).

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

Tsentrifugaat: Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ning teiste NH_4 -soolade liig.

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

4. Lahuse ettevalmistamine II ja I rühma katioonide tõestamiseks. Et vältida $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hapendumist $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ks õhu happiku toimel ja sellele kaasuvat II rühma katioonide sadestumist sulfaatidena, tuleb otsekohe peale tsentrifugeerimist hapendada $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ liig, keetes selleks lahust happega.

Lahus: Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} , Mn^{++} , Zn^{++} , Co^{++} , Ni^{++} (HNO_3).

6. Co^{++} ja Mn^{++} tõestamine lahuse üksikosades. Mn^{++} - ja Co^{++} -ioonid võivad III rühma katioonide edasisel jaotamisel alarühmadeks sattuda nii sademesse kui ka lahusesse, milletõttu on otstarbekohane tõestada nad eelnevalt analüüsile lahuse üksikosades.

a) Mn^{++} tõestamine. Tilka lahust lahjendatakse 8–10 tilga veega, hapustatakse 1–2 tilga HNO_3 -ga ja toimitakse külmalt mõne tera NaBiO_3 -ga. Katseklaasi sisu segatakse ja minuti pärast tsentrifugeeritakse. Lahuse punakasvioletne värvus (MnO_4^- tekke tõttu) tõestab Mn^{++} esinemist.

Võib kasutada Mn^{++} tõestamiseks ka reaktsioone PbO_2 või $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -ga (§ 20, p. 3). Kõik need reaktsioonid õnnestuvad ainult täielikul Cl^- -ioonide puudumisel.

b) Co^{++} tõestamine. Lahuse 2 tilgale lisatakse 8–10 tilka NH_4CNS küllastatud lahust (või tahket soola). Kui esineb Fe^{+++} , tuleb ta siduda kompleksiks $[\text{FeF}_6]^{3-}$, lisades selleks NH_4F või NaF lahust, kuni kaob $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ punane värvus. Seejärel lisatakse 5–7 tilka amüülalkoholi (või tema segu eetriga) ja loksutatakse. Alkoholi kihi sinine värvus viitab $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ moodustumisele.

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

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

Lahus valatakse portselankaussi, hapustatakse äädikhappes ja koondatakse vesivannil umbes poole mahuni. Sadenenud väävel eemaldatakse tsentrifugeerimisel. Tsentrifugaat aurustatakse kuivaks ja hõgutatakse NH_4 -soolade eemaldamiseks (suur NH_4 -soolade liig takistaks II rühma sadestamist). Jahtunud jääk lahustatakse 10–12 til-

<p>Sade: Fe(OH)₃, Cr(OH)₃, Al(OH)₃ ja osaliselt Mn- ning Co-hüdroksüüdid.</p>	<p>Tsentrifugaat: Mn⁺⁺, [Zn(NH₃)₆]⁺⁺, [Ni(NH₃)₆]⁺⁺, [Co(NH₃)₆]⁺⁺ ja NH₄OH ning NH₄-soolade liig.</p>	<p>gas 2 n HCl lahuses ja analüüsitakse II ja I rühma katioonidele, nagu kirjeldatud tabelis 4.</p>
<p>8. Al ja Cr eraldamine Fe-st (Mn ja Co). Sadet töödeldakse 5–6 tilga 25% NaOH lahusega ja kuumutatakse. Katkestamata kuumutamist, lisatakse tilkhaaval 5–6 tilka 3% H₂O₂, segades iga tilga lisamisel. Peale 2–3-minutilist kuumutamist eraldatakse sade tsentrifugeerimisel.</p>	<p>11. Ni⁺⁺ tõestamine. 1–2 tilgale uuritavale lahusele toimitakse 2–4 tilga Tšugajevi reaktiiviga. Nikkeldimetüülglüoksiimi roosakaspunase sademe teke tõestab Ni⁺⁺ manuluse. Seda reaktsiooni võib teostada ka tilkmee- todil (§ 23, p. 1).</p>	
<p>Sade: Fe(OH)₃, Co(OH)₂, Mn(OH)₂</p>	<p>Tsentrifugaat: CrO₄^{''}, AlO₂['] (NaOH).</p>	<p>12. Zn⁺⁺ tõestamine. Lahus neutraliseeritakse võimalikult täpselt. Algul lisatakse kontsentreeritud HCl (e. = 1,19) tilkhaaval, kuni lakmuspaber värvub punaseks. Happe liig neutraliseeritakse CaCO₃ abil, lisades viimast liias (osa jääb lahustumata). Segatakse klaaspulgaga, kuni lakkab CO₂ eraldumine. Lahustumata jäänud CaCO₃ jääk tsentrifugeeritakse ja heidetakse kõrvale.</p>
<p>Ei analüüsita.</p>	<p>9. CrO₄^{''} tõestamine. Tsentrifugaadi kollane värvus viitab CrO₄^{''} esinemisele. Kontrolliks: a) viiakse tilk tsentrifugaati filterpaberile ja laigu perifeeriasse tõmmatakse benzidiinilahusega täidetud kapillaariga sõõr. Sõõri värvumine siniseks tõestab CrO₄^{''} esinemist. b) Lahuse 2–3 tilgale lisatakse tilk fenoolftaleiini ja tilkhaaval 2 n H₂SO₄ lahust, kuni kaob punane värvus. Seejärel lisatakse veel 1–2 tilka H₂SO₄, jahutatakse ja tõestatakse CrO₄^{''}-iooni kroomperoksüüdi tekke järgi H₂O₂ toimel amüülalkoholi või eetri juuresolekul (vt. § 18, B, p. 4).</p>	<p>12–16 tilgale tsentrifugaadile lisatakse katseklaasis 5 tilka formiaatpuhvrit või 1/4 mahuosa 0,05 n HCl lahust (lisada täpselt tilkade arvu järgi). Lahust kuumutatakse ja juhitakse 2–3 min. vältel läbi H₂S. ZnS valge sademe teke tõestab Zn⁺⁺ olemasolu. Sade lahustub kontsentreeritud soolhappes.</p>

10. Al⁺⁺⁺ tõestamine. Tsentrifugaati hapustatakse H₂SO₄-ga selgelt happelise reaktsioonini (segada). Seejuures AlO₂'-ioon muutub Al⁺⁺⁺-katiooniks. Al⁺⁺⁺-ioon sadestatakse NH₄OH toimel, lisades viimast lakmuse suhtes leelise reaktsioonini ja kuumutades lahust 1—2 min. Al(OH)₃ helbelise sademe teke tõestab Al⁺⁺⁺ esinemist.

Kontrolliks teostatakse reaktsioon aluminoniga, alisariiniga või mikro-kristalloskoopiline reaktsioon. Selleks eraldatakse saadud sade tsentrifugeerimise teel, pestakse ja lahustatakse ta kuumutamisel mõnes tilgas CH₃COOH. Edasi toimitakse, nagu kirjeldatud §-s 17.

Sade: ZnS (võivad osaliselt sadeneda ka CoS, NiS ja S).

Tsentrifugaat:
Mn⁺⁺, Co⁺⁺,
Ni⁺⁺ ja
NH₄-
soolade
liig.

13. Sade lahustatakse külmalt 3—4 tilgas 2 n HCl lahuses ja segatakse. Minuti pärast eemaldatakse lahustumata jäänud sade tsentrifugeerimisel ja heidetakse kõrvale. Tsentrifugaadis tõestatakse Zn⁺⁺ järgmiselt:

a) Neutraalse uuritava lahuse tilgale alusklaasil lisatakse 1 tilk 1 n KOH lahust ja asetatakse tilga äärelle NaHCO₃ pulbrit. Vaadeldakse tekkivaid kristalle mikroskoobis (vt. joon. 14).

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

Ei analüüsita.

V. KATIOONIDE IV RÜHM

§ 25. Rühma üldiseloostus

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

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

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

Hõbeda alarühmale, kuhu kuuluvad Ag^+ , Hg_2^{2+} ja Pb^{2+} -katioonid, on iseloomulikuks vastavate kloriidide ($AgCl$, Hg_2Cl_2 ja $PbCl_2$) lahustumatus vees*, mis eristab hõbeda alarühma katioone kõigest teistest katioonidest ja võimaldab neid eraldada viimastest soolhappe toimel.

Vase alarühma katioonide [Hg^{2+} , (Pb^{2+}), Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+}] kloriidid, erinevalt hõbeda alarühma kloriididest, lahustuvad vees. Pliid võib pidada mõlemasse alarühma kuuluvaks, sest tema kloriid lahustub kuumas vees, mille tõttu hõbeda alarühma katioonide sadestamisel soolhappes jääb plii osaliselt lahusesse.

Hg^{2+} -katioon on oma omadustelt üleminekuiooniks neljanda ja viienda rühma vahel. Sõltuvalt nende rühmade eraldamisviisist võib ta sattuda kas IV või V rühma.

Meie poolt kasutatavas rühmade eraldamisviisis satub Hg^{2+} analüüsi käigus V rühma. Arvesse võttes aga, et Hg^{2+} reaktsioonid on tihedalt seotud Hg_2^{2+} reaktsioonidega, vaatleme meie neid paralleelselt.

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

Enamik IV rühma katioonidest moodustab kergesti kompleksühendeid ammoniaagiga ja tsüaniididega; komplekse ammoniaaga ei moodusta ainult Pb^{2+} ja Bi^{3+} .

§ 26. Rühmareaktiivide toime

Neljanda rühma rühmareaktiiviks on väävelvesinik happelises keskkonnas. Neljanda rühma katioonide sulfiidide lahustuvuskor-

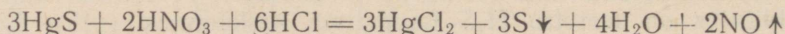
* $PbCl_2$ lahustub osaliselt vees, mistõttu Pb^{2+} -katiooni käsitletakse nii hõbeda kui ka vase alarühmas.

rutised on märksa väiksemad kui kolmanda rühma katioonide sulfiididel; isegi see vähene sulfiidioonide kontsentratsioon, mis esineb H₂S happelistes lahustes, osutub küllaldaseks neljanda rühma katioonide sulfiidide sadestamiseks. Katseliselt on kindlaks tehtud, et neljanda rühma katioonide sulfiidide täielikku sadestumist võib saavutada soolhappelises lahuses, kus HCl kontsentratsioon on ligikaudu 0,3 n.

Neljanda rühma katioonide sulfiidid on erinevalt värvunud:

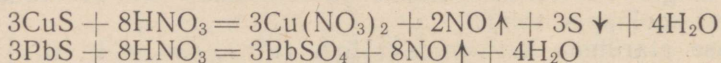
Ag₂S, CuS, Bi₂S₃, PbS, HgS — mustad*
CdS — kollane

Vase alarühma sulfiidid peale HgS lahustuvad kuumas 2 n HNO₃ lahuses. HgS lahustub kuumas kuningvees (1 osa konts. HNO₃ ja 3 osa konts. HCl segu):



Kõigist neljanda rühma katioonide sulfiididest lahustub leelismetallide sulfiidide leeliseses lahustes (Na₂S või K₂S) ainult HgS.

Lämmastikhape toimib sulfiidide lahustamisel hapendajana, taandudes ise seejuures kuni NO-ni ja hapendades S²⁻-iooni vabaks väävlis või SO₄²⁻-iooniks. Näiteks:



Enamik vase alarühma katioonide sooladest on vees lahustumatud. Lahustuvad ainult nitraadid, nitritid, kloriidid (PbCl₂ on vees halvasti lahustuv), atsetaadid ja sulfaadid (PbSO₄ ei lahustu vees).

Neljanda rühma katioonide sadestamiseks väävelvesinikuga on vaja:

a) Teostada sadestamist happelisest keskkonnast, kusjuures optimaalseks H⁺-ioonide kontsentratsiooniks on umbes 0,3 g-iooni/l.

b) Hapustamiseks võib kasutada ainult soolhapet, kuna teised happed segaksid edasist analüüsi (HNO₃ hapendaks H₂S vaba väävlini, H₂SO₄ sadestaks II rühma katioonid, CH₃COOH ei annaks aga küllaldaselt H⁺-ioone). Hapustades lahust eelnevalt H₂S kasutamisele soolhappega, sadeneb välja IV rühma hõbeda alarühm ja eraldub sel teel teistest katioonidest.

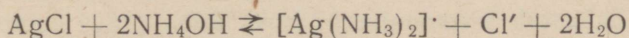
Hõbeda alarühma katioone uuritakse eraldi.

c) Sulfiidide kolloidlahuste tekke ärahoidmiseks sadestatakse IV rühma kuumast lahusest. Seejärel lastakse lahusel jahtuda ja korratakse H₂S läbijuhtimist (et sadestumine oleks täielikum).

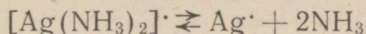
* Pb²⁺ ja Hg²⁺ võivad algul moodustada punase (PbCl₂·PbS) või valge (HgCl₂·2HgS) sademe. Viimased muutuvad H₂S edasisel toimel mustaks (PbS ja HgS).

Lahjendatud soolhape sadestab Ag^+ -, Hg_2^{2+} - ja Pb^{2+} -ioonid valgete sademetena — AgCl , Hg_2Cl_2 ja PbCl_2 . Lahjendatud soolhape on hõbeda alarühma rühmareaktiiviks. Tekkinud sademed on lahustumatud.

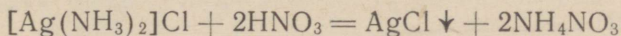
a) AgCl lahustub kergesti ammoniumhüdroksüüdis. Tekib kompleksioon — $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$:



Kui toimida tekkinud $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ lahusesse mõne happega, siis ühinevad happe H^+ -ioonid NH_3 molekulidega veelgi püsivamaks kompleksiks NH_4^+ . Reaktsiooni

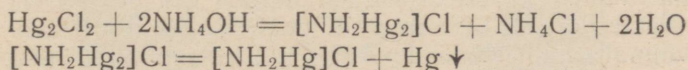


tasakaal nihkub paremale ja $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -iooni lagunemise tulemusena rikastub lahus Ag^+ -ioonidest. Viimased ühinevad lahuses olevate Cl^- -ioonidega ja tekkinud AgCl sadeneb. Reaktsioon kulgeb järgmiselt:



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

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



Kirjelatud reaktsiooni kasutatakse Hg_2^{2+} -iooni tõestamiseks.

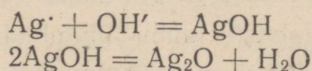
c) PbCl_2 on valge. Ta lahustub kuumas vees, mida kasutataksegi PbCl_2 eraldamiseks AgCl -st ja Hg_2Cl_2 -st.

PbCl_2 lahustuvus külmas vees on samuti küllalt suur, mille tõttu Pb^{2+} -ioonide eraldumine HCl toimel ei ole täielik, osa neist sadeneb koos vase alarühmaga PbS kujul.

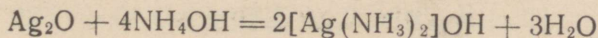
§ 27. Ag^+ -iooni reaktsioone

Ag^+ -ioon on vesilahustes värvusetu.

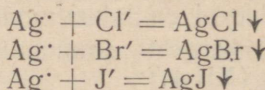
1. Sööbeleelised NaOH ja KOH moodustavad Ag^+ -ioonidega musta sademe — Ag_2O :



Viimane lahustub kergesti NH_4OH liias:



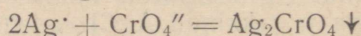
2. Kloriidide, bromiidide ja jodiidide lahused (Cl', Br' ja J'-ioonid) moodustavad Ag⁺-ioonidega valge AgCl, kahvatukollase AgBr või kollase AgJ sademe:



AgCl lahustub ammooniumhüdrosüüdis, andes kompleksiooni [Ag(NH₃)₂]⁺. Kui toimida saadud lahusesse mõne happega, eraldub taas AgCl valge sade (vt. § 26, lk. 61). Seda reaktsiooni kasutatakse süstemaatilises analüüsis Ag⁺-iooni tõestamiseks.

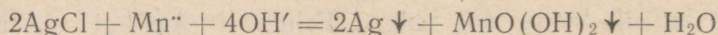
AgJ on ammooniumhüdrosüüdis praktiliselt lahustumatu, AgBr aga lahustub raskesti.

3. Kaaliumkromaat K₂CrO₄ moodustab Ag⁺-ioonidega telliskivipunase sademe — Ag₂CrO₄:



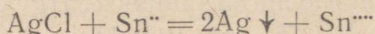
Sade lahustub HNO₃ ja NH₄OH lahustes, kuid väga raskesti CH₃COOH-s.

4. Taandamine metalse hõbedani. Hõbeioon on tugevaks hapendajaks, taandudes seejuures ise metalseks hõbedaks. Nii näiteks Mn²⁺ soolad taandavad AgCl sademest metalse hõbeda:



Filterpaberiribale asetatakse tilk AgCl suspensiooni ja peale tilga imendumist kantakse saadud laigule tilk Mn(NO₃)₂ lahust ja tilk NaOH lahust. Laik muutub momentaalselt mustaks. Reaktsioon võimaldab tõestada 2 γ Ag. Piirlahjendus 1 : 25 000.

Taandajana võib kasutada sel reaktsioonil ka SnCl₂:

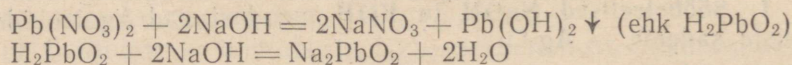


Co²⁺ ja Cr³⁺-ioonid taandavad samuti hõbeda ioone metalseks hõbedaks.

§ 28. Pb²⁺-iooni reaktsioone

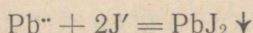
Pb²⁺-ioon on vesilahustes värvusetu.

1. Sööbeleelised NaOH ja KOH ning NH₄OH moodustavad valge sademe — Pb(OH)₂, mis lahustub hapetes ja tugevates leelistes:



Pb(OH)₂ sade ei lahustu ammooniumhüdrosüüdis.

2. Kaaliumjodiid KJ annab Pb²⁺-iooniga kollase sademe — PbJ₂, mis lahustub reaktiivi liias:



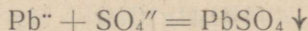
PbJ_2 lahustub keevas vees ning eraldub jahutamisel kuldkol-
laste kristallidena.

Saadud PbJ_2 sademele lisatakse mõni tilk vett ja 2 n
 CH_3COOH ning kuumutatakse. Seejuures sade lahustub, jahtu-
misel (asetada katseklaas külma vette!) sadeneb uuesti välja
 PbJ_2 läikivate kuldkollaste kristallidena (joon. 16). See on spet-
siifiline reaktsioon Pb^{2+} -ioonile.

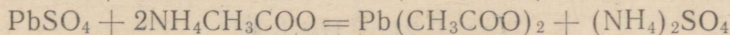
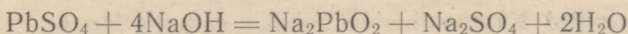


Joon. 16. PbJ_2 kristallid. $\cdot 300\times$ suurendus.

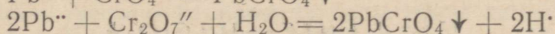
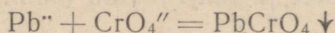
3. Väävelhape ja lahustuvad sulfaadid (SO_4^{2-} -ioon) sadestavad valge $PbSO_4$ sademe:



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

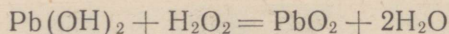


4. Kaaliumkromaat K_2CrO_4 ja kaaliumbikromaat $K_2Cr_2O_7$
moodustavad Pb^{2+} -ioonidega kollase sademe — $PbCrO_4$:



Sade lahustub sööbeleelistes ja ei lahustu lahjendatud hapestes. See on üks olulisemaid Pb^{2-} -iooni tõestusreaktsioone.

5. Benzidiin. Filterpaber määritatakse 3% H_2O_2 ammoniaakaalse lahusega ja kantakse määritatud kohale üks tilk uuritava lahust. Paberit hoitakse vesivanni kohal veeaurus. Pb -soola manulusel reageerib see NH_4OH -ga, andes $Pb(OH)_2$. Viimane hapendub H_2O_2 toimel PbO_2 -ks (pruun) ja H_2O_2 liig laguneb:

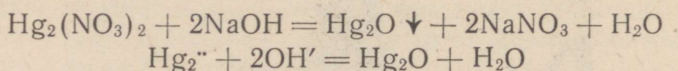


Kui nüüd töödelda laiku benzidiinatsetaadi lahuse tilgaga, siis viimane hapendub PbO_2 toimel ja laik muutub siniseks. Reaktsioon võimaldab tõestada 1,5 γ Pb^{2-} . Piirlahjendus 1 : 33 000.

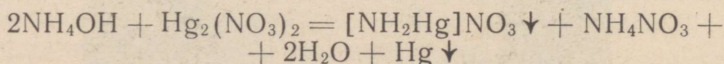
§ 29. Hg_2^{2-} -iooni reaktsioone

Hg_2^{2-} -ioon on vesilahuses värvusetu.

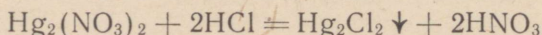
1. Sööbeleelised NaOH ja KOH sadestavad Hg_2^{2-} musta sademena Hg_2O , mis ei lahustu leelise liias:



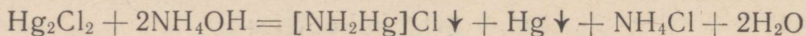
2. Ammooniumhüdrosüüd NH_4OH moodustab Hg_2^{2-} -ioonidega halli sademe, mis koosneb metalsest elavhõbedast (must) ja elavhõbenitraadiamiidist (valge):



3. Soolhape HCl ja lahustuvad kloriidid (Cl' -ioon) sadestavad Hg_2^{2-} -iooni valge sademena Hg_2Cl_2 :

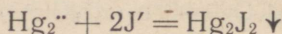


Ammooniumhüdrosüüdi toimel muutub kalomeli sade eralduva metalse Hg tõttu mustaks:

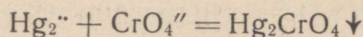


Reaktsioon on olulisimaks Hg_2^{2-} tõestusreaktsiooniks analüüsi süstemaatilises käigus.

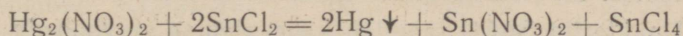
4. Kaaliumjodiid KJ moodustab roheka sademe Hg_2J_2 :



5. Kaaliumkromaat K_2CrO_4 sadestab Hg_2^{2-} lahustest Hg_2CrO_4 punase sademe, mis on leelistes ja lahjendatud lämmastikhappes lahustumatu:



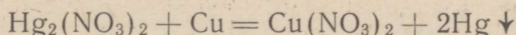
6. **Tinakloriid** SnCl_2 taandab ühevalentse elavhõbeda sooladest metalse elavhõbeda (must):



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

Reaktsioon viiakse läbi vaskplekiribal, mis on eelnevalt puhastatud liivapaberiga.

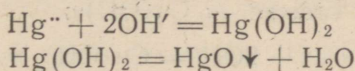
Läikivale vaskplekiribale asetatakse tilk uuritavat lahust. Mõne minuti pärast pestakse tilk veega maha ja laiku hõõrutakse villase riide või filterpaberi tükiga. Ühe- või kahevalentse elavhõbeda manulusel tekib hõbedane laik.



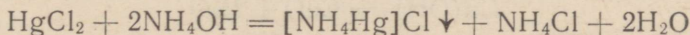
§ 30. Hg^{2+} -iooni reaktsioone *

Hg^{2+} -ioon on vesilahuses värvusetu.

1. **Sööbeleelised NaOH ja KOH** moodustavad Hg^{2+} sooladega HgO kollase sademe, sest $\text{Hg}(\text{OH})_2$ on ebapüsiv:

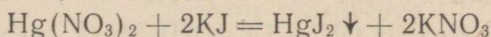


2. **Ammooniumhüdrosiid NH_4OH** sadestab valge komplekssoola:

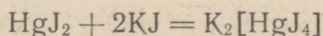


Sade lahustub hapetes.

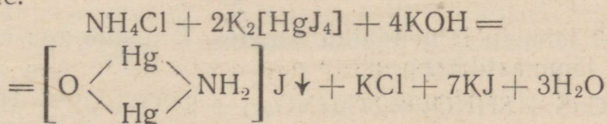
3. **Kaaliumjodiid KJ** moodustab Hg^{2+} -iooniga oranžpunase sademe — HgJ_2 :



Sade lahustub reaktiivi liias:



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

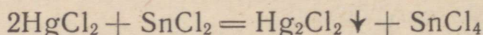


Seda reaktsiooni nimetatakse Nessleri reaktsiooniks ja teda kasutatakse nii NH_4^+ - kui ka Hg^{2+} -iooni tõestamiseks.

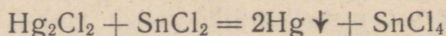
* Käesolevas raamatus kasutatud IV ja V rühma kationide eraldamisviisi juures satub Hg^{2+} -ioon V rühma koostisse.

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

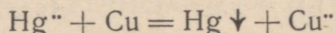
5. Tinakloriid $SnCl_2$ taandab kahevalentse elavhõbeda soolad vees lahustumatu valge kalomelini:



Reaktiivi edasisel lisamisel taandub kalomel metalse elavhõbedani:



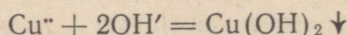
6. Metalne vask toimib Hg^{2+} -ioonisse samuti nagu Hg_2^{2+} -ioonissegi:



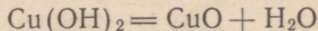
§ 31. Cu^{2+} -iooni reaktsioone

Cu^{2+} -ioon on vesilahuses sinine.

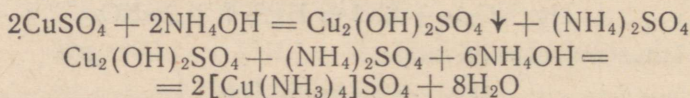
1. Sööbeleelised $NaOH$ ja KOH moodustavad Cu^{2+} -iooniga helesinise helbelise sademe — $Cu(OH)_2$:



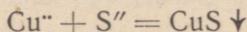
Kuumutamisel laguneb sade ja muutub tekkiva CuO tõttu mustaks:



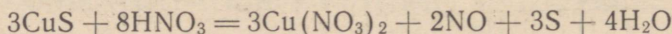
2. Ammooniumhüdrosiid NH_4OH moodustab Cu^{2+} -iooniga aluselise soola, mis eraldub helerohelise sademena, viimane lahustub reaktiivi liias. Lahus värvub seejuures $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ tekke tõttu tumesiniseks:



3. Väävelvesinik H_2S sadestab Cu^{2+} lahusest musta sademe — CuS :

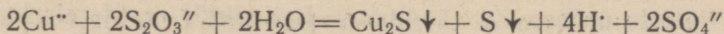


CuS ei lahustu lahjendatud hapetes, lahustub aga keevas lahjendatud lämmastikhappes:



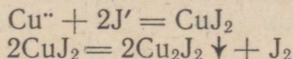
CuS on K_2S ja Na_2S lahustes lahustumatu, kuid lahustub märgatavalt ammooniumpolüsulfiidis.

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

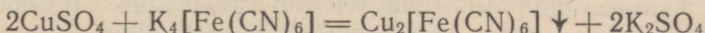


Reaktsioon võimaldab Cu^{2+} -iooni eraldada Cd^{2+} -ioonist, kuna viimane happelises keskkonnas sulfiidi sadet ei anna.

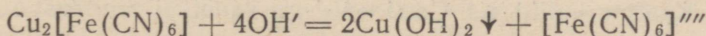
5. **Kaaliumjodiid KJ** moodustab Cu^{2+} -ioonidega valge sademe — Cu_2J_2 :



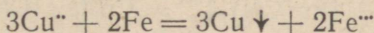
6. **Kollane veresool $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$** eraldab vasesoola kesksetest või happelistest lahustest vaskferrotsüaniidi $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ pruunikaspunase sademe:



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



7. **Metallne raud** taandab Cu^{2+} -ioonid metalliseks vaseks, mis eraldub punase poorse massina:



Seda reaktsiooni võib kasutada Cu^{2+} -iooni eraldamiseks Cd^{2+} -ioonist.

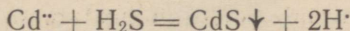
Kuna HNO_3 lahustab metallise vase, tuleb ta eelnevalt eemaldada, aurustades lahust H_2SO_4 juuresolekul kuni valgete aurude tekkeni.

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

§ 32. Cd^{2+} -iooni reaktsioone

Cd^{2+} -ioon on vesilahustes värvusetu.

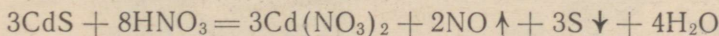
1. **Väävelvesinik H_2S** sadestab kollase CdS sademe:



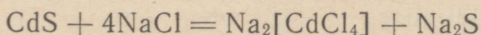
Sade eraldub pH 0,4 või enam juures.

Erinevalt vasesulfiidist lahustub CdS keetmisel lahjendatud väävel- ja soolhappes. Tugevhappelistest lahustest eraldub külmalt oranž sade ($\text{CdS} \cdot \text{CdCl}_2$ või $\text{CdS} \cdot \text{CdSO}_4$).

CdS lahustub kergesti 2 n lämmastikhappes, kuid ei lahustu ammoniumhüdrosüüdis:



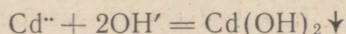
CdS iseloomulikuks omaduseks on tema lahustumine NaCl või KCl küllastatud lahuses, kusjuures tekib lahustuv kompleksühend:



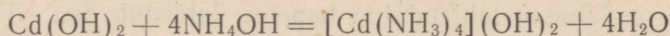
Selletõttu on soovitatav kadmiumi katioonide eraldamiseks vase katioonidest küllastada lahus eelnevalt naatriumkloriidiga ja alles seejärel juhtida lahusesse H_2S ; siis vask eraldub sulfiidina, kadmium aga jääb kompleksina $[CdCl_4]^{2-}$ lahusesse.

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

2. Sööbeleelised NaOH ja KOH sadestavad kadmiumsoola lahusest valge $Cd(OH)_2$, mis on lahustumatu leelise liias:

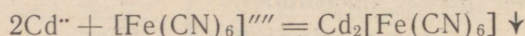


3. Ammooniumhüdrosüüd NH_4OH moodustab Cd^{2+} -ioonidega $Cd(OH)_2$ valge sademe, mis lahustub NH_4OH liias:



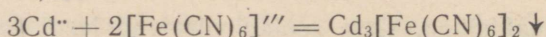
4. Kaaliumjodiid KJ Cd^{2+} -ioonidega sadet ei moodusta.

5. Kaaliumferrotsüaniid $K_4[Fe(CN)_6]$ moodustab Cd^{2+} -ioonidega valge amorfse sademe — $Cd_2[Fe(OH)_6]$:



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

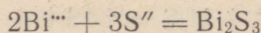
$K_3[Fe(CN)_6]$ annab kadmiumsooladega kollase amorfse sademe — $Cd_3[Fe(CN)_6]_2$:



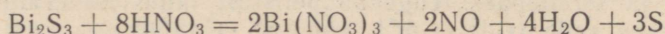
§ 33. Bi^{3+} -iooni reaktsioone

Bi^{3+} -ioon on värvusetu.

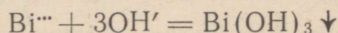
1. Väävelvesinik H_2S moodustab Bi^{3+} -ioonidega Bi_2S_3 tumepruuni sademe:



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

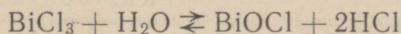


2. Sööbeleelised NaOH ja KOH ning ammooniumhüdrosüüd NH_4OH moodustavad Bi^{3+} -ioonidega vismuthüdrosüüdi valge sademe:

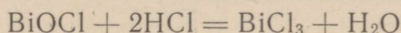


Sade lahustub hapetes, kuid ei lahustu leeliste ja ammooniumhüdrosüüdi liias.

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

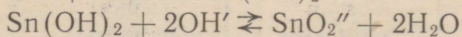
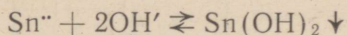


Reaktsioon on pöörduv. Seepärast sade lahustub HCl liias:

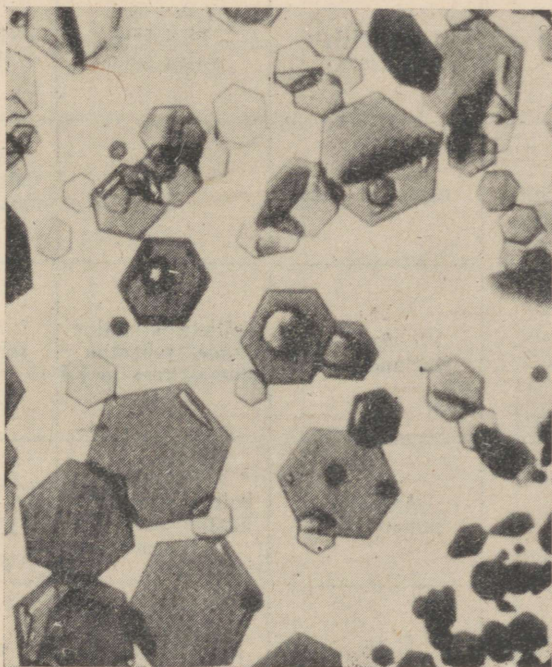
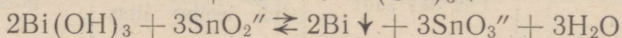
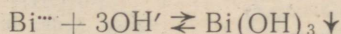


Lahuse lahjendamisel veega sadeneb taas aluseline sool.

4. **Taandamine tinakloriidiga SnCl_2 leelises keskkonnas.** Tinakloriidi lahusele lisatakse tilkhaaval NaOH lahust seni, kuni algul tekkiv $\text{Sn}(\text{OH})_2$ sade lahustub:



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



Joon. 17. $\text{Cs}_2(\text{BiJ}_5) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristallid. $300 \times$ suurendus.

Reaktiivid	Katioonid		
	Ag ⁺	Pb ²⁺	Hg ₂ ²⁺
HCl	AgCl valge sade, lahustub NH ₄ OH-s (tekitab [Ag(NH ₃) ₂] ⁺)	PbCl ₂ valge sade, lahustub kuumas vees	Hg ₂ Cl ₂ valge sade, muutub NH ₄ OH toimel mustaks (metalse Hg eraldumisest)
H ₂ S happelises keskkonnas	Ag ₂ S must sade	PbS must sade	HgS + Hg must sade
KOH või NaOH	Ag ₂ O pruun sade	Pb(OH) ₂ valge sade, lahustub leelise liias	Hg ₂ O must sade
NH ₄ OH	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ lahuses	Pb(OH) ₂ valge sade	[NH ₂ Hg]NO ₃ + + Hg must sade
SnCl ₂ või Na ₂ SnO ₂	Ag must sade	—	Hg ₂ Cl ₂ → Hg valge, aeglaselt mustaks muutuv sade
KJ	AgJ kollane sade	PbJ ₂ kollane kristalne sade, lahustub kuumas vees ja KJ liias	Hg ₂ J ₂ rohekaskollane sade
K ₂ CrO ₄	Ag ₂ CrO ₄ punane sade	PbCrO ₄ kollane sade, lahustub sööbeleelistes	Hg ₂ CrO ₄ punane sade
H ₂ SO ₄	—	PbSO ₄ valge sade	Hg ₂ SO ₄ valge sade

Katioonid

(Hg ²⁺)	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Bi ³⁺
—	—	—	—
HgS must sade, mis ei lahustu HNO ₃ -s	CuS must sade	CdS kollane sade	Bi ₂ S ₃ must sade
HgO kollane sade	Cu(OH) ₂ sinine sade	Cd(OH) ₂ valge sade	Bi(OH) ₃ valge sade
[NH ₂ Hg]Cl valge sade	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ sinised ioonid lahuses	[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺ lahuses	Aluseliste soolade valge sade
Hg ₂ Cl ₂ → Hg valge, aeglaselt mustaks muutuv sade	—	—	Metalse Bi must sade
HgJ ₂ punane sade, lahustub KJ liias	CuJ + J ₂ kollakaspunane sade	—	BiJ ₃ must sade, lahustub kuumas vees ja KJ liias
HgCrO ₄ kollane, seismisel punaseks muutuv sade	—	—	—
—	—	—	—

1. Eelkatsed: NH_4^+ , Fe^{2+} ja Fe^{3+} tõestamine (vt. tabel 6).

2. IV rühma esimese alarühma sadestamine. Võetakse vait segades 25 tilka uuritavat lahust (koos selles suspendeeritud sademega, millele on lisatud PbCl_2 lahustuvuse vähendamiseks mõni tilk 2 n HCl).

Sade: AgCl , PbCl_2 (osaliselt), PbSO_4 , Hg_2Cl_2 , BiOCl , II rühma katioonide sulfaadid.

3. Sademe töötlemine kuuma veega PbCl_2 eraldamiseks. Sadet töödeldakse 2–3 ml dest. veega ja kuumutatakse keemiseni. PbCl_2 lahustub. Tsentrifugeeritakse kuumalt.

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

Tsentrifugaat:
 PbCl_2

4. Sademe töötlemine NH_4OH -ga Ag^+ eraldamiseks ja Hg_2^{2+} tõestamiseks. Sademele lisatakse 8–10 tilka 25% NH_4OH lahust ja segatakse. AgCl lahustub, moodustades $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -iooni, Hg_2Cl_2 aga annab musta sademe $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl} + \text{Hg}$. Sademe momentaalne mustumine tõestab Hg_2^{2+} esinemise. Lahustumata jäänud sade tsentrifugeeritakse.

Sade: $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl} + \text{Hg}$ (must), PbSO_4 , BiOCl , II rühma katioonide sulfaadid.

Tsentrifugaat:
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

6. Sademe töötlemine $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ lahusega. Peale AgCl täielikku eemaldamist sademest pestakse sadet üks kord veega ja töödeldakse kuumutamisel 10–15 tilga 30% $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ lahusega. Seejuures PbSO_4 ja $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$ lahustuvad. Tsentrifugeeritakse. Sadet pestakse 1 kord veega.

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

Tsentrifugaat: Pb^{2+} ja Hg^{2+}

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

Sade: Hg , Ag ja II rühma katioonide sulfaadid.

Tsentrifugaat:
 Bi^{3+} (HCl)

10. Kontrollreaktsioonid hõbedale ja elavhõbedale. BaSO_4 ja SrSO_4 tõestamine. Sade võib sisaldada metalset hõbedat ja elavhõbedat (kui esines Hg_2^{2+}).

Liidetakse lahusega, mis saadi esimese alarühma sadesta-

7. Ag^+ tõestamine. Osale tsentrifugaadist lisatakse 1 tilk fenoolftaleiini ja tilkhaaval HNO_3 kuni punase värvuse kauni. Valge

AgCl sademe (hää) teke viitab Ag^+ esinemisele. Ammoniaakalse lahuse teisele osale lisatakse 1 tilk KJ lahust. AgJ kahvatukollase sademe teke tõestab Ag^+ esinemise. Ag^+ esine-

5. Pb^{2+} tõestamine. Kuuma lahust analüüsitakse Pb^{2+} esinemisele, kasutades $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ või KJ lahust. Kollase PbCrO_4 sademe teke, mis lahustub sööbelleelistes või küldkollase PbJ_2 kristallide teke tõestab Pb^{2+} -iooni esinemist.

tsentrifuugiklaasi 2 tilka kontsenteeritud HCl (erikaal 1,19) ja lisatakse pidekui sade esineb). Tekkinud sade tseentrifugeeritakse ja pestakse külma veega,

Tseentrifugaat: Pb²⁺ (osaliselt), Cu²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺, III, II ja I rühma katioonid (HCl).

11. Lahuse happesuse reguleerimine ja IV rühma katioonide sadestamine väävelvesinikuga. IV rühma katioonide täielikuks sadestamiseks on vajalik 0,3 n H⁺ kontsentratsioon. Punktide 2 ja 8 juures saadud lahused liidetakse ja neutraliseeritakse algul 25% NH₄OH lahusega, lisades viimast tilkhaaval seni, kuni lahus muutub ühest tilgast NH₄OH lahusest lakmuse suhtes leeliseks (seejuures tekkivale sademele ei osutata tähelepanu). Seejärel eemaldatakse NH₄OH liig, lisades tilkhaaval 2 n HCl kuni happelise reaktsioonini. Nõutava happesuse (0,3 n HCl) loomiseks lisatakse lahusele veel 1/5 mahust 2 n HCl.

Lahus katseklaasis asetatakse peaaegu keevasse vesivanni ja juhitakse 3 minuti vältel läbi lahuse H₂S (tõmbekapis). Seejärel lahjendatakse katseklaasis olevat vedelikku sama suure hulga külma destilleeritud veega ja küllastatakse külmalt H₂S-ga 2 minuti vältel. Tseentrifugeeritakse ja kontrollitakse sadestumise täielikkust värskestvalmistatud H₂S-veega. Kui sadestumine ei ole täielik, lahjendatakse lahust veel 20 tilga veega ja küllastatakse uuesti H₂S-ga. Peale täielikku sadestumist tseentrifugeeritakse ja pestakse sadet NH₄Cl sisaldava destilleeritud veega.

Sade: PbS, CuS, CdS, Bi₂S₃

Tseentrifugaat: III, II ja I rühma katioonid (HCl, H₂S).

12. IV rühma sulfiidide lahustamine kuumas lahjendatud HNO₃-s. Sadet töödeldakse 5 tilga vee ja 10 tilga HNO₃ (e. = 1,2) lahusega. Lisatakse reaktsiooni kiirendamiseks veidi KNO₂ või NaNO₂ ja kuumutatakse vedelikku vesivannil. Lahustumata jäänud vääveli sade eemaldatakse tseentrifugeerimise teel ja heidetakse kõrvale.

Eraldatakse H₂S, keetes lahust tiiglis ja aurustades, kuni jääb umbes 20 tilga lahust. Väljalangenud väävel eemaldatakse tseentrifugeerimisel ja heidetakse kõrvale. Tseentrifugaati

Tseentrifugaat: Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺ (HNO₃)

13. Pb²⁺ sadestamine ja HNO₃ eemaldamine. Lahusele lisatakse tiiglis 5—6 tilka 2 n H₂SO₄ lahust ja aurustatakse kuni SO₃ valge «suutsu» eraldumiseni. Seejuures eraldub lahusest vaba HNO₃. HNO₃ eemaldamiseta ei ole võimalik sadestada Pb²⁺-iooni PbSO₄-na ja tõestada Cu²⁺- ning Cd²⁺-ioone. Kõik nitraadid muutuvad seejuures sulfaatideks.

Jahtunud jääki lahjendatakse 10—12 tilga destilleeritud veega ja valatakse tiigli sisu tseentrifuugiklaasi. Eraldatakse tseentrifugeerimisel PbSO₄ sade.

Sade: PbSO₄

Tseentrifugaat: Cu²⁺, Cd²⁺, Bi³⁺ (H₂SO₄)

Sadet kuumutatakse 1 tilga HNO_3 (e. = 1,2) ja 3 tilga HCl (e. = 1,19) seguga. Elavhõbe lahustub (HgCl_2), hõbe aga muutub AgCl -ks. Tsentrifugeeritakse ja tsentrifugaadile lisatakse mõni tilk SnCl_2 . Valge, halliks muutuv sade ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}$) tõestab Hg esinemise.

misel sool-
happega
(p. 2).

mise korral
tuleb ta kor-
duva NH_4OH
lisamise ja
tsentrifugee-
rimise teel
sademest
täielikult
eemaldada
(p. 4).

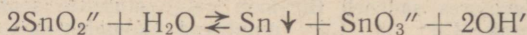
Happes lahustumata jäänud sadet (AgCl , BaSO_4 , SrSO_4) pestakse ja töödeldakse mõne tilga NH_4OH lahusega. Tsentrifugeeritakse ja tsentrifugaadis tõestatakse Ag nagu kirjeldatud punktis 7.

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

Kui uuritavas lahuses ei esinenud Hg_2^{2+} , siis sademes võib esineda ainult BaSO_4 ja SrSO_4 ning teda tuleb otsekohe uurida nagu kirjeldatud tabelis 4, p. 3.

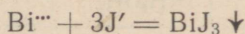
<p>Kontrol- liks lahusta- takse sade 30% $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ lahuses ja töestatakse Pb^{2+}-ioon K_2CrO_4 la- husega.</p>	<p>14. Bi^{3+} eraldamine ja Cu^{2+} töestamine. Tsentrifugaadile lisatakse 25% NH_4OH kuni leelise reaktsioonini ning seejärel veel 2—3 tilka NH_4OH. Seejuures sadeneb Bi^{3+}-ioon valge aluselise soolana, kuna Cu^{2+} ja Cd^{2+} muutuvad kompleksioonideks $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ja $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (sinine). Viimased jäävad lahusesse. Tsentrifugeeritakse.</p>	
	<p>Sade: Bi alu- selised soolad</p>	<p>Tsentrifugaat: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, ($\text{NH}_4\text{OH}$).</p>
<p>15. Bi^{3+} töestamine. Pestud sadet töödeldakse mõne tilga Na_2SnO_2 lahusega. Segatakse. Sademe värvumine mustaks metalse Bi eraldumise tõttu töestab Bi^{3+}-iooni esinemist. Sadet võib lahustada, kuumutades 2 n HCl-ga ja ühe tilga saadud lahusega teostada mikrokristalloskoopiline reaktsioon Bi^{3+}-ioonile (§ 33, p. 6).</p>	<p>16. Cu^{2+} töestamine. Tsentrifugaadi sinine värvus viitab Cu^{2+} esinemisele. Lahuse tilk hapustatakse CH_3COOH-ga ja toimitakse temasse 1 tilga $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ lahusega. Punakaspruuni $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sademe teke töestab Cu^{2+} esinemise.</p>	
	<p>17. Lahuse neutraliseerimine konts. HCl-ga ja sadestamine H_2S-ga. Lahus neutraliseeritakse konts. HCl-ga (e. = 1,19) kuni lakmuspaber muutub punaseks. Nüüd lisatakse iga 10 tilga lahuse kohta veel 2 tilka sama HCl lahust. Saadud tugevhappelise lahust kuumutatakse ja Cu^{2+}-ioon sadestatakse H_2S-ga. Peale täielikku sadestamist tsentrifugeeritakse lahust ja CuS sade heidetakse kõrvale.</p>	
	<p>Sade: CuS</p>	<p>Tsentrifugaat: Cd^{2+} (HCl)</p>
<p>Ei analüüsita.</p>	<p>18. Cd^{2+} töestamine. Lahust lahjendatakse veega, lisatakse NaCH_3COO ja juhitakse läbi H_2S. Kollase CdS sademe teke töestab Cd^{2+} esinemise.</p>	

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



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

5. Kaaliumjodiid KJ moodustab Bi^{III} -ioonidega BiJ_3 musta sademe:



6. Mikrokrystalloskoopiline reaktsioon. Vismutsoola nõrgalt soolhappelisse lahusesse visatakse terake KJ ja seejärel RbCl (või CsCl). Seejuures tekivad punased kuusnurksed kristallid — $2\text{Rb}_2(\text{BiJ}_5) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ või $2\text{Cs}_2(\text{BiJ}_5) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (joon. 17). Analoogilisi kristalle annab Sb^{III} -ioon. Reaktsiooni segavad Sn^{IV} ja Pb^{II} .

§ 34. IV—I rühma katioonide segu analüüs

Tähtsamate reaktiivide toime IV rühma katioonidesse on kõrutatud tabelis 7.

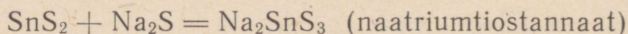
IV—I rühma katioonide segu analüüsi käik selgub skeemist, mis on antud tabelis 8.

VI. KATIOONIDE V RÜHM

§ 35. Rühma üldiseloostus

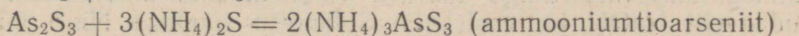
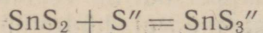
Katioonide V analüütilisse rühma kuuluvad arseeni, antimoni ja tina ioonid. Nende metallide sulfiidid, nii nagu IV rühma katioonide sulfiididki, ei lahustu vees ega lahjendatud hapetes, nad lahustuvad kergesti leelismetallide sulfiidides ja ammoniumsulfiidis ning polüsulfiidides. Enamik IV rühma sulfiide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

IV ja V rühma katioonid sadenevad koos H_2S toimel soolhappelises keskkonnas ($\text{pH} = 0,5$). Saadud sulfiidide sadet töödeldakse leelismetalli sulfiidiga (K_2S või Na_2S) või ammoniumpolüsulfiidiga $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ *, eraldades sel teel V rühma katioonid IV rühma katioonidest. Seejuures V rühma sulfiidid lähevad tiosooladena lahusesse, näiteks:

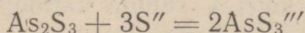


* Polüsulfiidid on soolad, mis vastavad mingisugustele polüväävelsesinikele — H_2S_2 , H_2S_3 jne. Laboratoorses praktikas kasutatav reaktiiv on mitmete polüsulfiidide seguks alates $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ kuni $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$. Teda saadakse väavli lahustamise teel ammoniumsulfiidis $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ja ta sisaldab alati viimase liiga.

ehk



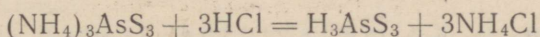
ehk



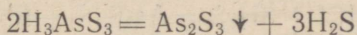
Seega V rühma kationide sulfiidid on selgelt happelise iseloomuga.

Tiosooli ehk sulfosooli võib vaadelda vastavate hapnikuliste hapetena, milles hapnik on asendatud väävliga.

Igale tiosoolale vastab kindel tihape, mis aga ebapüsivuse tõttu vabal kujul ei esine, vaid laguneb väävelvesinikuks ja vastavaks sulfiidiks. Näiteks tiosoolale Na_3AsS_3 vastab tihape H_3AsS_3 . Tiohapped eralduvad tiosooladest tugeva happe toimel, näiteks:



Eralduv tihape laguneb otsekohe:



Tina ja antimoni sulfiidid lahustuvad kontsentreeritud soolhappes ja Na_2S , K_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ning $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ lahustes*.

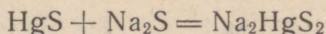
Arseeni sulfiidid, millel on tugevamini väljendunud happeline iseloom, lahustuvad peale leelismetallide ja ammooniumsulfiidide ning polüsulfiidide ka veel ammooniumkarbonaadis ja sööbeleelistes, kuid ei lahustu kontsentreeritud soolhappes. Arseeni sulfiidide erinevat lahustuvust kasutatakse V rühma kationide analüüsi käigus arseeni eraldamiseks antimonist ja tinast. Tinal avaldub happeline iseloom ainult kõrgeima valentsiga ühendites (SnS_2). Kahevalentse tina sulfiid SnS osutub aluseliseks ja ei moodusta seetõttu Na_2S ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ lahustega tiosoolasid.

Selletõttu V rühma eraldamisel IV rühmast on vaja Sn'' -ioon hapendada Sn''' -iooniks.

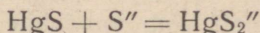
V rühma rühmareaktiiviks loetakse reaktiiv, mis võimaldab V rühma katioone viia tiosooladena lahusesse. Selleks kasutatakse analüütilises praktikas sageli ammooniumpolüsulfiidi $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$. Viimasel on see eelis, et ta hapendab kõigepealt SnS SnS_2 -ks, mis lahustub, moodustades tiosoola. Ammooniumpolüsulfiidi kasutamisel on ka rida puudusi, millest olulisemaks on CuS osaline lahustumine ja sademe saastumine $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ lagunemisel eralduva väävliga. Selle tõttu on otstarbekas V rühma rühmareaktiivina kasutada naatriumsulfiidi Na_2S , millele hüdrolüüsi alandamiseks on lisatud

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

NaOH. Na₂S kui tugeva leelise ja nõrga happe sool on võrreldes ammoniumipolüsulfiidiga märksa vähemal määral hüdrolüüsunud (eriti NaOH juuresolekul). Selletõttu sisaldab Na₂S lahus palju suuremal määral S''-ioone kui (NH₄)₂S või (NH₄)₂S_x. See põhjustab HgS lahustumise tiiosoolana koos V rühma katioonide sulfiididega:



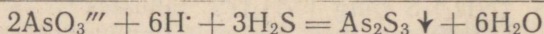
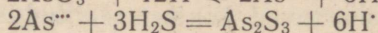
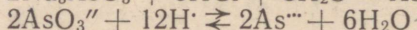
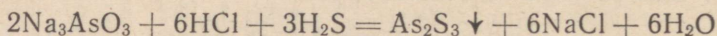
ehk



Na₂S kasutamisel rühmareaktiivina satub seega Hg''-ioon V rühma katioonide hulka, kus teda ka analüüsil määratakse.

§ 36. Rühmareaktiivi toime

1. Arseen. a) Kolmevalentne arseen sadeneb soolhappelisest lahusest H₂S toimel As₂S₃ kollase sademena:



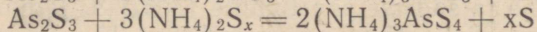
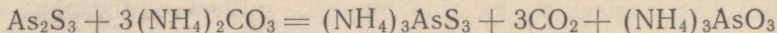
As₂S₃ lahustub kergesti sööbeleelistes, (NH₄)₂CO₃, (NH₄)₂S ja (NH₄)₂S_x lahustes ning kontsenteeritud HNO₃ ja kuningvees, kuid ei lahustu kontsenteeritud soolhappes (erinevus tina ja antimoni sulfiididest).

Na₃AsO₃ lahuse 3—5 tilgale lisatakse umbes samapalju 2 n HCl, kuumutatakse keemiseni ja juhitakse läbi H₂S. Eraldub kollane As₂S₃ sade.

Selge lahus eemaldatakse ja sade jagatakse 3 osaks. Uhele sademeosale lisatakse (NH₄)₂CO₃, segatakse ja kuumutatakse. Sade lahustub. Saadud lahusele lisatakse HCl happelise reaktsioonini. Eraldub taas As₂S₃ kollane sade.

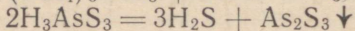
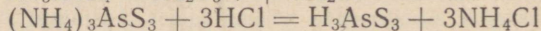
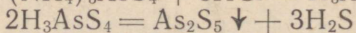
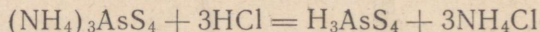
Teine osa sademest lahustatakse kuumutamisel (NH₄)₂S_x lahuses ja toimitakse saadud lahusesse soolhappega. Eraldub As₂S₅ sade.

As₂S₃ lahustamisel (NH₄)₂CO₃ ja (NH₄)₂S_x lahustes kulgevad järgmised reaktsioonid:

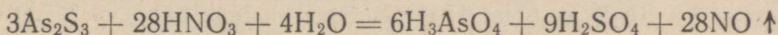


Mõlemal juhul tekivad lahustuvad tiiosoolad.

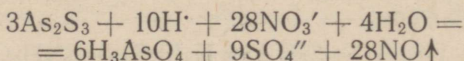
Happe toimel tiiosooladesse eralduvad sulfiidid:



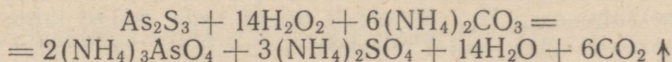
As₂S₃ lahustamisel kontsentreeritud lämmastikhappes tekib arseenhape ja väävelhape ning eraldub NO:



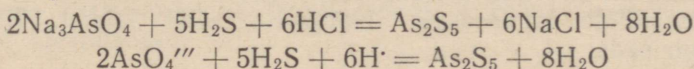
ehk



As₂S₃ muutub niisama kergesti AsO₄^{'''}-iooniks kuumutamisel leelise (või (NH₄)₂CO₃) ja H₂O₂ seguga:

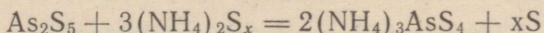


b) Viievalentne arseen sadeneb H₂S toimel kontsentreeritud HCl juuresolekul kuumast lahusest sulfiidide seguna — As₂S₅ ja As₂S₃:

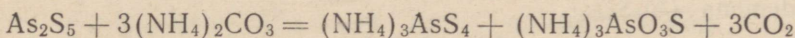


Viievalentse arseeni sulfiid As₂S₅, nii nagu kolmevalentse arseeni sulfiidki As₂S₃, lahustub sööbeleelistes ja leelismetallide karbonaatides, ammooniumsulfiidis ja -polüsulfiidis, kontsentreeritud lämmastikhappes, kuningees. As₂S₅ ei lahustu kontsentreeritud soolhappes.

As₂S₅ lahustumine ammooniumpolüsulfiidis:

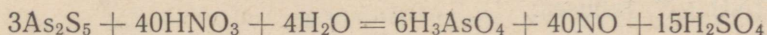


As₂S₅ lahustumine ammooniumkarbonaadis:

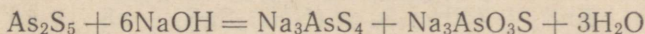


Tekib oksütiosool (NH₄)₂AsO₃S, kus tiosoolas on kolm väävlit aatomit asendatud hapnikuga.

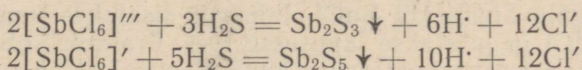
As₂S₅ lahustumine kontsentreeritud lämmastikhappes:



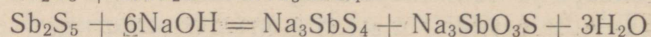
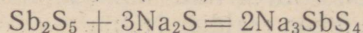
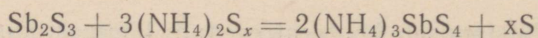
Leelised annavad As₂S₅-ga samuti oksütiosoolasid:



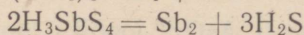
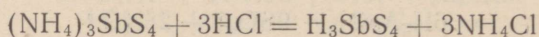
2. Antimon. SbCl₃ ja SbCl₅ soolhappelised lahused sisaldavad peamiselt kompleksanioone [SbCl₆]^{'''} ja [SbCl₅][']. Väävelvesinik sadestab neist oranžpunased antimonsulfiidid Sb₂S₃ ja Sb₂S₅:



Antimonsulfiidid lahustuvad ammooniumpolüsulfiidis, Na₂S lahuses, sööbeleelistes ja kontsentreeritud soolhappes, kuid ei lahustu (NH₄)₂CO₃ lahuses (erinevus As-st):

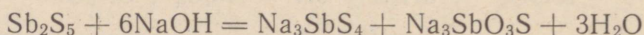


Antimoni tiosoolad lagunevad hapete toimel, kusjuures sadeneb Sb_2S_5 oranž sade:



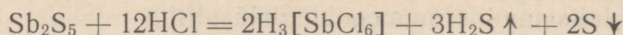
3—5 tilka antimonsoola lahust hapustatakse soolhappega ja juhatakse lahusesse H_2S . Eraldub oranž sade. Selge lahus heidetakse kõrvale. Osa sadet viiakse katseklaasi ja lisatakse HCl (1:1) ning kuumutatakse keemiseni. Sade lahustub. Teisele sademeosale lisatakse 5—7 tilka Na_2S lahust, kuumutatakse,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

Kolmandale lahuseosale lisatakse NaOH lahust. Ka siin lahustub sade:

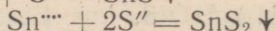
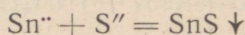


Happe toimel eraldub Sb_2S_5 .

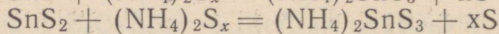
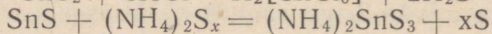
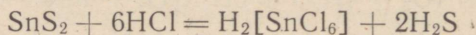
Erinevalt arseeni sulfiididest lahustuvad antimoni sulfiidid kuumas kontsentreeritud soolhappes. Seejuures Sb^{V} taandub Sb^{III} -ks.



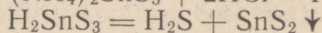
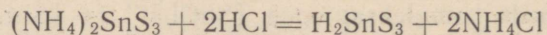
3. Tina. Väävelvesinik sadestab soolhappelisest keskkonnast Sn^{II} -ioonid pruuni sademena (SnS), Sn^{IV} -ioonid aga kollase sademena (SnS_2):



Tekkinud SnS ja SnS_2 lahustuvad kontsentreeritud soolhappes ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ lahuses:



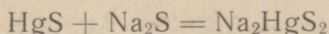
Soolhappe toimel eraldub tiosoola lahusest SnS_2 sade:



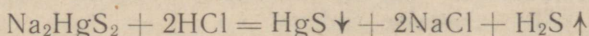
3—5 tilgale SnCl_2 või SnCl_4 lahusele lisatakse umbes samalpalju 2 n HCl ja juhatakse lahusesse H_2S . Eraldub SnS või SnS_2 sade. Osa sademest lahustatakse kuumutamisel soolhappes (1:1). Teist osa sademest kuumutatakse mõni minut $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ lahusega ja tsentrifugeeritakse. Tsentrifugaadile lisatakse HCl kuni happelise reaktsioonini. Tekib SnS_2 kollane sade.

4. **Elavhõbe.** Hg⁺⁺-ioon moodustab H₂S-ga musta sademe — HgS, mis ei lahustu HNO₃-s (erinevus kõigist teistest IV ja V rühma kationide sulfiididest). Seda HgS omadust kasutatakse sageli HgS eraldamiseks IV rühma sulfiididest.

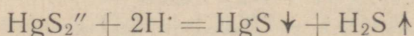
HgS lahustub kuningvees. Ammooniumsulfiidis ja -polüsulfiidis HgS ei lahustu. Küll aga lahustub ta Na₂S lahuses.



Analoogiliselt V rühma kationide tiosooladele laguneb elavhõbetiosool hapete toimel, eraldades HgS sademe:



ehk



Kasutades Na₂S lahust V rühma kationide eraldamiseks IV rühma kationidest, satub Hg⁺⁺-ioon V rühma koosseisu, kus teda ka tõestatakse.

§ 37. Arseeni ionide reaktsioone

Kolmevalentne arseen esineb vesilahuses peamiselt AsO₃^{'''}- või AsO₂'-anioonidena (happelises lahuses ka veel As^{'''}-kationidena).

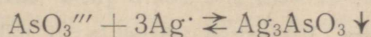
Viievalentne arseen moodustab AsO₄^{'''}-(või HAsO₄'')-anioonid.

Kõik arseeni ühendid on mürgised.

A. Kolmevalentse arseeni (As^{'''}, AsO₃) reaktsioone

As^{'''}- ja AsO₃^{'''}-ioonid on värvusetud.

1. **Hõbenitraat AgNO₃** moodustab AsO₃^{'''}-ioonidega kollase sademe — Ag₃AsO₃, mis lahustub lämmastikhappes ja ammooniumhüdrosüüdis.

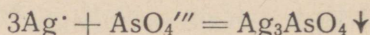


2. **Kaaliumbikromaat K₂Cr₂O₇**. Võetakse katseklaasi 1 ml 0,1 n K₂Cr₂O₇ (või K₂CrO₄) lahust, lisatakse mõni tilk uuritavat lahust ja 1—2 tilka kontsentreeritud sool- või väävelhapet. Arseniiooni manulusel muutub lahus roheliseks. Piirlahendus 1:10 000. Reaktsioon põhineb krooni taandumisel kolmevalentseks. Segavad nitritid, sulfitid, ferrotsüaniidid ja orgaaniliste hapete anioonid. Osaliselt segavad ka veel kahevalentne raud ja tina.

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

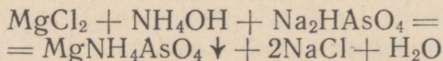
AsO_4''' - ja HAsO_4'' -ioonid on värvusetud.

1. **Höbenitraat** AgNO_3 sadestab AsO_4''' -ioone sisaldavast lahusest pruuni hõbearsenaadi Ag_3AsO_4 sademe:

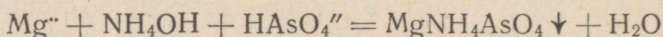


Ag_3AsO_4 lahustub lämmastikhappes ja ammooniumhüdrosüüdis.

2. **Magnesiaalsegu** $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ moodustab arsenaadiga valge kristalse sademe:

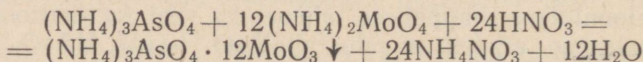


ehk



2—3 tilka arsenaadi lahust segatakse võrdse hulga magneesiaalseguga (MgCl_2 , NH_4Cl ja NH_4OH segu) ja lastakse lahusel seista, kuni ilmub valge kristalne sade.

3. **Ammooniummolüüdaat** $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ annab kuuma arsenaadi lahusega kollase $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sademe:



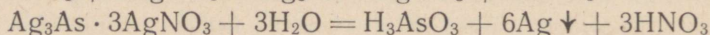
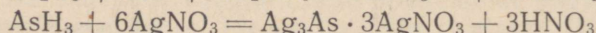
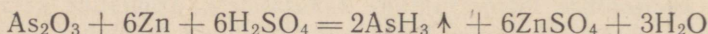
Sade lahustub kergesti arsenaadi liias, mille tõttu reaktiivi tuleb lisada suures ülihulgas.

1—2 tilgale arsenaadi lahusele lisatakse 5—10 tilka ammooniummolüüdaadi lahust kontsentreeritud lämmastikhappes ja reaktsiooni tundlikkuse tõstmiseks tahket NH_4NO_3 . Lahuse mõne-minutilise hoidmisel keeval vesivannil tekib kollane sade või kollane värvus. Sade lahustub kergesti sööbeleelistes ja ammooniumhüdrosüüdis, olles lämmastikhappes lahustumatu.

PO_4''' -ioon annab analoogilise sademe $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, ainult selle vahega, et viimane tekib juba külmalt.

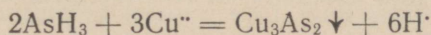
4. **AsH₃ saamine.** Võetakse katseklaasi tükike tsinki ja lisatakse 5 tilka väävelhapet (1:4). Nüüd viiakse samasse katseklaasi mõni tilk uuritavat lahust. Katseklaasi ülemisse ossa asetatakse H_2S jälgede sidumiseks $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ lahusega niisutatud vatitampoon. Katseklaas kaetakse kontsentreeritud AgNO_3 lahusega niisutatud filterpaberiga. Arseeni manulusel tekib tume laik.

AsH_3 moodustumine toimub järgmise skeemi järgi:



Antimonvesinik annab samuti tumeda laigu, mis kaob 80% alkoholiga niisutamisel. Arseeni laik seejuures ei kao.

AsH₃ tõestamist segavad raua, koobalti, nikli, vase, hõbeda ja elavhõbeda soolad, mis moodustavad vastavate metallide arseniidid, näiteks:



Kui arseeni taandamist teostada leeliseses keskkonnas, siis antimoni ühendid ei sega arseeni tõestamist, sest tsink taandab leeliseses keskkonnas ainult arseeni. Reaktsiooni läbiviimiseks puistatakse katseklaasi veidi tsingi või alumiiniumi pulbrit, lisatakse 20—25% NaOH lahust ja 2—3 tilka uuritavat lahust ning AsH₃ eraldumine tehakse kindlaks, nagu oli kirjeldatud eespool.

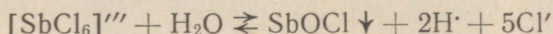
5. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon teostatakse magnesiaal-seguga. Selleks võetakse tilk uuritavat lahust alusklaasile ja selle kõrvale tilk magnesiaalsegu. Mõlemad tilgad ühendatakse terava klaaspulga abil ja vaadeldakse tekkinud kristalle mikroskoobis. Neil on samasugune vorm nagu MgNH₄PO₄ · 6H₂O kristallidel (vt. joon. 11). Reaktsioon võimaldab tõestada 0,05 γ As. Piirlahendus 1 : 20 000. Kui AsO₃^{'''}-iooni kontsentratsioon on suurem kui 0,5—1%, siis võib ta anda samasuguseid kristalle.

§ 38. Antimoni ionide reaktsioone

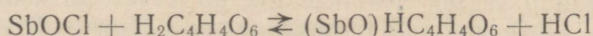
Antimoni soolade lahused on värvusetud.

A. Kolmevalentse antimoni (Sb^{'''}) reaktsioone

1. Hüdrolüüs. Kolmevalentse antimoni soolhappelise lahuse lahendamisel veega eraldub valge antimonüülkloriidi SbOCl sade:



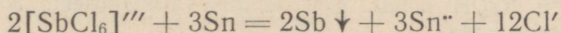
Analoogilise reaktsiooni annab vismut, moodustades vismutüülkloriid. Antimonüülkloriid lahustub sool- ja viinhappe liias (vismutüülkloriid neis tingimustes ei lahustu):



2. Naatriumtiosulfaat Na₂S₂O₃ moodustab kolmevalentse antimoni sooladega kuumutamisel oranži sademe — Sb₂S₃.

3. Sb^{'''} taandamine metalseks antimoniks.

Uuritava lahuse tilk asetatakse tinapaberilehele ja lastakse mõni minut seista. Metalse antimoni eraldumisest tekib must laik:



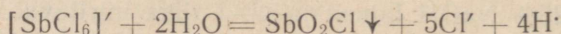
Erinevalt arseenist ei kao tekkinud antimoni laik töötlemisel

värskeltvalmistatud NaBrO lahusega *. Eelnevalt NaBrO lahusega töötlemisele tuleb uuritav happeline lahus tinapaberilt kõrvaldada, paberit veega pestes, sest happe juuresolekul võib antimoni laik kaduda.

Tina asemel võib kasutada ka veel metalset Zn, Mg, Al ja Fe.

B. Viievalentse antimoni (Sb^Ⅴ) reaktsioone

1. Hüdrolüüs. Viievalentse antimoni soola lahuse lahendamisel veega tekib SbO₂Cl valge sade:



Soolhappega kuumutamisel sade lahustub.

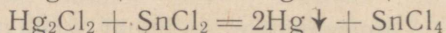
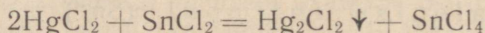
2. Metalsed Sn, Zn, Mg, Al ja Fe toimivad viievalentse antimoni sooladesse analoogiliselt kolmevalentsele antimonile.

§ 39. Tina ionide reaktsioone

Tina soolade lahused on värvusetud.

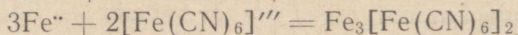
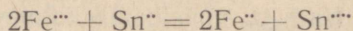
A. Kahevalentse tina (Sb^Ⅱ)-reaktsioone

1. Kahevalentse tina hapendumine. Sn^Ⅱ-ioon on tugevaks taandajaks. Sublimaati taandub Sn^Ⅱ-ioonide toimel kalomeliks ja seejärel metalseks elavhõbedaks:



2–3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 tilk HgCl₂ lahust. Eraldub valge Hg₂Cl₂ sade, mis muutub metalse Hg eraldumise tõttu mustaks.

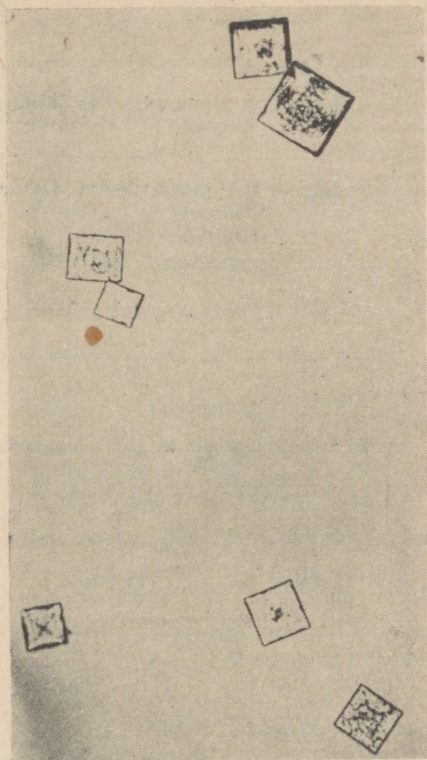
Kahevalentse tina hapendamist neljavalentseks võib teostada ka veel teisiti. Näiteks ühele tilgale kolmevalentse raua soola lahusele lisatakse 1 tilk 2 n HCl lahust ja üks tilk K₃[Fe(CN)₆] lahust. Saadud segule lisatakse tilk uuritavat Sn^Ⅱ-ioone sisaldavat lahust. Tekib otsekohe tumesinine sade (Turnbulli sinine):



* Lahuse valmistamiseks lisatakse 2–3 tilgale küllastatud broomveele tilkhaaval 2 n NaOH lahust kuni lahuse valastumiseni: $2\text{NaOH} + \text{Br}_2 = \text{NaBrO} + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$.

B. Neljavalentse tina (Sn^{IV}) reaktsioone

1. **Mikrokristalloskoopiline reaktsioon.** Viiakse alusklaasile tilk soolhappelist Sn^{IV} -ioone sisaldavat lahust ja lisatakse üks tilk 2 n NH_4OH lahust. Hão tekke korral lisatakse 1 tilk 2 n HCl lahust. Alusklaasi kuumutatakse nõrgalt seni, kuni tekib tilga perifeerias sadeneva soola ring. Seejärel lastakse alusklaasil jahtuda. Umbes



Joon. 18. $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ kristallid. 60 \times suurendus.

2 minuti pärast vaadeldakse tekkinud $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ suuri oktaeedrilisi kristalle mikroskoobis (joon. 18).

Kui uuritavas lahuses esineb kahevalentne tina, siis tuleb ta eelnevalt muuta neljavalentseks, hapendades mõne tilga H_2O_2 lahusega.

Seda reaktsiooni ei sega arseen ja antimon ega ka teiste analüütiliste rühmade katioonid. Reaktsioon võimaldab tõestada 0,05 γ Sn^{IV} . Piirlahendus 1 : 20 000.

Analoogilise reaktsiooni Sn^{IV} -ioonidega annab rubiidiumkloriid või tseesiumkloriid.

Reaktiivid	Ioonid	
	AsO ₃ ^{'''}	AsO ₄ ^{'''}
H ₂ S soolhappelises keskkonnas	As ₂ S ₃ kollane sade	As ₂ S ₃ (Al ₂ S ₅) kollane sade
Na ₂ S toime sulfiididesse	Lahustub, moodustades tiosoola	Lahustub, moodustades tiosoola
(NH ₄) ₂ S _r toime sulfiididesse	Lahustub, moodustades tiosoola (NH ₄) ₃ AsS ₄	Lahustub, moodustades tiosoola (NH ₄) ₃ AsS ₄
Konts. HCl toime sulfiididesse	Ei lahustu	Ei lahustu
(NH ₄) ₂ CO ₃ toime sulfiididesse	Lahustub	Lahustub
H ₂ O	—	—
Sööbeleelised ja NH ₄ OH	—	—
HgCl ₂	—	—
MgCl ₂ + NH ₄ OH + + NH ₄ Cl	—	MgNH ₄ AsO ₄ valge kristalne sade
(NH ₄) ₂ MoO ₄ + HNO ₃	—	(NH ₄) ₃ AsO ₄ · 12MoO ₃ kollane sade
AgNO ₃	Ag ₃ AsO ₃ kollane sade	Ag ₃ AsO ₄ pruun sade

* Hg²⁺-katiooni reaktsioonid on toodud koos Hg₂²⁺-katiooni reaktsioonidega

I o o n i d

$[\text{SbCl}_6]'''$	$[\text{SbCl}_6]'$	Sn''	$[\text{SnCl}_6]''$
Sb_2S_3 oranž sade	Sb_2S_5 oranž sade	SnS pruun sade	SnS_2 kollane sade
Lahustub, moodustades tiosoola	Lahustub, moodustades tiosoola	Ei lahustu	Lahustub, moodustades tiosoolä
Lahustub, moodustades tiosoola $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$	Lahustub, moodustades tiosoola $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$	Lahustub, moodustades tiosoola $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$	Lahustub moodustades tiosoola $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$
Lahustub	Lahustub	Lahustub	Lahustub
Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu	Ei lahustu
SbOCl valge sade	SbO_2Cl valge sade	Aluseliste soolade valge sade	Aluseliste soolade valge sade
HSbO_2 valge sade	HSbO_3 valge sade	$\text{Sn}(\text{OH})_2$ valge sade	H_4SnO_4 valge sade
—	—	Valge, seismisel halliks muutuv sade $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}$	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	Ag must sade (keskkond leelise)	—

1. Eelkatsed — pH määramine; NH_4^+ , Fe^{2+} ja Fe^{3+} tõestamine. a) Osutatakse tähelepanu lahuse värvusele, mis võimaldab oletada mõnede ionide (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} jt.) esinemist. b) Määratakse lahuse pH: tugevalt happeline reaktsioon viitab Fe^{3+} , Bi^{3+} , elavhõbeda, antimoni ja tina esinemisele; leelisene keskkond võib olla põhjustatud AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SnO_2^{2-} , SnO_3^{2-} , SbO_4^{3-} , AsS_3^{3-} , AsS_4^{3-} , SbS_3^{3-} , SbS_4^{3-} ja SnS_3^{2-} anioonide esinemisest. c) Lahuse üksikosades tõestatakse Fe^{3+} , Fe^{2+} ja NH_4^+ -ioonid tavaliste reaktsioonidega.

2. IV rühma esimese alarühma katioonide sadestamine. Võetakse tsentrifuugiklaasi 2 tilka kontsentreeritud HCl, millele lisatakse segades 25 tilka uuritavat lahust koos selles suspendeeritud sademega (kui viimane esineb). Mõne minuti pärast sade eraldatakse tsentrifugeerimisel ja pestakse külma veega, millele on lisatud mõni tilk 2 n HCl.

<p>Sade: AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2, PbSO_4, SrSO_4, CaSO_4, (osaliselt antimoni, tina ja vis- muti aluse- lised soo- lad).</p> <p>Analüüsi- takse tabeli 8 järgi (punktid 3—10)</p>	<p>Tsentrifugaat: Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} (osaliselt), Bi^{3+}, As^{3+}, Sb^{3+} ja Sn^{2+}-ioonid, III, II ja I rühma katioonid (HCl).</p>
	<p>3. Sn^{2+} hapendamise Sn^{4+}-ks. Lahusele lisatakse 3—4 tilka 3% H_2O_2 lahust ja H_2O_2 liia lõhkumiseks kuumutatakse mõni minut.</p> <p>4. Lahuse happesuse reguleerimine ja IV ning V rühma sadestamine väävelvesinikuga. Sadestamiseks vajaliku happesuse ($\text{pH} = 0,5$) loomiseks lisatakse lahusele 13 n NH_4OH kuni nõrgalt leelise reaktsioonini ($\text{pH} = 9$) ning leelise liig kõrvaldatakse 2 n HCl lahusega, lisades viimast algul nõrkhappelise reaktsioonini ($\text{pH} = 3-5$) ja seejärel veel $1/5$ lahuse koguhulgast. Saadud lahusele lisatakse 2 tilka NH_4J lahust (As sadestumise kiirendamiseks) ja juhitakse lahusesse 5—7 min. vältel väävelvesinikku. Katseklaasi hoitakse seejuures 70—80°-ni kuumutatud vees. Seejärel vedelikku lahjendatakse võrdse hulga külma destilleeritud veega ja juhitakse lahusesse uuesti 2—3 min. vältel väävelvesinikku. Lahus tsentrifugeeritakse ja kontrollitakse sadestumise täielikkust värskestvalmistatud H_2S-veega. Kui sadestumine osutub ebatäielikuks, lahjendatakse lahust veel 15—20 tilga veega ja küllastatakse uuesti H_2S-ga. Seda korratakse seni, kuni sadestumine on täielik. Sadet pestakse NH_4Cl sisaldava veega.</p>
	<p>Sade: CuS, CdS, PbS, Bi_2S_3, Sb_2S_5, HgS, As_2S_3, SnS_2, (S).</p> <p>Tsentrifugaat: III, II ja I rühma katioonid.</p>
<p>5. IV ja V rühma eraldamine. Sulfiidide pestud sadet töödeldakse umbes 2—3 min. vältel 10 tilga leelise Na_2S lahusega ($\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$), lahust pidevalt segades ja nõrgalt kuumutades. Seejuures V rühma sulfiidid lahustuvad, moodustades vastavaid H_2S liiast,</p>	

tiosoolasid. IV rühma ionide sulfiidid jäävad aga sademesse. Lahust lahjendatakse 10 tilga veega ja tsentrifugeeritakse. Sadet töödeldakse Na_2S -ga veel kord. Tsentrifugaadid ühendatakse. Sadet pestakse NH_4Cl sisaldava veega.

aurustades teda tiiglis kuni umbes 20 tilgani. Eraldunud väävel eemaldatakse tsentrifugeerimisel ja tsentrifugaati analüüsitakse tabeli 6 järgi.

<p>Sade: CuS, CdS, PbS, Bi₂S₃, (S)</p>	<p>Tsentrifugaat: AsS₃^{'''}, SbS₄^{'''}, SnS₃^{''}, HgS₂^{''}, (Na_2S, NaOH).</p>	
<p>Lahustatakse HNO_3-s ja analüüsitakse tabeli 8 järgi.</p>	<p>6. Tiosoolade lagundamine. Lahust hapustatakse kontsenteeritud äädik-happega, mida lisatakse tilkhaaval (segades) kuni happelise reaktsioonini (pH = 5). Tuleb hoiduda CH_3COOH suurest liiast. Seejuures lagunevad tiosoolad ning sadenevad neile vastavad sulfiidid As₂S₃, Sb₂S₅ ja HgS. Peale mõneminutilist soojendamist vesivannil tsentrifugeeritakse lahus ja kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades selleks veel 1 tilk CH_3COOH. Peale täielikku sadestumist eraldatakse tsentrifugaat sademest. Sadet pestakse NH_4Cl sisaldava veega.</p>	
	<p>Sade: As₂S₃, Sb₂S₅, SnS₂, HgS, (S).</p>	<p>Tsentrifugaat: NaCH₃COO, CH₃COOH, H₂S</p>
	<p>7. As ja Hg eraldamine Sb- ja Sn-st. Sulfiidide sadet kuumutatakse 3—5 minuti vältel 5—6 tilga kontsenteeritud (12 n) HCl lahusega ja sama hulga veega. Tina ja antimoni sulfiidid lahustuvad, moodustades anioonid [SbCl₆]^{'''} ja [SnCl₆]^{''}. As₂S₃ ja HgS ei lahustu aga soolhappes ja jäävad koos väävliga sademesse. Sadet pestakse veega.</p>	
	<p>Sade: As₂S₃, HgS, (S).</p>	<p>Tsentrifugaat: [SbCl₆]^{'''}, [SnCl₆]^{''}, (HCl).</p>
	<p>8. As eraldamine Hg-st. Pestud sademele lisatakse 5—7 tilka vett ja tahket $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$</p>	<p>11. Sn ja Sb t o e s t a m i n e.</p>

ning kuumutatakse nõrgalt 1 min. vältel (pidevalt segades). As_2S_3 lahustub, moodustades $(NH_4)_3AsS_3$ ja $(NH_4)_3AsO_3$, kuna HgS ja S jäävad sademesse. Tsentrifugeeritakse. Sadet pestakse veega.

Sade: HgS, (S).

Tsentrifugaat: AsO_3''' , AsS_3''' , $(NH_4)_2CO_3$.

10. Hg^{''} tõestamine. Sadet kuumutatakse 2—3 min. 2 tilga kontsentreeritud (12 n) HCl ja 2 tilga KJ lahusega (pidevalt segada). Seejuures HgS lahustub, moodustades kompleksiooni $[HgJ_4]''$. Lahustamata jäänud väävel eemaldatakse tsentrifugeerimise teel. Tsentrifugaat vabastatakse väävelvesinikust kuumutamisel ja lisatakse 1 tilk 2 n NH_4OH ning liias konts. NaOH lahust. Punakaspruuni sademe teke tõestab Hg^{''} esinemise.

9. As tõestamine. a) Osale tsentrifugaadist lisatakse 2 n HCl kuni happelise reaktsioonini. Kollase As_2S_3 sademe teke viitab As esinemisele. b) Ülejäänud tsentrifugaadile lisatakse 1—2 tilka H_2O_2 ja kuumutatakse 1—2 min. Saadud lahuses võib As tõestada kas ammooniummolüüdaadiga (peale hapustamis HNO_3 -ga), magneesiaalseguga või mikrokristalloskoopilise reaktsiooniga (vt. § 37, p. 5).

a) Sn tõestamine. Uhele tilgale uuritavale lahusele alusklaasil lisatakse 1 tilk 2 n NH_4OH . Kui tekib sade, siis hapustatakse lahust 2 tilga 2 n HCl-ga. Alusklaasi kuumutatakse nõrgalt, kuni tilga ümber tekib ääris. Peale jahtumist vaadeldakse tekkinud $(NH_4)_2[SnCl_6]$ oktaeedrilisi kristalle mikroskoobis (vt. joon. 18).

b) Sb tõestamine. Asetatakse tilk lahust tinapaberile ja lastakse seista. Kui tekib must laik, siis pestakse teda veega ja töödeldakse värskestvalmistatud NaBrO lahusega. Kui laik jääb seejuures püsima, viitab see Sb esinemisele.

§ 40. V-I rühma katioonide segu analüüs

V rühma katioonide tähtsamad reaktsioonid on toodud tabelis 9.

V-I rühma katioonide analüüsi süstemaatiline käik selgub skeemist, mis on antud tabelis 10.

VII. ANIOONID

§ 41. Anioonide klassifikatsioon

Anioonide rühmi määratakse kahe reaktiivi abil: AgNO_3 ja BaCl_2 . Tuginedes hõbe- ja baariumsoolade erinevale lahustuvusele, jaotatakse anioonid enamasti kolme rühma (vt. tabel 11).

Tabel 11

Anioonide klassifikatsioon

Rühm	Anioonid	Rühma iseloomustus
I	SO_4'' (sulfaat-ioon) SO_3'' (sulfit-ioon) $\text{S}_2\text{O}_3''$ (tiosulfaat-ioon) CO_3'' (karbonaat-ioon) SiO_3'' (silikaat-ioon) PO_4''' (fosfaat-ioon) BO_2' või $\text{B}_4\text{O}_7''$ (boraat-ioonid) AsO_4''' (arsenaat-ioon) AsO_3''' (arseniit-ioon) jt.	AgNO_3 annab sademe, mis lahustub HNO_3 -s. BaCl_2 annab samuti sademe, mis lahustub HNO_3 -s. Märkus: Erandiks on SO_4'' -ioon, sest ta moodustab AgNO_3 -ga sademe ainult kontsentreeritud lahuses; BaCl_2 -ga annab sademe, mis ei lahustu HNO_3 -s.
II	Cl' (kloriid-ioon) Br' (bromiid-ioon) J' (jodiid-ioon) S'' (sulfiid-ioon) jt.	AgNO_3 annab sademe, mis ei lahustu HNO_3 -s. BaCl_2 sadet ei anna. Märkus: Ag_2S lahustub HNO_3 -s kuumutamisel.
III	NO_2' (nitrit-ioon) NO_3' (nitraat-ioon) jt.	AgNO_3 ja BaCl_2 sadet ei moodusta.

Enamikul juhtudel anioonid ei sega üksteise tõestamist, mille tõttu ei ole vajadust selliseks süstemaatiliseks analüüsiks nagu katioonide tõestamisel. Piisab uuritava lahuse üksikosadega teostatavaist erireaktsioonidest. Ainult erandjuhtudel tuleb kasutada süstemaatilise analüüsi käiku. Seetõttu anioonide rühmareaktiive kasutatakse ainult rühma esinemise kindlakstegemiseks, mitte aga

rühmade eraldamiseks üksteisest. On arusaadav, et kui õnnestub rühmareaktiiviga kindlaks teha mõne rühma puudumine uuritavas lahuses, kaob ka vajadus selle rühma anioonide esinemise tõestamiseks erireaktsioonidega.

Anioonide analüüsi juures tuleb hoolega jälgida mõnede anioonide individuaalseid omadusi, mis võivad mõjustada nende tõestamist. Näiteks on oluline arvestada mõnede anioonide püsivust ainult sooladena ja ebapüsivust hapetena, mille tõttu nad lagunevad keskkonna hapustamisel. Seda võib kasutada olulise analüütilise tõestusvahendina. Niisuguste vabas olekus ebapüsivate hapete hulka kuuluvad H_2CO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HNO_2 ja H_2SO_3 .

Mõned anioonid hapenduvad (SO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, S'' , Br' ja J'), teised aga taanduvad (näiteks NO_3' ja NO_2') väga kergesti. Nende koosinemisel lahuses võivad hapendus-taandusprotsessi tulemusena tekkida hoopis uued ained (näiteks NO_2' hapendab happelises keskkonnas J' -ioonid vabaks joodiks, muutudes seejuures ise NO-ks).

Anioone tõestatakse harilikult peale katioonide määramist. Anioonide tõestamiseks kasutatav lahus peab olema vaba raske-metallidest, ta võib sisaldada ainult leelismetallide sooli. On uuritavas lahuses peale leelismetallide veel teisi, siis need kõrvaldatakse soodalahuse abil (vt. § 56 p. 7) ning lahust kasutatakse peale sobiva happega neutraliseerimist anioonide tõestamiseks.

ANIOONIDE ESIMENE RÜHM

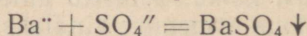
Anioonide esimesse rühma kuuluvad: sulfaat-ioon SO_4'' , sulfit-ioon SO_3'' , tiosulfaat-ioon $\text{S}_2\text{O}_3''$, karbonaat-ioon CO_3'' , silikaat-ioon SiO_3'' , fosfaat-ioon PO_4''' , boraat-ioonid BO_2'' või $\text{B}_4\text{O}_7''$, arseenaat-ioon AsO_4''' , arseniit-ioon AsO_3''' jt. Nende anioonide baariumsoolad on vees raskesti lahustuvad, hapetes aga lahustuvad kergesti (erandiks on BaSO_4). Selletõttu sadenevad baariumsoolad ainult neutraalses või nõrgalt leelises keskkonnas. Hõbesoolad lahustuvad lahjendatud hapetes (Ag_2SO_4 lahustub isegi vees).

Arseeni ionid leidsid käsitlemist eespool ja siinkohal neid ei vaadelda.

§ 42. SO_4'' -iooni reaktsioone

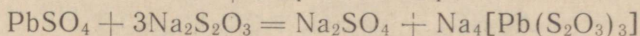
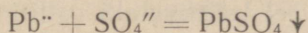
Sulfaat-ioon SO_4'' on väävelhappe aniooniks. Lahustumatud on kaltsium-, strontsium-, baarium-, plii-, elavhõbe(I)sulfaat ja mõned aluselised sulfaadid (Hg, Bi, Cr, Sb). SO_4'' -ioon on värvusetu.

1. **Baariumkloriid** BaCl_2 moodustab sulfaat-iooniga valge sademe BaSO_4 , mis ei lahustu hapetes:



2. **Höbenitlaat** AgNO_3 ei moodusta lahjendatud lahustes sulfaat-iooniga sadet. Kontsentreeritud lahustes võib aga Ag_2SO_4 sade tekkida.

3. **Pliiatsetaat** $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ annab sulfaat-ioonidega valge sademe — PbSO_4 , mis lahustub kontsentreeritud KOH -s ning NaOH -s, kontsentreeritud H_2SO_4 -s, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ -s ja $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ toimel.



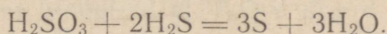
4. **Mikrokristalloskoopiline reaktsioon.** Uuritava lahuse tilka kuumutatakse alusklaasil ühe tilga $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ või $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ lahusega seni, kuni tilgal tekib valge ääris. Moodustunud kipsi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalle vaadeldakse mikroskoobis (joon. 12). Reaktsiooni tundlikkus on 0,035 γ SO_4^{2-} . Piirilahendus 1 : 86 000.

§ 43. SO_3^{2-} -iooni reaktsioone

Sulfit-ioon SO_3^{2-} on väävlisshappe aniooniks. H_2SO_3 on keskmise tugevusega hape, mis veevabal kujul ei esine, esineb ainult soolade ja vesilahusena. Vees lahustuvad ainult leelismetallide sulfitid. Seevastu vesiniksulfitid on kõik vees hästi lahustuvad.

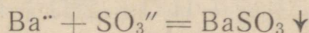
Väävlisshape ja tema soolad on tugevad taandajad, mis hapenduvad väävelhappeneni või sulfaatideni juba suhteliselt nõrkade hapendajate toimel, nagu näiteks kolmevalentse raua soolad ja õhu hapnik.

SO_3^{2-} on nõrgaks hapendajaks, taandudes ise seejuures väävliks, näiteks:

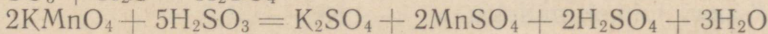
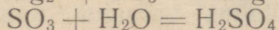
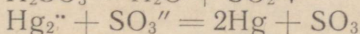
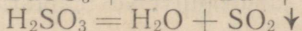
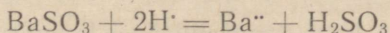


SO_3^{2-} -ioon on värvusetu.

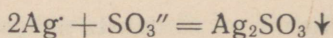
1. **Baariumkloriid** BaCl_2 moodustab SO_3^{2-} -ioonidega valge baariumsulfiti sademe:



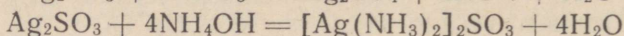
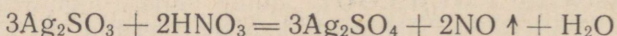
BaSO_3 lahustub hapetes (erinevus BaSO_4 -st), eraldades teravalõhnalist gaasi SO_2 (põleva väävli lõhn!), mis muudab $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ lahusega märjastatud paberi hallikasmustaks (Hg) või valastab KMnO_4 lahuse tilga klaaspulgal:



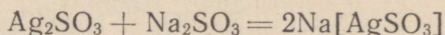
2. **Höbenitlaat** AgNO_3 annab SO_3^{2-} -ioonidega valge hõbesulfiti sademe:



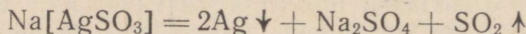
Ag_2SO_3 lahustub lahjendatud HNO_3 -s ja ammooniumhüdroksüüdis:



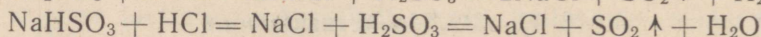
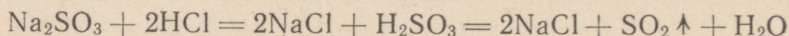
AgSO_3 lahustub ka veel leelismetalli sulfiti liias:



Selle lahuse keetmisel sadeneb metalne hõbe halli sademena:



3. Happed lagundavad nii lahustuvaid kui ka lahustumatuid sulfiteid ja vesiniksulfiteid, eraldades SO_2 gaasi:

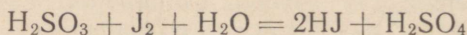


Eralduv SO_2 tõestatakse KMnO_4 -lahuse valastumise järgi.

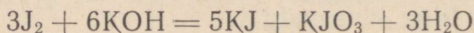
Reaktsioon viiakse läbi gaasikambris (kaks vastamisi asetatud uuriklaasi). Katmiseks kasutatava uuriklaasi põhjale asetatakse tilk tugevasti lahjendatud KMnO_4 lahust, kambri põhjale aga mõni tilk uuritavat lahust. Viimasele lisatakse HCl või H_2SO_4 lahust ja uuriklaasid asetatakse tihedalt vastakuti. SO_2 eraldumisel valastub KMnO_4 tilk. Reaktsiooni võib teostada ka joonisel 19 kujutatud seadmes.

Peale sulfiteite võivad hapete toimel eraldada SO_2 ka veel tiosulfaadid. Sulfiidid eraldavad neis tingimustes H_2S , mis samuti valastab KMnO_4 . Seega $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - ja S^{2-} -ioonid segavad seda reaktsiooni.

4. Joodi lahus valastub väävlisshappe ja sulfiteite toimel, kusjuures neutraalne reaktsioon muutub happeliseks:

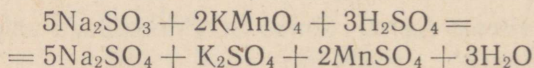


Reaktsiooni tuleb teostada neutraalses või nõrgalt happelises keskkonnas, sest leelises keskkonnas valastub jood ka ilma SO_3^{2-} -ioonideta.

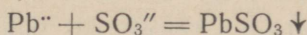


Reaktsioon on väga tundlik ja leiab kasutamist süstemaatilise analüüsi käigus.

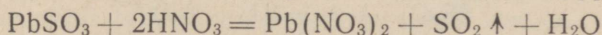
5. Kaaliumpermanganaadi KMnO_4 lahus valastub samuti SO_3^{2-} -iooni toimel, näiteks:



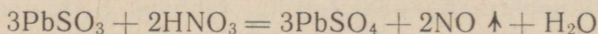
6. **Plii soolad** moodustavad valge, vees raskestilahustuva plii-sulfiti sademe:



PbSO_3 lahustub külmas lahjendatud lämmastikhappes:



Saadud lahuse keetmisel sadeneb PbSO_4 :

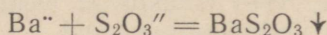


§ 44. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -iooni reaktsioone

Tiosulfaat-ioon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ on tiiovävelhappe aniooniks. Tiiovävelhappe on tugev, kuid ebapüsiv hape, mis laguneb väävlisshappeks ja väävliks. Tiosulfaatidest lahustuvad vees hästi leelismetallide, strontsiumi, tsingi ja kadmiumi soolad. Ülejäänud tiosulfaadid lahustuvad raskemini.

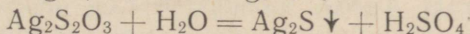
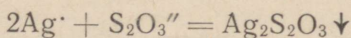
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioon on värvusetu.

1. **Baariumkloriid** BaCl_2 annab $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ioonidega valge sademe — BaS_2O_3 , mis lahustub raskesti külmas, kergesti aga kuumas vees:

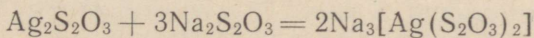


BaS_2O_3 moodustab kergesti üliküllastatud lahuseid. Klaaspulga hõõrumine kiirendab sademe ilmumist.

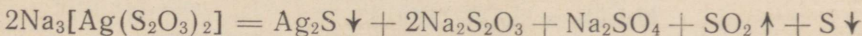
2. **Hõbenitraat** AgNO_3 moodustab valge sademe, mis muutub seismisel Ag_2S eraldumise tõttu mustaks:



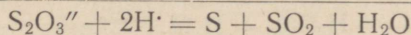
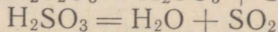
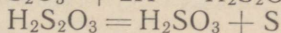
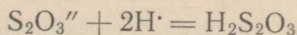
$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lahustub kergesti $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ liias, moodustades kompleksiooni $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$:



Soojendamisel eraldub Ag_2S must sade:



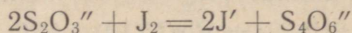
3. **Lahjendatud happed** (H_2SO_4 või HCl) lagundavad tiosulfaate, eraldades SO_2 ja väävli:



Eralduv kolloidaalne väävel lahustub loksutamisel CS_2 -s või C_6H_6 -s (alkoholi lisandamisega). Vääveli eraldumine

$S_2O_3^{''}$ lahuste hapustamisel (erinevus $SO_3^{''}$ -ioonist) on kõige iseloomulikumaks $S_2O_3^{''}$ tõestusreaktsiooniks.

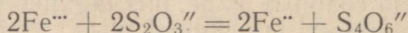
4. **Joodi lahus** valastub tiosulfaadi lahuse toimel. Seejuures $S_2O_3^{''}$ -ioon hapendub $S_2O_6^{''}$ -iooniks (tetrionaat-ioon):



Lahuse reaktsioon seejuures ei muutu.

5. **Kaaliumpermanganaat** $KMnO_4$ taandub $S_2O_3^{''}$ -iooni toimel happelises keskkonnas kuni $Mn^{''}$ -ioonini, leelises keskkonnas aga kuni $MnO(OH)_2$ -ni. Viimane eraldub pruuni sademena. Seejuures tekivad sulfaadid ja tetrionaadid.

6. **Raudkloriidi** $FeCl_3$ toimel tekib lilla värvus, mis peagi kaob ferri-iooni redutseerumise ning tetrionaat-iooni tekkimise tõttu:



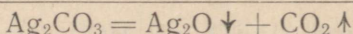
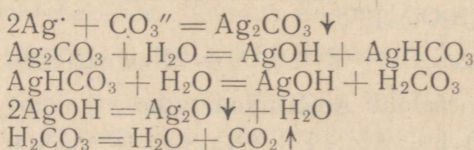
§ 45. $SO_3^{''}$ -iooni reaktsioone

Karbonaat-ioon $CO_3^{''}$ on süsihappe H_2CO_3 aniooniks. Süsihape on nõrk ja ebapüsiv hape, mis laguneb kergesti veeks ja CO_2 -ks. Vabal kujul ei esine. Vees lahustuvad leelismetallide soolad ja Mg, Ca, Sr, Fe, Mn vesinikkarbonaadid.

$CO_3^{''}$ -ioon on värvusetu.

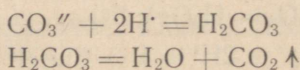
1. **Baariumkloriid** $BaCl_2$ annab $CO_3^{''}$ -iooniga valge sademe $BaCO_3$, mis lahustub sool-, lämmastik- ja äädikhappes (väävelhappes annab lahustumatu $BaSO_4$) ning CO_2 liias (tekib lahustuv vesinikkarbonaat).

2. **Höbenitraat** $AgNO_3$ moodustab $CO_3^{''}$ -ioonidega kollakasvalge Ag_2CO_3 sademe, mis kuumutamisel hüdrolyüüsi tõttu laguneb ja muutub pruuniks:

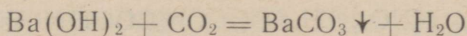


Ag_2CO_3 lahustub hapetes. HCl toimel tekib AgCl.

3. **Happed** lagundavad karbonaate, eraldades lõhnatu gaasi CO_2 :

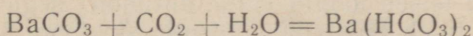


CO_2 eraldumist tehakse kindlaks lubjavee või barüütvee abil. Tekib $CaCO_3$ või $BaCO_3$ sade:

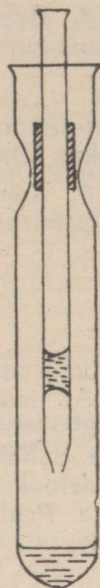


Reaktsiooni võib teostada joonisel 19 kujutatud seadmes.

Võetakse katseklaasi 8–10 tilka uuritavat lahust või veidi tahket ainet ja lisatakse umbes võrdne hulk 2 n HCl. Otsekohe asetatakse katseklaasile kork, mida läbib pipett 1–2 tilga barüütveega ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ küllastatud lahus). Pipetiga kork surutakse tihedalt katseklaasi kaelale (barüütvee tilk peab seejuures pipetis tõusma, see näitab seadme hermeetilisust). Barüütvee tilk hägustub eralduva CO_2 toimel. Mõne aja pärast hapu soola tekke tõttu hägu kaob:



CO_3^{2-} -iooni tõestamiseks SO_3^{2-} -, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - ja S^{2-} -iooni manusel, mis hapete toimel eraldavad samuti värvusetuid gaase (SO_2 , H_2S), on vaja eelnevalt lisada lahusele mõni tilk H_2O_2 lahust ja keeta 2–3 minutit. Sellejuures nimetatud ioonid hapenduvad SO_4^{2-} -iooniks ja ei sega CO_3^{2-} -iooni edasist tõestamist.



Joon. 19.
Seade CO_2 ,
 SO_2 jt. reaktsioonil eralduvate gaaside tõestamiseks.

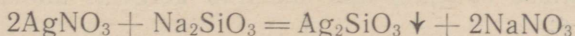
§ 46. SiO_3 -iooni reaktsioone

Looduslikud silikaadid on mitmesuguste ränihapete sooladeks. Ränihapete üldvalemiks on $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, kus x ja y on muutuvad väärtused. Kõige tavalisemaks ränihappeks on metaränihape H_2SiO_3 , kus $x=1$ ja $y=1$. Metaränihapet nimetatakse sageli lihtsalt ränihappeks. Ta on väga nõrk hape. Ränihappe soolad — silikaadid — on värvusetud, neist lahustuvad vees ainult leelismetallide silikaadid. Tugevad happed eraldavad leelismetallide silikaatide vesilahustest vaba ränihappe geeli. Hõõgutamisel kaotab ränihape vee ja muutub SiO_2 -ks.

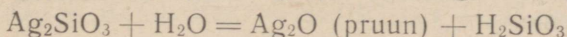
Silikaat-ion SiO_3^{2-} on värvusetu.

1. **Baariumkloriid** BaCl_2 moodustab BaSiO_3 valge sademe, mis lahustub tugevates hapetes, seismisel eraldub lahusest ränihape.

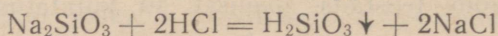
2. **Höbenitraat** AgNO_3 eraldab silikaatide lahustest kollase sademe — Ag_2SiO_3 , näiteks:



Ag_2SiO_3 lahustub HNO_3 -s ja NH_4OH -s. Esimesel juhul eraldub lahusest seismisel ränihape. Soojendamisel laguneb Ag_2SiO_3 :

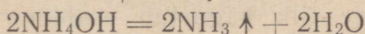
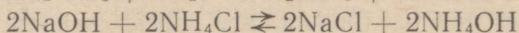
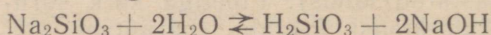


3. **Happed** (HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH) sadestavad lahustuvatest silikaatidest vaba ränihape. Sade on sültjas.



Sadestamine ei ole kunagi täielik, sest ränihape jääb kolloidses olekus lahusesse püsima.

4. **Ammooniumsoolad** sadestavad samuti ränihape. See on tingitud silikaatide tugevast hüdrolüüsist:



Kuumutamine kiirendab reaktsiooni (eraldub NH₃).

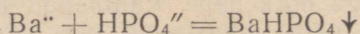
Al^{III}-ioon ja mõned teised ioonid (tina, antimon) segavad seda reaktsiooni. Seetõttu tuleb teostada kontrollreaktsioon SiO₃^{II}-ioonile. Selleks aurustatakse osa uuritavat lahust kuivaks. Kuivjääki töödeldakse filtril 0,5%-lise metüleensinise äädikhappelise lahusega. Peale külma veega pesemist jääb filtrile ränihape sültjas sade, mis on värvunud siniseks.

§ 47. PO₄^{III}-iooni reaktsioone

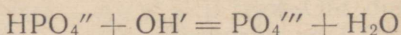
Fosfaat-ioon PO₄^{III} on ortofosforhappe aniooniks. Ortofosforhape on keskmise tugevusega kolmealuseline hape. Tema sooladest lahustuvad vees leelismetallide ja ammooniumi fosfaadid, samuti leelismuldmetallide dihüdrofosfaadid.

PO₄^{III}-ioon on värvusetu. Reaktsioonide läbiviimiseks võetakse Na₂HPO₄.

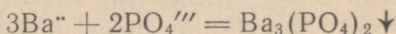
1. **Baariumkloriid BaCl₂** annab baariumhüdrofosfaadi valge sademe, mis lahustub sool-, lämmastik- ja äädikhappes:



Kui reaktsiooni viia läbi leeliseses keskkonnas, siis HPO₄^{II}-ioon muutub PO₄^{III}-iooniks

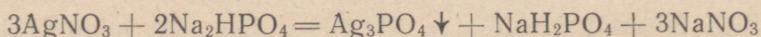


ja sadeneb Ba₃(PO₄)₂:



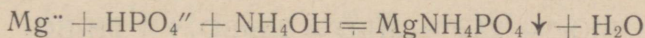
Ba₃(PO₄)₂ lahustub äädikhappes.

2. **Hõbenitraat AgNO₃** moodustab fosfaatide lahustega hõbefosfaadi kollase sademe, mis lahustub kergesti mineraalhapetes ja NH₄OH-s:



Fosfaat-iooniga sarnanev AsO₄^{III}-ioon moodustab AgNO₃-ga pruuni sademe.

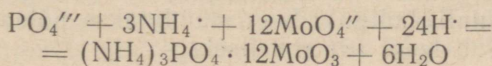
3. **Magnesiaalsegu** ($MgCl_2$, NH_4Cl ja NH_4OH lahuste segu) moodustab valge kristalse magneesiumammoniumfosfaadi sademe:



Sade lahustub hapetes kergesti.

Analoogilise sademe annab neis tingimustes ka AsO_4^{--} -ioon.

4. **Ammooniummolübdaat** $(NH_4)_2MoO_4$ annab fosfaatide lahustega HNO_3 juuresolekul kuumutamisel kollase kristalse sademe — $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, mis ei lahustu HNO_3 -s, küll aga lahustub leelistes ja NH_4OH -s:

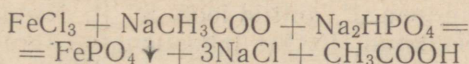


Reaktsiooni läbiviimiseks lisatakse 1—2 tilgale fosfaadi lahusele 8—10 tilka NH_4 -molübdaadi lahust ja soojendatakse (kuni 40—50°-ni). Jätetakse seisma sademe tekkeni.

Analoogilise reaktsiooni annab ka AsO_4^{--} -ioon.

Taandajate (näiteks SO_3^{--} , $S_2O_3^{--}$, S^{--} , Cl^- jt. juuresolekul segab reaktsiooni, kuna kuuevalentne molübdeen taandub neis tingimustes «molübdeensiniseks» (madalama valentsiga Mo-ühendite segu). Taandajate hapendamiseks ja Cl^- -ioonide eemaldamiseks keedetakse 1—2 tilka lahust 2—3 tilga 6 n HNO_3 lahusega ja saadud lahusega viiakse läbi eeskirjeldatud reaktsioon.

5. **Raudkloriid** $FeCl_3$ eraldab fosfaatide neutraalsest lahusest $NaCH_3COO$ juuresolekul raudfosfaadi kollakasvalge sademe:



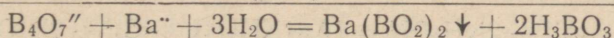
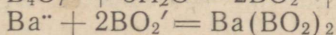
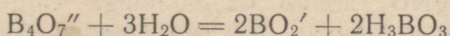
§ 48. BO_2^- - ja $B_4O_7^{--}$ -ioonide reaktsioone

Boorhape (ortoboorhape) H_3BO_3 on nõrk tahke hape, mis lahustub vees. Boorhappe soolad ei vasta oma koostiselt ortoboorhappele, vaid metaboorhappele HBO_2 või tetraboorhappele $H_2B_4O_7$.

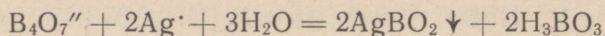
Boraatidest lahustuvad vees ainult leelismetallide soolad ($Na_2B_4O_7$, $K_2B_4O_7$). Boraatide lahused on värvusetud.

Boraat-ioonide reaktsioonide tundmaõppimiseks võetakse $Na_2B_4O_7$.

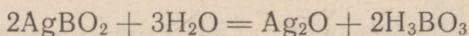
1. **Baariumkloriid** $BaCl_2$ moodustab $Na_2B_4O_7$ lahusega valge baariummetaboraadi $Ba(BO_2)_2$ sademe, mis lahustub hapetes ja $BaCl_2$ liias:



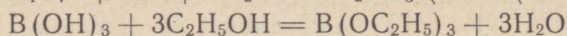
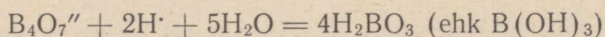
2. **Höbenitraad** AgNO_3 sadestab boraatide lahustest hõbe-
metaboraadi AgBO_2 valge sademe:



AgBO_2 lahustub HNO_3 -s ja ammoniaagis. Kuumutamisel mu-
tub sade pruuniks:



3. **Leekreaktsioon.** 4—5 tilka uuritavat lahust aurustatakse
portselantiiglis kuivaks. Tahket jääki töödeldakse peale jahtumist
3—4 tilga kontsentreeritud H_2SO_4 -ga ja 5—6 tilga etüülalkoho-
liga (või metüülalkoholiga). Segu süüdatakse põlema. Boraatide
manulusel värvub leegi äär roheliseks.



Tekkiv boorhappeetülester $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ on lenduv ja värvib
seetõttu leegi roheliseks.

Kurkumpaber värvub punakaspruuniks, kui seda märjastada
soolhappega nõrgalt hapustatud boraadi lahusega ja seejärel
kuivatada. Lahjendatud NaOH lahuse toimel muutub paberi vär-
vus hallikassiniseks kuni sinakasmustaks.

ANIOONIDE TEINE RÜHM

Anioonide teise rühma kuuluvad kloriid-ion Cl' , bromiid-
ioon Br' , jodiid-ion J' , sulfiid-ion S'' jt. Nende ionide hõbe-
soolad on lahjendatud HNO_3 -s lahustumatud (erandiks on Ag_2S).
Seevastu anioonide kolmanda rühma (ja SO_4'') Ag -soolad lahus-
tuvad vees, esimese rühma anioonide Ag -soolad lahustuvad aga
lahjendatud lämmastikhappes.

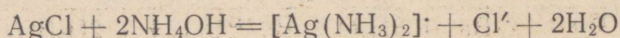
Seega anioonide teise rühma reaktiiviks on AgNO_3 lahjenda-
tud HNO_3 juuresolekul.

Anioonide teise rühma baariumsoolad lahustuvad vees. Cl' -,
 Br' -, J' - ja S'' -ioonid on värvusetud.

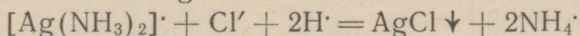
§ 49. Cl' -iooni reaktsioone

Kloriid-ion Cl' on soolhappe aniooniks. Soolhappe on tugev
hape, mille sooladest lahustuvad vees raskesti CuCl , AuCl , AgCl ,
 Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , PtCl_2 ja vismuti, antimoni ning tina aluselised
soolad. Ülejäänud kloriidid lahustuvad vees kergesti.

1. **Höbenitraad** AgNO_3 annab Cl' -ioonidega valge mahuka
sademe — AgCl , mis ei lahustu vees ega hapetes. AgCl lahus-
tub kergesti NH_4OH -s:

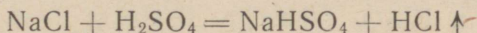


Kui saadud ammoniakaalset lahust hapustada lämmastikhap-
pega, sadeneb uuesti AgCl:



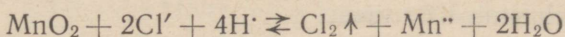
Valguse käes muutub AgCl sade lagunemise tõttu algul halli-
kasvioletseks ja lõpuks mustaks.

2. Kontsentreeritud H_2SO_4 tõrjub tahketest kloriididest välja
gaasilise HCl:



Viimast võib ära tunda lõhna järgi või märjastatud sinise lak-
muspaberi abil. Katseklaasi suudmesse võib viia NH_4OH -ga mär-
jastatud klaaspulga. HCl eraldumise korral tekib pulga ümber
valge pilv. AgNO_3 -lahusega märjastatud klaaspulgal annab HCl
valge sademe.

3. Tugevad hapendajad, nagu näiteks KMnO_4 , PbO_2 , KClO_3 ,
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 jt., hapendavad happelises keskkonnas Cl' -ioonid
vabaks klooriks, näiteks:



Eralduvat kloori võib kindlaks teha iseloomuliku lõhna järgi
ja võime poolest muuta KJ ja tärgliselahusega märjastatud filter-
paberit siniseks.

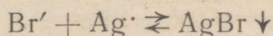
Neid reaktsioone tavaliselt Cl' -iooni tõestamiseks ei kasutata,
kuid neid tuleb analüüsi käigus arvestada.

4. Pliisoolad eraldavad valge PbCl_2 sademe, kuid ainult
kontsentreeritud lahusest.

§ 50. Br' -iooni reaktsioone

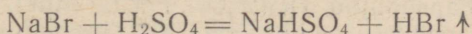
Bromiid-ion Br' on broomvesinikhappe aniooniks. HBr on
sama tugev, häpe nagu HCl. Bromiidide lahustuvus on ligikaudu
samasugune kui kloriididel. Ka muude omaduste poolest sarnane-
vad bromiidid kloriididele, erinedes viimastest peamiselt kergema
oksüdeeruvuse poolest.

1. Hõbenitraat AgNO_3 sadestab kollakasvalge AgBr sademe:

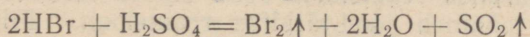


AgBr ei lahustu HNO_3 -s ja on peaaegu lahustumatu ammoo-
niumhüdroksüüdis (või $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -s).

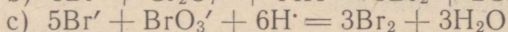
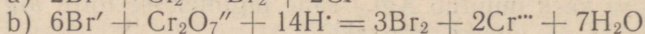
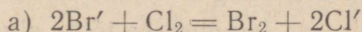
2. Kontsentreeritud H_2SO_4 toimel tahketesse bromiididesse
(näiteks NaBr) eraldub gaasiline broomvesinik:



Erinevalt kloorvesinikust hapendub eralduv HBr osaliselt
vabaks Br_2 -ks, mida on märgata gaasi pruunikast värvusest:

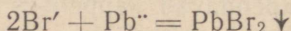


3. **Hapendajate toime.** Vaba kloor, kloorvesi, NaClO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 jt. hapendavad bromiid-ioonid happelises keskkonnas vabaks broomiks:

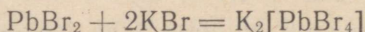


Võetakse katseklaasi 1—2 tilka uuritavat lahust, hapustatakse mõne tilga 2 n H_2SO_4 lahusega, lisatakse 1—2 tilka kloorvett või NaClO . Lahus muutub seejuures bromiid-ioonide manulusel pruuniks (eraldub vaba Br_2). Kui vedelikule lisada mõni tilk kloroformi CHCl_3 või bensooli C_6H_6 (viimane ei tohi sisaldada küllastamatuid ühendeid, mis valastavad Br_2 -lahuse) ja loksutada, värvub kloroformi või bensooli kiht pruuniks.

4. **Pliiatsetaat $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$** annab bromiid-ioonidega valge sademe PbBr_2 :



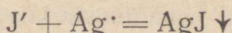
PbBr_2 lahustub KBr liias:



§ 51. J' -iooni reaktsioone

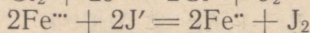
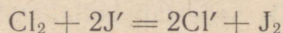
Jodiid-ioon J' on joodvesinikhappe aniooniks. Joodvesinikhape kui ka tema soolad — jodiidid, sarnanevad omadustelt eespool käsitletud kloorvesinik- ja broomvesinikhappega ning nende sooladega, kuid taandavad omadused on neil veelgi tugevamad.

1. **Höbenitraat AgNO_3** eraldab jodiidide lahusest mahuka kollase sademe AgJ :

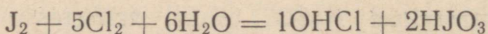


AgJ ei lahustu HNO_3 -s ja on peaaegu lahustumatu NH_4OH -s.

2. **Kloorvesi** tõrjub jodiididest välja vaba joodi, mis loksutamisel värvib kloroformi või bensooli lillaks.



Kloorvesi ülihulgas võetuna oksüdeerib joodi värvusetuks joodhappeks.



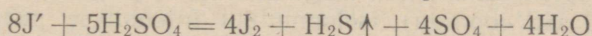
Ka teised hapendajad ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, FeCl_3 , MnO_2 jt.) oksüdeerivad J' -ioonid vabaks joodiks (märksa kergemini kui Br' - ja Cl' -ioone).

3. **Jood-tärklise reaktsioon.** Jood värvib tärklise lahuse siniseks. Sellel põhineb jood-tärklise reaktsioon. Filterpabeririba

niisutatakse 1% tärklise lahusega. Tärklisega immutatud paberile asetatakse 1 tilk NaNO_2 (või KNO_2) lahust ja seejärel 1 tilk hapustatud uuritavat lahust. Viimase peale tilgutatakse veel 1 tilk nitriti lahust. Sõltuvalt jodiidi kontsentratsioonist lahuses ilmub sinine või sinakasmust laik. Reaktsioon on väga tundlik ja spetsiifiline jodiididele.

4. **Pliisoolad** moodustavad jodiididega kollase sademe PbJ_2 , mis lahustub kergesti kuumas vees, eraldudes jahtumisel kuld-kollaste plaatjate kristallidena (vt. joon. 16).

5. **Kontsentreeritud H_2SO_4** lagundab enamiku jodiididest juba külmalt. Seejuures ei teki HJ, sest see hapendub vabaks joodiks:



Analüüsi käik Cl' , Br' ja J' koosesinemisel

1. Uuritava lahuse 3—4 tilgale lisatakse mõni tilk AgNO_3 lahust ja 2—3 tilka 6 n HNO_3 ning kuumutatakse. Kui sade lahustub täielikult, siis puuduvad Cl' -, Br' - ja J' -ioonid.

2. Pestud sadet loksutatakse 1 minuti vältel 20—30 tilga 12%-lise $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahusega. Seejuures osa AgCl -st lahustub, andes $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, kuna AgBr ja AgJ jäävad sademesse. Sade eraldatakse tsentrifugeerimisel ja pestakse. Sadet uuritakse p. 3 järgi. Tsentrifugaadile lisatakse tilkhaaval KBr lahust. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ manulusel tekib intensiivne hägu (tekkiva AgBr tõttu), mis tõestab Cl' -iooni esinemise lahuses.

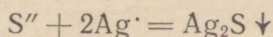
3. Pestud sademele lisatakse 5—6 tilka vett ja veidi tsinktolmu (tsingitükikeste kasutamise korral tuleb lisada 2 n H_2SO_4 ja kuumutada). Minuti vältel segatakse katseklaasi sisu klaaspulgaga. Tsingi jääk ja moodustunud metalne hõbe eraldatakse tsentrifugeerimise teel ja heidetakse kõrvale. Saadud tsentrifugaadi 2—3 tilgale lisatakse 2 n H_2SO_4 lahust (hapustamiseks) ja tõestatakse J' - ja Br' -ioonid kloorvee või NaClO lahuse abil kloroformi või bensooli juuresolekul.

Rööbiti kirjeldatud reaktsiooniga võib J' -iooni tõestada KNO_2 -ga tärklise juuresolekul.

§ 52. S'' -iooni reaktsioone

Sulfiid-ion S'' on väävelvesinikhappe H_2S aniooniks. Väävelvesinikhape on üks kõige nõrgemaid happeid. Sulfiidide lahustuvus vees on üksikasjaliselt leidnud käsitlemist katioonide analüütilisel iseloomustamisel. H_2S on tugevaks taandajaks.

1. **Hõbenitraat AgNO_3** sadestab musta Ag_2S sademe:

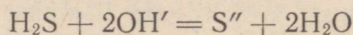


Ag₂S ei lahustu NH₄OH-s ega ka külmas HNO₃-s, küll aga lahustub HNO₃-s keetmisel.

2. Lahjendatud happed (HCl, H₂SO₄) lagundavad sulfiide, eraldades gaasilise H₂S, mida võib tunda lõhnast ja mis plumbipaberi (Na₂PbO₂ või ka Pb(CH₃COO)₂ lahusega immutatud paber) muudab mustaks (PbS tekke tõttu). Reaktsioon on väga tundlik ja seda on kõige parem läbi viia gaasikambris (vt. joon. 10).

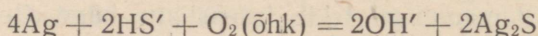
3. Tugevad hapendajad ei eralda sulfiididega reageerimisel gaasilist H₂S, vaid hapendavad S''-iooni SO₄''-iooniks.

4. Nitroprussidnaatrium Na₂[Fe(CN)₅NO] annab S''-ioonidega (mitte aga HS'-iooniga) iseloomuliku intensiivse purpurpunase värvusega kompleksühendi Na₄[Fe(CN)₅NOS]. Väävelvesinikvesi, mis moodustab peamiselt HS'-ioone, seda reaktsiooni ei anna. Leelise lisamisel tekib aga palju S''-ioone, mille tõttu ilmub värvus:



5. Kadmiumisoolad annavad sulfiididega kollase sademe CdS, mis ei lahustu lahjendatud hapetes. Seda tundlikku reaktsiooni kasutatakse sageli S''-iooni tõestamiseks ja eraldamiseks.

6. Metalne hõbe. Sulfiid-ioone sisaldav lahus annab hõbedal musta laigu — Ag₂S. Antud reaktsiooni puhul on hapniku juurdepääs vajalik.



Analüüsi käik S'', S₂O₃'', SO₃'' ja SO₄'' koos-
esinemisel

Analüüsi käik põhineb: a) S''-iooni sadestamisel CdCO₃ abil, kusjuures SO₃'', SO₄'' ja S₂O₃''-ioonid jäävad lahusesse; b) SO₃''- ja SO₄''-ioonide sadestamisel strontsiumi soolaga, mis ei sadesta S₂O₃''-iooni; c) SrSO₄ praktilisel lahustumatusel lahjendatud hapetes, kusjuures SrSO₃ lahustub neis.

Ühele tilgale uuritavale lahusele lisatakse S''-iooni tõestamiseks tilk nitroprussidnaatriumi. Purpurpunase värvuse ilmumine viitab S''-iooni esinemisele.

Kui on tõestatud S''-ioon, lisatakse 5 tilgale uuritavale lahusele tahket CdCO₃ ja loksutatakse. Lahust tsentrifugeeritakse ja kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades tsentrifugaadile nitroprussidnaatriumi. Vajaduse korral korratakse sadestamist CdCO₃-ga, kuni saavutatakse täielik sadestumine. Sadet tsentrifugeeritakse ja pestakse. Sademe kollane värvus viitab S''-iooni esinemisele.

Tsentrifugaat võib sisaldada S₂O₃'', SO₃'' ja SO₄'' (ning teisi anioone).

S_2O_3'' -iooni tõestamiseks lisatakse 2 tilgale tsentrifugaadile (või S'' -iooni puudumisel alglahusele) 3—4 tilka 2 n HCl lahust ja kuumutatakse. Valge või kollaka väevli häo teke viitab S_2O_3'' -iooni esinemisele.

Ülejäänud tsentrifugaadile lisatakse täieliku sadestumiseni $SrCl_2$ või $Sr(NO_3)_2$ lahust. Tekkinud sadet ($SrSO_3$, $SrSO_4$ jt. strontsiumi soolad) pestakse hoolikalt (S_2O_3'' -ioonide eemaldamiseks) ja suspendeeritakse 3—4 tilgas vees. Saadud hägune vedelik jaotatakse kahte ossa. Ühele häguse lahuse osale lisatakse SO_3'' -iooni tõestamiseks 2—3 tilka 2 n HCl lahust ja tilgaviisi J_2 -lahust. Viimase valastumine tõestab SO_3'' -iooni esinemise.

SO_4'' -iooni tõestamiseks toimitakse suspensiooni ülejäänud osale 2 tilga $BaCl_2$ lahusega. Seejuures SO_4'' -iooni esinemise korral muutub $SrSO_4$ sade veelgi vähem lahustuvaks $BaSO_4$ sademeks. Sademe lahustumatus 2 n HCl lahuse ülihulgas viitab SO_4'' -iooni esinemisele.

Cl' -, Br' - ja J' -ioonide tõestamine S'' -, SO_3'' - ja S_2O_3'' -ioonide juuresolekul.

Br' - ja J' -iooni tõestamist (kloorvee abil) segavad S'' -, SO_3'' - ja S_2O_3'' -ioonid, mis samuti reageerivad kloorveega. Seetõttu peab Br' - ja J' -iooni tõestamisele eelnema eelnimetatud taandajate eemaldamine.

Uuritava lahuse osale, mis on hapustatud 2 n H_2SO_4 lahusega, lisatakse tilgaviisi joodi lahust. Viimase valastumine tõestab taandajate esinemise. Nende lahusest eemaldamiseks hapustatakse uuritavat lahust 2 n H_2SO_4 -ga ja keedetakse seni, kuni proov lakkab andmast joodi valastamise reaktsiooni. Alles seejärel võib asuda halogeenionide tõestamisele.

ANIOONIDE KOLMAS RÜHM

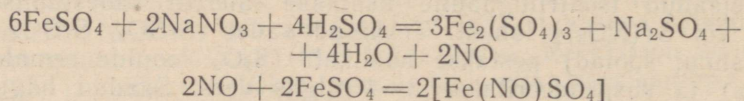
Anioonide kolmandasse rühma kuuluvad nitraat-ioon NO_3' , nitrit-ioon NO_2' jt. Selle rühma anioonid ei anna sadet $AgNO_3$ ega ka $BaCl_2$ lahustega. Seega kolmandal rühmal puudub rühma-reaktiiv.

NO_3' - ja NO_2' -ioonid on värvusetud.

§ 53. NO_3' -iooni reaktsioone

Nitraat-ioon NO_3' on lämmastikhappe aniooniks. Lämmastikhape kuulub kõige tugevamate hapete hulka, samal ajal on ta ka tugevaks hapendajaks. Lämmastikhappe soolad — nitraadid — on enamasti vees hästi lahustuvad, erandiks on mõned aluselised soolad.

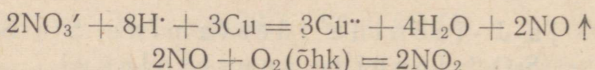
1. **Raudsulfaat FeSO₄.** Uuriklaasile paigutatud uuritava lahuse tilka visatakse väike FeSO₄ kristallike ja lisatakse üks tilk kontsentreeritud H₂SO₄. Nitraat-iooni manulusel tekib kristalli ümber kompleksühendi [Fe(NO)SO₄] tekke tõttu pruun ring:



Jodiidid ja bromiidid segavad seda reaktsiooni (vaba joodi ja broomi eraldumise tõttu). Lahuses ei tohi esineda CrO₄'', MnO₄', S₂O₃'', SO₃'' ja mõned teised ionid.

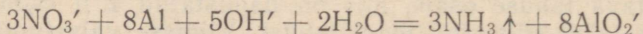
NO₂'-ioon annab samuti selle reaktsiooni, kuid reaktsioon toimub juba lahjendatud H₂SO₄ ja isegi CH₃COOH juuresolekul.

2. **Vase laastud ja väävelhape.** Uuritava lahuse 2—3 tilgale lisatakse mõni tilk konts. H₂SO₄ ja vase laast. Kuumutamisel eraldub pruun gaas (NO₂):



3. **Lahjendatud H₂SO₄** ei toimi nitraatidesse (erinevus nitrititest).

4. **Alumiiniumi laastud** (või tsiingi tolmu) kontsentreeritud leelise juuresolekul taandavad nitraate kuni NH₃ tekkeni:



Seda reaktsiooni segab NO₂'-ioon (ja kõik teised N-sisaldavad anioonid), mis annab samuti NH₃.

5. **Kaaliumjodiid KJ.** Kui lisada nitraadi lahusele KJ, mõni tilk CH₃COOH lahust ja veidi tsinki, siis taandub lämmastikhape lämmastikushappeks ja viimane hapendab KJ vaba joodini. Viimast võib tõestada tävalisel viisil.

6 **Difenüülamiin (C₆H₅)₂NH** annab NO₃-ioonidega intensiivselt sinise värvuse. See reaktsioon on väga tundlik, kuid samasuguse värvumise annavad ka teised hapendajad (nitritid, klooraadid, kromaadid jt).

Võetakse 4—5 tilka difenüülamiini lahust konts. H₂SO₄-s hoolikalt puhastatud uuriklaasile. Viiakse sinna klaaspulgaga võimalikult vähene hulk uuritavat lahust ja segatakse. NO₃' manulusel tekib intensiivselt sinine värvus.

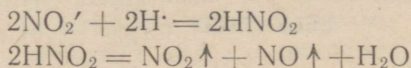
§ 54. NO₂'-iooni reaktsioone

Nitrit-ioon NO₂' on lämmastikushappe HNO₂ aniooniks. Viimane laguneb kergesti, andes NO₂, NO ja H₂O. Lämmastikus-

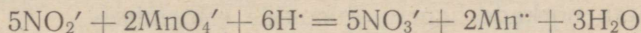
happe soolad — nitritid — on happest märksa püsivamad. Kõik nad lahustuvad hästi vees. HNO_2 on võrdlemisi nõrk hape.

NO_2^- -iooni saab eristada NO_3^- -ioonist järgmiste reaktsioonide abil.

1. **Happed** lagundavad nitriteid, eraldades pruuni NO_2 gaasi:



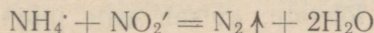
2. **Kaaliumpermanganaat KMnO_4** hapendab väävelhappega hapustatud nitriti lahusega kuumutamisel NO_2^- -iooni NO_3^- -iooniks. Seejuures KMnO_4 lahus valastub:



KMnO_4 valastub aga ka mitme teise taandaja toimel, näiteks S^{2-} , SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , J^- , Br^- jt.

3. **Sulfaniilhape ja α -naftüülamiin.** Uuritava neutraalse või äädikhappelise lahuse tilgale uuriklaasil lisatakse sulfaniilhappe $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ja α -naftüülamiini $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ lahuseid, kumbagi lahust üks tilk. NO_2^- -iooni manulusel ilmub iseloomulik punane värvus, mis on tingitud azovärvaine $\text{H}_2\text{N} - \text{C}_{10}\text{H}_6 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$ tekkest.

NO_2^- - ja NO_3^- -iooni koosinemisel tuleb NO_3^- tõestamise eel eemaldada NO_2^- -ioon. Selleks kuumutatakse lahust tahke NH_4Cl või $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ga:



4 tilgale uuritavale nitriti lahusele lisatakse mõni kübe tahket NH_4Cl või $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ja kuumutatakse. Oodatakse reaktsiooni vaibumiseni ja vajadust mööda lisatakse uusi NH_4Cl või $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hulki, kuni lahusest võetud proov ei anna enam reaktsiooni NO_2^- -ioonile (näiteks KJ-ga CH_3COOH ja tärglise juuresolekul).

Tuleb arvestada asjaolu, et nitritite kerge hapendumise tõttu esineb lahuses alati ka NO_3^- -ioone, mistõttu ei ole kunagi täielikku kindlust NO_3^- -ioonide tõestamisel. Ainult NO_3^- -iooni suured hulgad viitavad nitraatide esinemisele uuritavas lahuses. Selle tõttu tuleb NO_3^- tõestamisel kasutada vähemtundlikke reaktsioone (näiteks Al-laastud konts. leelise juuresolekul).

§ 55. Anioonide segu analüüs

Enamasti tõestatakse anioone uuritava lahuse üksikosades, millest on eelnevalt eemaldatud kõik raskemetallid (võivad esineda ainult Na^+ , K^+ ja NH_4^+). Anioonid eraldatakse üksteisest ainult juhtudel, kuiiooni tõestamiseks puudub iseloomulik reaktsioon. Seejuures eraldatakse ainult need anioonid, mis segavad

otsitava aniooni tõestamist. Asudes mõne aniooni tõestamisele tuleb arvestada teiste lahuses viibivate ionide mõju, et igal üksikjuhul leida sobiv analüüsi käik. Selletõttu alustatakse analüüsi eelkatsetest, mis võimaldab teha järeldusi ühtede või teiste ionide esinemise kohta.

EELKATSED

1. Keskkonna reaktsioon määratakse lakmuspaberi abil. Hapelistes keskkonnas ei saa esineda $\text{CO}_3^{''}$ - ja $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ -ioonid. Kui seejuures lahusel puudub lõhn, siis peale mainitud ionide puuduvad ka veel $\text{S}^{''}$ -, $\text{SO}_3^{''}$ - ja $\text{NO}_2^{''}$ -ioonid. Lahuse leelise reaktsioon viitab nõrkade hapete anioonide esinemisele.

2. Proov gaaside eraldumisele. Osa neutraalset või nõrgalt leelisest lahust aurustatakse kuivaks. Tahkele jäägile valatakse peale mõni tilk 2 n H_2SO_4 , jälgides, kas toimub seejuures gaaside eraldumist. Võivad esineda järgmised juhud:

1) Eraldub värvusetu gaas:

- gaas on mädamuna lõhnaga (H_2S) ja kutsub esile plumbitpaberi mustumise — esineb sulfiid-ion $\text{S}^{''}$;
- gaas on terava põleva väevli lõhnaga (SO_2). Valastab KMnO_4 hapustatud lahusega niisutatud filterpaberi — esineb sulfit-ion $\text{SO}_3^{''}$ või tiosulfaat-ion $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$;
- gaas on lõhnatu; kutsub esile lubjavee või barüütvee hägustumise (CO_2) — esineb karbonaat-ion $\text{CO}_3^{''}$.

2) Eraldub pruun iseloomuliku lõhnaga gaas (NO_2) — esineb nitrit-ion $\text{NO}_2^{'}$.

Tuleb arvestada asjaolu, et koosinemisel võivad mõned anioonid üksteise tõestamist takistada. Nii SO_2 esinemine takistab CO_2 tõestamist. Karbonaatide tõestamiseks sulfitite ja tiosulfaatide manulusel, mis hapustamisel eraldavad SO_2 (SO_2 muudab barüütvee BaSO_4 tekke tõttu samuti häguseks), töödeldakse uuritavat lahust eelnevalt H_2O_2 -ga (või KMnO_4 -ga) ja alles seejärel asutakse $\text{CO}_3^{''}$ tõestamisele. Seejuures sulfitid ja tiosulfaadid hapenduvad sulfaatideks ja ei sega karbonaatide tõestamist.

Kui SO_2 eraldumisele kaasub hapustamisel ka veel väevli sadenemine, siis see viitab $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ -, $\text{SO}_3^{''}$ - ja $\text{S}^{''}$ -ionide esinemise võimalusele, ning analüüsida tuleb lk-1 104 antud skeemi järgi.

3. Anioonide rühmade määramine BaCl_2 ja AgNO_3 abil. Uuritava lahuse üksikosades määratakse BaCl_2 ja AgNO_3 abil anioonide rühmade (I—III) esinemine või puudumine.

Esimese rühma esinemise määramiseks võetakse 2 tilka neutraalset või nõrgalt leelisest lahust (pH 7—9) ja lisatakse 2—3

tilka BaCl_2 lahust. Sademe teke viitab esimese rühma anioonide esinemisele.

Teise rühma määramiseks lisatakse 2—3 tilgale uuritavale lahusele 2—3 tilka AgNO_3 . Sademe tekke korral lisatakse mõni tilk HNO_3 . Sademe lahustumatus viimases viitab teise rühma anioonide esinemise võimalusele ($\text{S}_2\text{O}_3''$ annab samuti Ag' -iooniga sademe Ag_2S ja HNO_3 -ga väävli sademe).

Kui BaCl_2 ja AgNO_3 sadet ei moodusta, siis on võimalik kolmanda rühma anioonide esinemine.

4. Taandajate määramine. Osa uuritavast lahusest neutraliseeritakse äädikhappega võimalikult täpselt (ei tohi tekkida happelist keskkonda) ja lisatakse tilgakaupa joodi lahust. Lahuse valastumine loksutamisel viitab anioonide-taandajate S'' , SO_3'' ja $\text{S}_2\text{O}_3''$ esinemisele.

5. Hapendajate määramine. Taandajad (S'' , SO_3'' ja $\text{S}_2\text{O}_3''$) takistavad hapendajate määramist, mille tõttu nad eelnevalt kõrvaldatakse. Selleks osale uuritavast lahusest lisatakse 0,5 n $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ja kuumutatakse. Tekkinud sade eemaldatakse tsentrifugeerimisel ja, olles veendunud sadestumise täielikkuses, kõrvaldatakse tsentrifugaadist plii-ioonid 2 n Na_2SO_4 lahusega. Saadud lahust tsentrifugeeritakse ja tsentrifugaadis määratakse hapendajate esinemine: a) NO_2' -ioon KJ-ga äädikhappes keskkonnas; b) NO_2' - ja NO_3' -ioonid difenüülamiiniga.

OKSIKUTE ANIOONIDE TÕESTAMINE

1. SO_4'' — tõestatakse BaCl_2 lahusega. Tekib valge BaSO_4 sade, mis ei lahustu soolhappes. $\text{S}_2\text{O}_3''$ - ja SiO_3'' -ioonide manulusel hapustatakse lahust 2 n HCl -ga, kuumutatakse, tsentrifugeeritakse ja toimitakse tsentrifugaadisse BaCl_2 lahusega.
2. SO_3'' — tõestatakse joodi valastumise järgi neutraalses keskkonnas. S'' - ja $\text{S}_2\text{O}_3''$ -ioonid segavad seda reaktsiooni. Viimaste esinemisel toimitakse, nagu kirjeldatud lk-l 104.
3. $\text{S}_2\text{O}_3''$ — tõestatakse joodi valastumise järgi neutraalses keskkonnas ja väävli häo tekke järgi lahuse hapustamisel. S'' - ja SO_3'' -ioonide manulusel teostatakse analüüs, nagu kirjeldatud lk-l 104.
4. CO_3'' — tõestatakse eelkatsetel (vt. lk. 108) või uuritava alglahuse üksikosas CO_2 eraldumise järgi hapustamisel (barüüt- või lubjavesi muutub häguseks). CO_3'' tõestamine SO_3'' ja $\text{S}_2\text{O}_3''$ manulusel on kirjeldatud lk-l 108.

5. SiO_3'' — tõestatakse ränihappe geeli tekke järgi NH_4Cl toimel (kuumutamisel). Ränihappe geel võib eralduda ka veel lahuse ettevaatlikul hapustamisel mõne mineraalhappega (vt. lk. 98).
6. PO_4''' — tõestatakse: a) kollase $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sademe tekke järgi ammoniummolübdadi toimel nõrgal kuumutamisel. Taandajate manulusel korral tuleb eelnevalt uuritavat lahust mõne minuti vältel kontsentreeritud HNO_3 -ga keeta. b) Valge kristalse MgNH_4PO_4 sademe tekke järgi magneesiumsoola toimel NH_4OH ja NH_4Cl juuresolekul.
7. BO_2' ja $\text{B}_4\text{O}_7''$ — tõestatakse boorhappeetülestri leegi rohelise värvuse järgi (vt. lk. 100).
8. Cl' — tõestatakse teiste halogeenide ja S'' - ning $\text{S}_2\text{O}_3''$ -ioonide puudumisel AgNO_3 lahusega (tekib valge sade, mis ei lahustu HNO_3 -s, kuid lahustub NH_4OH -s, sadenedes uuesti lahuse hapustamisel). Br' -, J' -, S'' -, $\text{S}_2\text{O}_3''$ - ja SO_3'' -ioonide juuresolekul toimub Cl' -iooni tõestamine, nagu kirjeldatud lk-l 105.
9. J' ja Br' — nende ionide tõestamist segavad taandajad S'' , SO_3'' ja $\text{S}_2\text{O}_3''$, mistõttu taandajad eemaldatakse, keetes uuritavat lahust väävelhappega. Kui seejuures lahus muutub kollakaks, viitab see J' - ja NO_2' -ioonide esinemisele. Vaba joodi tõestatakse lahuses bensooli (või kloroformi) kihi lillaks värvumise järgi. Kui lahus H_2SO_4 -ga keetmisel ei muutunud kollaseks, siis toimatakse, nagu kirjeldatud lk-l 103. Peale J' -iooni tõestamist asutakse Br' -iooni tõestamisele kloorvee abil.
10. S'' — tõestatakse kadmiumsoola lahusega. Kollase CdS sademe teke tõestab S'' -iooni esinemise.
11. NO_2' — taandajate puudumisel võib tõestada juba eelkatsetel pruuni gaasi (NO_2) eraldumise järgi lahuse hapustamisel ning J_2 eraldumise järgi KJ-st äädikhappelises keskkonnas, kust eelnevalt on pliisoolade abil eemaldatud tõestamist takistavad S'' -, SO_3'' - ja $\text{S}_2\text{O}_3''$ -ioonid (vt. lk. 109).
12. NO_3' — tõestatakse taandades NO_3' leelises keskkonnas metalse alumiiniumi või tsiingi abil

kuni vaba NH_3 -ni. Samuti võib kasutada tõestamiseks difenüülamiini. Tõestamist seab NO_2^- -ioon, mis tuleb eelnevalt eemaldada, keetes uuritavat lahust $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ga või NH_4Cl -ga (vt. lk. 107).

VIII. AINE ANALÜÜSI ÜLDKÄIK

(katioonide ja anioonide tõestamine).

Analüüsiks määratud aine hulk jagatakse kolme ossa: ühte kasutatakse katioonide ja teist anioonide tõestamiseks, kuna kolmas leiab kasutamist eelkatsetel.

§ 56. Analüüsitav proov on vedelik

Eelkatsed

1. **Värvus ja lõhn.** Kõigepealt tuleb jälgida lahuse värvust ja lõhna. Värvus võib viidata järgmiste ionide esinemisele: Co^{2+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , seejuures roosa või punane värvus on omane Co^{2+} -ioonile, oranžpunane — $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ioonile, kollane — CrO_4^{2-} -ioonile, kollakas — Fe^{3+} -ioonile või leelismetallide sulfiididele ja polüsulfiididele, roheline — Ni^{2+} , Cr^{3+} - ja Cu^{2+} -ioonidele kloriidide manulusel, roheline — Fe^{2+} -ioonile, sinine — Cu^{2+} -ioonile SO_4^{2-} - või NO_3^- -iooni manulusel, sinine — Co^{2+} -ioonile tugevalt happelises keskkonnas.

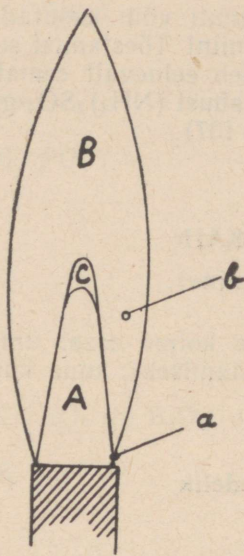
Mitme värviliseiooni esinemise korral ei saa lahuse värvuse järgi teha otsust mõneiooni esinemise kohta uuritavas lahuses.

Lõhna järgi võib kindlaks teha ainult lenduvaid ühendeid, näiteks NH_3 , HCl , HNO_3 , CH_3COOH , H_2S .

2. **Reaktsioon lakmuspaberi suhtes.** a) Vedelik (lahus) on neutraalse reaktsiooniga. Sel korral ei sisalda ta vaba hapet ega alust. Samuti puuduvad happelised soolad ja soolad, mis võiksid laguneda hüdrolyütiliselt (kui tegemist on vesilahusega).

b) Vedelik on leelise reaktsiooniga. Leelise reaktsiooni puhul esinevad lahuses OH^- -ioonid ülekaalus võrreldes H^+ -ioonidega. See võib olla tingitud esmajoones leelis- või leelismuldmetallide hüdroksüüdide ja peroksüüdide esinemisest, või nõrkade hapete leelismetallide soolade hüdrolyüsist (karbonaadid, boraadid, silikaadid, sulfiidid jt.).

c) Vedelik on happelise reaktsiooniga. Lahuses võib olla vabu happeid, happelisi sooli ja nõrga aluse ning tugeva happe sooli, mille hüdrolyüsil tekivad H^+ -ioonid.



Joon. 20. Gaasipõleti-leegi ehitus.

A — õhu ja gaasi segu; B — hapendav leegiosa; C — taandav leegiosa; a — madalaima temperatuuriga leegiosa; b — kõrgeima temperatuuriga leegiosa.

3. **Leegi värvumise katse.** Puhastatud ja hõõgutatud platinatraadi (või kroomnikkeltraadi) silmusega haaratakse uuritavat lahust (või veel parem, selle aurustamisel saadud tahket jääki) ja viiakse gaasipõleti leeki, algul leegi madalama temperatuuriga alumisse ossa ja seejärel leegi kõrgema temperatuuriga ülemisse ossa (joon. 20). Seejärel võetakse traat leegist ja kastetakse soolhappesse, et muuta vähelenduvaid sooli kergestilenduvateks kloriidideks. Paljud katioonid värvivad leegi selle katse juures erinevalt (tabel 12).

4. **Katse boorakshelmega.** Kuumaksatud platinatraadi (või kroomnikkeltraadi) otsaga võetakse booraksit ja kuumutatakse sulaks. Niiviisi saadud boorakshelmega võetakse vähe lahust või selle aurustamisel saadud jääki ja hõõgutatakse algul gaasipõleti leegi hapendavas ja seejärel taandavas osas (vt. joon. 20). Helme värvused, mis tekivad mitmesuguste ionide manulusel, on antud tabelis 13.

5. **Rühmade kindlakstegemine, millesse kuuluvad uuritavas lahuses esinevad katioonid.** Umbes 10 tilgale uuritavale lahusele lisatakse niisama palju 2 n HCl lahust. Valge sademe ilmumine tõestab hõbeda alarühma katioonide esinemist. Sade eraldatakse

tsentrifugeerides ja juhitakse selgesse tsentrifugaati H_2S . Sademe teke viitab IV ja V rühma katioonide esinemisele. Tuleb osutada erilist tähelepanu sademe värvusele. Sade eemaldatakse tsentrifugeerides ja lahusele lisatakse NH_4Cl ja 2 n NH_4OH kuni leelise reaktsioonini ning seejärel $(NH_4)_2S$ lahust. Sademe eraldumine viitab III rühma katioonide esinemisele (jälgida sademe värvust). Sade eraldatakse tsentrifugeerides ja tsentrifugaati hapustatakse HCl-ga. Lahust keedetakse kuni H_2S eemaldumiseni, aurustatakse kuivaks ja hõõgutatakse ammoniumsoolade eemaldamiseks. Kuivjäägile lisatakse 5—10 tilka vett, 5 tilka NH_4Cl lahust ja 2 n NH_4OH kuni leelise reaktsioonini. Saadud segu kuumutatakse kuni keemiseni ja lisatakse $(NH_4)_2CO_3$. Sademe ilmumine viitab II rühma katioonide esinemisele. Esimese rühma katioonidel puudub rühmareaktiiv ja neid tõestatakse erireaktsioonidega.

6. **Katioonide tõestamine.** Kui selgus, et uuritavas lahuses esineb ainult üks katioonide rühm, siis sadestatakse see rühmareaktiiviga ja sademes tõestatakse vastava rühma katioonid. Kui

Leegi värvumine

Leegi värvus	Aines esinev metall
Kollane (ei ole nähtav läbi indigolahuse või sinise klaasi). Leek ei kao 20—30 sek. vältel.	Na
Lilla (läbi indigolahuse või sinise klaasi näib leek punakana).	K
Karmiinpunane	Sr
Telliskivipunane	Ca
Rohekaskollane	Ba
Roheline	Cu, Bi
Sinine	Cu, Pb, As, Sb

Tabel 13

Boorakshelme värvumine

Helme värvus hapendavas leegis (peale jahtumist)	Helme värvus taandavas leegis (peale jahtumist)	Lahuses (aines) esinev metall
roheline	roheline	Cr
sinine	sinine	Co
sisnakasroheline	punakaspruun	Cu
kollakaspruun	määrdund roheline	Fe
määrdund pruun	hall punase või violetse varjundiga	Ni
lilla	värvusetu	Mn
värvusetu	karmiinpunane (Cu jälgede juuresolekul)	Sn
värvusetu või väheiseloomulikult värvunud	hall	Zn, Ag, Pb, Bi, Cd, Sb

avastati uuritavas lahuses mitme rühma katioonide esinemine, siis asutakse kõigi viie rühma katioonide analüüsile (vt. tabel 10).

7. Anioonide tõestamine. Kui katioonide analüüsil selgus, et uuritavas lahuses esineb peale leelistmetallide katioonide veel II—V rühma katioone, tuleb nad eelnevalt anioonide analüüsile eemaldada. Seda saavutatakse lahuse keetmisel Na_2CO_3 -ga. Seejuures lahuses olevad anioonid lähevad lahusesse vastavate naatriumisooladena, katioonid aga jäävad karbonaatidena või hüdroksüüdidenä sademesse. Lahus tsentrifugeeritakse ja saadud tsentrifugaati («soodatõmmatis») kasutatakse peale neutraliseerimist anioonide tõestamiseks.

Soodatõmmatise valmistamiseks võetakse 25—30 tilka uuritavat lahust ja leelistatakse värskeltvalmistatud 3 n Na_2CO_3 lahusega ning lisatakse viimast veel 25—30 tilka. Lahust keedetakse umbes 5 minutit, asendades vajaduse järgi keetmisel aurustunud vett. Seejärel lahust tsentrifugeeritakse. Sadet säilitatakse mõnede selle töötlemise juures halvasti lahustuvate anioonide tõestamiseks, saadud lahust aga kasutatakse peale neutraliseerimist anioonide tõestamiseks. Tsentrifugaadi neutraliseerimiseks kasutatakse äädikhapet ($\text{CH}_3\text{COO}'$ -iooni tõestamiseks tuleb teine osa tsentrifugaadist neutraliseerida lämmastikhappega). Neutraliseerimine peab toimuma võimalikult täpselt ($\text{pH} \approx 7$), et mitte uuesti lahusesse viia soodaga sadestatud katioone.

Sade, mis tekkis uuritava lahuse töötlemisel soodaga, võib peale II—V rühma katioonide (ja Mg'') karbonaatide ja hüdroksüüdide sisaldada veel fosfaate, sulfiide, silikaate ja hõbeda halogeniide. Selletõttu, kui soodaga töötlemisel saadud tsentrifugaadis ei õnnestu tõestada PO_4''' -, S'' -, $\text{S}_2\text{O}_3''$ - ja halogeniidioone, tuleb neid otsida eelmainitud sademest (või uuritavast alglahusest).

Anioonide edasine analüüs on kirjeldatud §-s 55.

§ 57. Analüüsitav proov on tahke aine (mitte metall).

1. Eelkatsed. Uuritav proov pulbristatakse, puistatakse valgele paberilehele ja vaadeldakse luubiga, et kindlaks teha, kas aine on ühtlik või mitme aine segu. Igal ainel on oma värvus. Näiteks CuO , NiO , Fe_3O_4 , FeS , NiS , CoS , CuS , HgS , Hg_2S , Ag_2S , PbS , MnO_2 ja süsinik on mustad; Fe_2O_3 , CdO , Bi_2S_3 ja PbO_2 on pruunid; enamik vase sooli on sinised; kolmevalentse kroomi, nikli, kolmevalentse raua soolad ja oksüüdid ning vaskkarbonaat ja halogeniidid on rohelised; HgO , CdS , SnS_2 , As_2S_3 , As_2S_5 , PbO , PbJ_2 ja enamik kromaate on kollased; Ag_2CrO_4 , HgO , HgS , Pb_3O_4 , Sb_2S_5 ja bikromaadid on punased või oranžid; koobalti soolad, kahevalentse mangaani ühendid ja permanganaadid on roosad või tumepunased.

Leekreaktsioonid ja boorakshelme katsed teostatakse, nagu on kirjeldatud eespool.

2. Aine lahustamine ja katioonide tõestamine. a) Väga väike pulbristatud tahke aine hulk (mahult umbes tuletikupea suurune) puistatakse tsentrifuugiklaasi ja töödeldakse pideval segamisel 15—20 tilga destilleeritud veega. Kui vaja, siis kuumutatakse vedelikku 2—3 min. vesivannil.

Kui täielikku lahustumist ei toimu, tuleb välja selgitada, kas osa ainest ei ole läinud lahusesse. Selleks tsentrifugeeritakse vedelikku ja 2—3 tilka tsentrifugaati aurustatakse uuriklaasil kuivaks. Aurustusjäák viitab aine osalisele lahustuvusele vees. Sel juhul analüüsitakse vees lahustunud osa sademest eraldi. Sadet aga lahustatakse, nagu on kirjeldatud allpool.

Kui aine lahustub vees täielikult, siis viiakse katioonide analüüsiks määratud osa tervenisti (0,02—0,03 g) lahusesse ja saadud lahust analüüsitakse tabeli 10 järgi.

b) Juhul, kui aine ei lahustu vees või lahustub ainult osaliselt, püütakse teda lahustada hapetes.

Vähest hulka ainet töödeldakse katseklaasis 2 n HCl-ga. Jälgitakse, kas seejuures ei eraldu gaase (CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_2), mida tuleb arvestada edasisel anioonide analüüsil. Kui aine külmalt ei lahustu, kuumutatakse vedelikku. Kui ka sel juhul lahustumist ei toimu, eemaldatakse lahjendatud hape ja asendatakse kontsentreerituga.

Sõltumata eespool teostatud katsete resultaatidest kuumutatakse teist aine proovi 6 n HNO_3 -ga.

Kui aine ei lahustu ei HCl-s ega ka HNO_3 -s eraldi võetuna, püütakse teda lahustada nende segus (s. o. kuningvees) kuumutamisel.

Mõned ained ei lahustu hapetes. Siia kuuluvad paljud silikaadid, hõbeda halogeniidid, raskestilahustuvad sulfaadid, mõned oksüüdid, sulapagu, väävel, süsi ja mõned teised ained. Nende ainete lahusesse viimine toimub, nagu on kirjeldatud punktis 2, c.

Hapetega saadud lahustest eemaldatakse happe liig aurustamise teel. Aurustamisel eemaldub lahusest suurem osa neist anioonidest, mille juuresolek segab katioonide tõestamist.

PO_4^{3-} -ioonid (mis segavad analüüsi, põhjustades II katioonide rühma ja Mg^{2+} -iooni koossadenemist III rühmaga $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toimel) seejuures aga ei eemaldu. Katioonide analüüsi käik PO_4^{3-} -ioonide manulusel on kirjeldatud §-s 58.

Katioonide analüüsiks kasutatava lahuse valmistamiseks võetakse lähtudes eelkatsetest, kõige sobivam hape-lahusti, näiteks 6 n HNO_3 ja töödeldatakse viimasega (25—30 tilka) tiigliselt puistatud 0,02—0,03 g uuritavat ainet. Vedelikku keedetakse ja aurustatakse (vältides tahke jäägi hõõgutamist) kuivaks (tõmbekapis!). Nüüd lisatakse tiigliselt 25—30 tilka vett, segatakse lahustumise kiirendamiseks ja valatakse

tiigli sisu tsentrifuugiklaasi. Kui aine happes täielikult ei lahustu, siis tsentrifugeeritakse vedelikku ja sadet uuritakse p. 2, c järgi.

Lahuses tõestatakse katioonid nagu tavaliselt (vt. tabel 10).

c) Hapetes lahustumatute ainete lahusesse viimiseks sulatatakse hästipeenestatud uuritava aine proov umbes kuuekordse hulga Na_2CO_3 ja K_2CO_3 seguga. Sulam lahustatakse lahjendatud HCl-s, lisatakse juurde kontsentreeritud HCl ja aurustatakse 2—3 korda kuivaks (ränihappe muutmiseks lahustumatuks). Viimase aurustamise jääki kuumutatakse mõne tilga kontsentreeritud HCl-ga, lisatakse 20—30 tilka vett ja peale lahustamata jäänud ränihappe eemaldamist tsentrifugeerimise teel, uuritakse lahust katioonide esinemisele tavalisel viisil (vt. tabel 10).

3. Anioonide tõestamine. Umbes 0,005 g uuritava aine pulbrit segatakse väikeses keeduklaasis (või tiiglis) 0,2 g veevaba Na_2CO_3 -ga, lisatakse 50—60 tilka destilleeritud vett ja keedetakse nõrgalt umbes 5 minuti vältel (klaaspulgaga segades!), lisades keetmisel aurustunud vee asemele tilkhaaval destilleeritud vett. Seejärel viiakse keeduklaasi (või tiigli) sisu tsentrifuugiklaasi. Tsentrifugeeritakse ja tsentrifugaadis tõestatakse anioonid tavalisel viisil (vt. § 55). Sadet aga uuritakse mõnede lahusesse mitteläinud ionide esinemisele (vt. lk. 114).

Neil juhtudel, mil aine lahusesse viimiseks (katioonide tõestamise eesmärgil) tuleb teda sulatada kokku Na_2CO_3 ja K_2CO_3 seguga (vt. p. 2, c), tõestatakse anioone selle segu vees lahustamisel saadud lahuses. Eelnevalt anioonide tõestamisele tuleb aga lahus neutraliseerida (CH_3COOH -ga ja HNO_3 -ga), nagu oli kirjeldatud eespool (vt. lk. 114).

Neutraalses lahuses tõestatakse anioonid tavalisel viisil.

§ 58. III—I rühma katioonide analüüsi käik

PO_4^{3-} -iooni manulusel

PO_4^{3-} -iooni manulusel sadenevad II ja III rühma katioonid ja Mg^{2+} -ioon (NH_4)₂S-ga sadestamisel koos III rühmaga, mistõttu, eelnevalt III—I rühma katioonide tõestamisele, tuleb PO_4^{3-} -ioon eemaldada.

1. Eelkatsed ja Fe^{2+} hapendamine. Lahus, mis on saadud IV ja V rühma H_2S -ga sadestamisel, aurustatakse H_2S eemaldamiseks, kuni jääb järele 20—30 tilka lahust. Eraldunud väävel eemaldatakse tsentrifugeerides ja kahevalentse raua hapendamiseks kolmevalentseks, lisatakse lahusele 4—5 tilka H_2O_2 . Saadud lahuse üksikosades tõestatakse:

- PO_4^{3-} -ioon — molübdeenvedelikuga;
- Fe^{2+} -ioon — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ lahusega HCl juuresolekul;
- NH_4^+ -ioon — tavaliste reaktsioonidega.

Kui esineb PO_4^{3-} -ioon, tuleb III—I rühma kationide analüüsiks kasutada erikäiku, mis on kirjeldatud alljärgnevalt. Vastasel korral toimub aga analüüs tavalisel viisil (vt. tabel 10).

2. PO_4^{3-} -iooni eemaldamine. Lahuse ülejäänud osale lisatakse tilkhaaval NH_4OH , kuni tekib püsiv fosfaatide ja hüdroksüüdide hägu (või leelise reaktsioonini, kui hägu ei teki). Seejärel lisatakse lahusele tilkhaaval 2 n HCl , kuni sade kaob (või kuni lahuse happelise reaktsioonini).

Saadud nõrgalt happelisele lahusele lisatakse 15—20 tilka 30% $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ lahust ($\text{pH} \approx 5$). Fe^{3+} -ioonide esinemise korral värvub lahus raudatsetaadi moodustumise tõttu punakaspruuniks. Kui seda ei esine, lisatakse tilgakaupa FeCl_3 lahust seni, kuni tekib punakaspruun värvus. Fe^{3+} -ioonid sadestavad seejuures PO_4^{3-} -ioone FePO_4 -na. Fe^{3+} -ioonide liig on kahjulik, sest ta viib sademe kompleksühendina uuesti lahusesse. Vedelik koos sademega valatakse keeduklaasi või tiiglisse ja keedetakse 2—3 minutit Fe^{3+} -ioonide liia sadestamiseks. Lahust tsentrifugeeritakse kuumalt. Sadet pestakse ja pesuveed heidetakse kõrvale.

Fosfaatide ja aluseliste atsetaatide (Al, Fe, Cr) sadet analüüsitakse p. 3 järgi, tsentrifugaati aga p. 4 järgi.

3. Al^{3+} - ja Cr^{3+} -ioonide tõestamine. Sade lahustatakse mõnes tilgas kuumas 2 n H_2SO_4 lahuses. Tsentrifugeeritakse. Tsentrifugaadile lisatakse 6 n NaOH lahust kuni leelise reaktsioonini ja seejärel veel 5—6 tilka leelist liias ning 4—5 tilka 3% H_2O_2 lahust. Katseklaasi kuumutatakse 2—3 minutit. Seejuures Cr^{3+} -ioonid hapenduvad CrO_4^{2-} -ioonideks, mis koos AlO_2^- -ioonidega ja leelise liiaga lähevad lahusesse, raud aga raudfosfaadina ja raudhüdroksüüdina sadeneb välja. Kuna Fe^{3+} -ioonid on juba eelkatsetes tõestatud, siis sadet ei analüüsita.

Tsentrifugaadi üksikosades tõestatakse CrO_4^{2-} - ja Al^{3+} -ioonid, nagu on kirjeldatud III rühma kationide analüüsi puhul (vt. tabel 6, p. 9—10).

4. III, II ja I rühma kationide tõestamine. Tsentrifugaat, mis saadi p. 2 juures, võib sisaldada III, II ja I rühma katioone. Nende analüüs teostub tavalisel viisil (§ 24, tabel 6).

KIRJANDUS

- В. Н. Алексеев, Курс качественного химического полумикроанализа. Изд. третье. Гос. научно-техн. изд. хим. литературы, М. 1958.
- Ф. М. Шемякин, А. Н. Карпов, А. Н. Брусенцов, Аналитическая химия. Часть первая: качественный химический полумикроанализ. Медгиз, М. 1957.
- С. А. Барков, Н. М. Ронжина, Качественный анализ. Госиздат «Советская наука», М. 1957.
- A. Paris, Keemilise analüüsi praktikum I. Kvalitatiivne analüüs. RK «Teaduslik Kirjandus», Tartu, 1948.
- Ф. П. Тредвелл, В. Т. Голл, Качественный анализ. Госхимиздат, М.-Л. 1946.

I. POOLMIKROANALUÜSIL KASUTATAVAD REAKTIIVID

A. Hapete ja aluste lahused

Happe või aluse nimetus ja valem	Erikaal (20°)	Normaalsus (ligikaudu)	Sisaldus %-%-des (kaalu järgi)	Valmistamise juhised
1	2	3	4	5
Väävelhappe H_2SO_4 kontsentreeritud	1,84	36	95,6	Lisatakse aeglaselt pideval segamisel 945 ml veele 55 ml H_2SO_4 (e. = 1,84).
lahjendatud	—	2	9,25	
Soolhappe HCl kontsentreeritud	1,19	12	37,23	Segatakse 836 ml vett 167 ml HCl-ga (e. = 1,19).
lahjendatud	—	2	7,15	
Lämmastikhappe HNO_3 kontsentreeritud	1,4	16	69,8	Segatakse HNO_3 (e. = 1,4) võrdse mahuosa destilleeritud veega. Ühele HNO_3 (e. = 1,4) mahuosale segatakse juurde 5 mahuosa destilleeritud vett.
lahjendatud	1,2	6	32,94	
„	1,0	2	12	
Äädikhappe CH_3COOH kontsentreeritud	1,05	17	99,5	Segatakse 116 ml konst. CH_3COOH 884 ml destilleeritud veega.
lahjendatud	—	2	12,1	
Ammooniumhüdrosiid NH_4OH kontsentreeritud	0,90	15	25—27	Segatakse 687 ml vett 133 ml kontsentreeritud NH_4OH -ga. Segatakse 145 ml vett 105 ml kontsentreeritud NH_4OH -ga
lahjendatud	—	2	—	
„	0,96	6	10,5	

1	2	3	4	5
Barüütvesi Ba(OH) ₂ . . .	—	0,4	—	Küllastatud lahus (sisaldab 63 g Ba(OH) ₂ 1 liitris).
Naatriumhüdroksüüd NaOH kontsentreeritud	—	6	20	250 g NaOH lahustatakse vees ja lahjendatakse veega kuni 1 liitrini.
lahjendatud	—	2	8	80 g NaOH lahustatakse vees ja lahjendatakse veega kuni 1 liitrini.
Kaaliumhüdroksüüd KOH	—	2	10	112 g KOH lahustatakse vees ja lahjendatakse veega kuni 1 liitrini.
Lubjavesi Ca(OH) ₂ . . .	—	0,05	—	Küllastatud lahus (sisaldab 1,3 g CaO 1 liitris).

B. Soolade ja erireaktiivide lahused

Soola või reaktiivi nimetus ja valem	Normaalsus (ligikaudne)	Sisaldus % % -des	Valmistamise juhised
1	2	3	4
Ammooniumatsetaat NH ₄ CH ₃ COO	4	—	300 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse veega 1 liitrini.
Ammooniumkarbonaat (NH ₄) ₂ CO ₃ (II rühma kationide rühmareaktiiv)	2	—	96 g pulbristatud (NH ₄) ₂ CO ₃ lahustatakse 1 liitris 2 n NH ₄ OH lahuses.
Ammooniumkarbonaat (reaktiiv Cl' tõestamiseks)	2,5	—	140 g (NH ₄) ₂ CO ₃ lahustatakse 860 ml vees.
Ammooniumkloriid NH ₄ Cl	1	—	54 g NH ₄ Cl lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini.
Sama (küllastatud lahus)	—	—	290 g NH ₄ Cl lahustatakse 1 liitris vees ja lahustatakse filtreeritakse.
Ammooniumoksalaat (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,5	—	35 g (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini.

1	2	3	4
Ammooniumpersulfaat (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,5	—	57 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini.
Ammooniumrodaniid NH ₄ CNS	0,5	—	38 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini.
sama (küllastatud lahus Co ⁺⁺ tõestamiseks)	—	—	Soola küllastatud vesilahus.
Ammooniumsulfiid (NH ₄) ₂ S (III rühma katioonide rühmareaktiiv)	6	—	Juhitakse H ₂ S 200 ml konts. NH ₄ OH lahusesse kuni küllastumiseni. Seejärel lisatakse veel 200 ml konts. NH ₄ OH ja lahjendatakse veega kuni 1 liitrini.
Ammooniumtetraarodaan- merkuriat (NH ₄) ₂ [Hg(CNS) ₄]	—	—	8 g HgCl ₂ ja 9 g NH ₄ CNS lahustatakse 100 ml vees.
Alisariinnaatriumsulfonaat	—	—	Küllastatud lahus 95% etanoolis.
Aluminon	—	0,1	1 g ainet lahustatakse 1 liitris vees.
Baariumkloriid BaCl ₂ ·2H ₂ O	0,5	—	61,1 g ainet lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini.
Benzidiin	—	—	Benzidiinatsetaadi küllastatud lahus 30% äädikhappes.
Broomvesi	—	—	Broomi küllastatud vesilahus.
Difenüülamiin	—	—	1 g ainet lahustatakse 100 ml konts. H ₂ SO ₄ (e = 1,84) lahuses.
Ditizoon	—	—	0,01 g ainet lahustatakse 100 ml-s CCl ₄ või CHCl ₃ -s.
Elavhõbe(II)kloriid HgCl ₂	0,2	—	27,2 g ainet lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini.
Höbenitraat AgNO ₃	0,1	—	17,0 g ainet lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini.
sama (kontsentreeritud lahus)	1	—	170 g ainet lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini.
Joodilahus	—	—	1,3 g joodi ja 3 g KJ lahustatakse väheses vees ja lahjendatakse veega 1 liitrini.

1	2	3	4
Kaaliumbikromaat $K_2Cr_2O_7$	1,5	—	73,8 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitri.
Kaaliumbromiid KBr	0,5	—	59,5 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitri.
Kaaliumdivesiinikantimoniaat KH_2SbO_4	—	—	22 g soola lahustatakse kuumutamisel 1 liitris vees. Keedetakse 3—5 minutit kuni soola lahustumiseni. Jahutatakse kiiresti ja lisatakse 35 ml 6 n KOH lahust. Jätakse seisma järgmise päevani. Filtreeritakse.
Kaaliumferritsüaniid $K_3[Fe(CN)_6]$	1	—	109,7 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitri.
Kaaliumferrotsüaniid $K_4[Fe(CN)_6]$	1	—	105,6 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitri.
Kaaliumjodiid KJ	0,5	—	83,0 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitri.
Kaaliumkromaat K_2CrO_4	0,5	—	48,5 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitri.
Kaaliumnitrit KNO_2	0,5	—	42,5 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitri.
Kaaliumpermanganaat $KMnO_4$	0,5	—	15,8 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitri.
sama (küllastatud lahus)	—	—	Küllastatud vesilahus.
Kaaliumrodaniid $KCNS$ (küllastatud lahus atsetoonis)	—	—	Küllastatud lahus atsetoonis.
Kadmiumnitraat $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0,5	—	77,1 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitri.
Kaltsiumnitraat $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0,5	—	52,0 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitri.
Kipsivesi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,03	—	2 g lahustatakse 1 liitris vees. Tekib küllastatud lahus.
Kloorvesi	—	—	Kloori küllastatud vesilahus.

1	2	3	4
Koobaltnitraat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	0,2	2 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini.
Magnesiaalsegu $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$	—	—	100 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ja 100 g NH_4Cl lahustatakse vees, lisatakse juurde 50 ml konts. NH_4OH ja lahjendatakse veega kuni 1 liitrini.
Mangaannitraat $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5	—	71,7 g soola lahustatakse 1 liitris vees.
Metüleensinine	—	0,5	0,5 g ainet lahustatakse 100 ml 2 n CH_3COOH -s.
Molübdeenvedelik	—	—	150 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ lahustatakse 1 liitris destilleeritud vees ja saadud lahus valatakse 1 liitri HNO_3 (e. = 1,2) lahusesse (mitte ümberpöörduvalt!). Seejuures eraldub algul valge sade, mis lahustub. Lahusel lastakse 48 tundi seista ja sade (kui see on olemas) eraldatakse dekanteerides.
Naatriumatsetaat NaCH_3COO	1	—	136 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini.
Naatriumvesinikfosfaat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,5	—	59,7 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini.
Naatriumvesiniktartraat $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	1	—	172,1 g soola lahustatakse vees ja lahjendatakse 1 liitrini.
Naatriumkarbonaat Na_2CO_3	0,5	—	26,5 g soola lahustatakse 1 liitris vees.
Naatriumkloriid NaCl (küllastatud lahus)	—	—	Küllastatud vesilahus.
Naatriumkoobaltnitrit $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	—	—	21 g keemiliselt puhast NaNO_2 ja 29 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse 50 ml destilleeritud vees ja hapustatakse 1 ml 80%-lise CH_3COOH -ga. Lastakse seista 24 tundi. Filtreeritakse ja lahjendatakse kuni 100 ml-ni.

1	2	3	4
Naatriumsulfaat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2	—	322,2 g soola lahustatakse 1 liitris vees.
Naatriumsulfiid Na_2S (V rühma kationide rühma- reaktiiv)	—	—	480 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ja 40 g NaOH lahustatakse 1 liit- ris vees.
Naatriumsulfit $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,5	—	63,0 g soola lahustatakse 1 liitris vees.
Naatriumtiosulfaat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,5	—	62,0 g soola lahustatakse 1 liitris vees.
Nessleri reaktiiv	—	—	115 g HgJ_2 ja 80 g KJ lahustatakse väheses vees ja lahjendatakse 500 ml-ni. Lisatakse juurde 500 ml 6 n NaOH lahust. Seismisel võib tekkida anuma põhjale sade.
α -naftüülamiin	—	—	Keedetakse 0,3 g α -naftüül- amiini 20 ml vees ja lisatakse juurde 150 ml 2 n CH_3COOH lahust.
Nitroprussidnaatrium	—	—	3 g nitroprussidnaatriumi lahustatakse 100 ml vees.
Oksükinoliin $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$	—	—	2,5 g oksükinoliini lahustatakse 100 ml 6% äädikhappes.
Pliiatsetaat $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,5	—	95,0 g soola lahustatakse 1 liitris vees.
Raudkloriid $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5	—	45,0 g soola lahustatakse 1 liitris vees.
Strontsiumnitraat $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,5	—	52,9 g soola lahustatakse 1 liitris vees.
Sulfaniilhape	—	—	0,5 g ainet lahustatakse 150 ml 2 n äädikhappes.
Tinakloriid $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5	—	56,4 g soola lahustatakse 1 liitris vees.
Tärkliselahus	—	—	1 g tärklist hõõrutakse vähe- se hulga külma veega. Saadud vedel segu valatakse 100 ml keeva vette ja keedetakse mõni minut. Jahutatakse.
Tšugajevi reaktiiv (dime- tüülglüoksiim)	—	—	10 g ainet lahustatakse 1 liitris 95% etanoolis.
Vasknitraat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,5	—	60,4 g soola lahustatakse 1 liitris vees.

1	2	3	4
Vesinikülihapend H_2O_2	—	3	10 ml 30% H_2O_2 lahust lahjendatakse veega kuni 100 ml-ni.
Vismutnitraat $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	—	1	1 g soola lahustatakse 100 ml nõrgalt HNO_3 -ga hapustatud vees.

C. Orgaanilised lahustid

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------|
| 1. Amüülalkohol. | 5. Bensool C_6H_6 . |
| 2. Atsetoon $(CH_3)_2CO$. | 6. Kloroform $CHCl_3$. |
| 3. Etüülalkohol C_2H_5OH (80%). | 7. Väävelsüsinik CS_2 . |
| 4. Eeter $(C_2H_5)_2O$. | |

D. Reaktiivpaberid

1. Lakmuspaber, sinine.
2. Lakmuspaber, punane.
3. Pliiatsetaadi 10% lahusega immutatud paber.
4. Merkuronitraadi 2% lahusega immutatud paber.
5. Tärklisepaber — filterpaber, mis on immutatud 1% tärkliselahusega.
6. Kurkumapaber — kurkumatinktuuriga immutatud filterpaber.

E. Tahked ained

1. Metalne alumiinium (laastud).
2. Metalne raud (laastud).
3. Metalne magneesium.
4. Metalne vask (laastud).
5. Tinapaber (stanniool).
6. Metalne tsink (granuleeritud ja pulbristatud).
7. Ammooniumpersulfaat $(NH_4)_2S_2O_8$.
8. Ammooniumkloriid NH_4Cl .
9. Kaaliumvesiniksulfaat $KHSO_4$.
10. Kaaliumkarbonaat K_2CO_3 (veevaba).
11. Kaaliumnitraat KNO_3 .
12. Kaaliumrodaniid $KCNS$ või ammooniumrodaniid NH_4CNS .
13. Naatriumvesinikkarbonaat $NaHCO_3$.
14. Naatriumvismutaat $NaBiO_3$.
15. Naatriumkarbonaat Na_2CO_3 (veevaba).
16. Naatriumnitraat $NaNO_3$.
17. Pliidioksüüd PbO_2 .
18. Ammooniumvesinikfosfaat $(NH_4)_2HPO_4$ (kristalne).
19. Naatriumvesinikfosfaat Na_2HPO_4 (kristalne).
20. Naatriumatsetaat $NaCH_3COO$.
21. Rubiidiumkloriid $RbCl$ või tseesiumkloriid $CsCl$.
22. Naatriumfluoriid NaF või ammooniumfluoriid NH_4F .
23. Kaaliumjodiid KJ .
24. Ammooniumnitraat NH_4NO_3 .
25. Kadmiumkarbonaat $CdCO_3$.
26. Raud(II) sulfaat $FeSO_4$.
27. Kaaliumkloraat $KClO_3$.
28. Kaltsiumkarbonaat $CaCO_3$.
29. Mangaandioksüüd MnO_2 .

G. Katioonide uuritavate lahuste valmistamine

I rühm:

NH_4Cl	— 29 g/l vett.
KNO_3	— 26 g/l vett.
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	— 106 g/l vett.
NaNO_3	— 37 g/l vett.

II rühm:

BaCl_2	— 18 g/l vett.
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	— 60 g/l vett.
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	— 32 g/l vett.

III rühm:

AlCl_3	— 90 g/l vett.
FeCl_3	— 48 g/l vett.
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	— 50 g/l vett.
MnCl_2	— 36 g/l vett.
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	— 50 g/l vett.
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	— 46 g/l vett.
CrCl_3	— 51 g/l vett.

IV ja V rühm:

As_2O_3	— 13 g lahustatakse 1 liitris soolhappes (1 : 1).
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$	— 23 g lahustatakse 1 liitris vees ja lisatakse HNO_3 kuni kaob tekkinud hägu.
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	— 29 g/l vett.
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	— 38 g/l vett.
SnCl_2	— 19 g soolale lisatakse 25 ml kontsentereritud HCl ja lahjendatakse veega kuni 1 liitrini.
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	— 19 g lahustatakse 1 liitris vees ja lisatakse HNO_3 kuni kaob tekkinud hägu.
HgCl_2	— 14 g lahustatakse 1 liitris vees ja lisatakse 5 g NaCl .
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	— 17 g/l vett.
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	— 16 g lahustatakse 1 liitris vees ja lisatakse HNO_3 kuni kaob tekkinud hägu.
AgNO_3	— 16 g/l vett.
SbCl_3	— 19 g lahustatakse 1 liitris HCl (1 : 1).

H. Anioonide uuritavate lahuste valmistamine

$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$	— 22 g/l vett.
Na_2CO_3	— 48 g/l vett.
NaNO_3	— 15 g/l vett.
KNO_2	— 16 g/l vett.
Na_2HPO_4	— 38 g/l vett.
Na_3AsO_4	— 23 g/l vett.
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	— 14 g/l vett.
Na_3AsO_3	— 12 g/l vett.
K_2CrO_4	— 17 g/l vett.
Na_2SO_3	— 16 g/l vett.
Na_2S	— 75 g/l vett.
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	— 22 g/l vett.
Na_2SiO_3	— 27 g/l vett.
NaCl	— 17 g/l vett.
KBr	— 15 g/l vett.
KJ	— 13 g/l vett.

**II. MÖNEDE HAPETE, ALUSTE JA SOOLADE
DISSOTSIATSIIOONIASTMED**
(1 n lahustes 18° C temperatuuril).

Happed.

HNO ₃	0,82	* H ₃ BO ₃	0,0001
HCl	0,784	* HCN	0,0001
H ₂ SO ₄	0,510	** HMnO ₄	0,933
HF	0,070	** HBr	0,899
* H ₂ C ₂ O ₄	0,500	** HClO ₄	0,880
* H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	0,082	** HClO ₃	0,878
CH ₃ COOH	0,004	** HCl	0,876
* H ₂ CO ₃	0,0017	** H ₃ PO ₄	0,170
* H ₂ S	0,0007		

Alused

KOH	0,77	NH ₄ OH	0,004
NaOH	0,73	*** Sr(OH) ₂	0,93
Ba(OH) ₂	0,69	*** Ca(OH) ₂	0,90

Soolad

Soolade ligikaudsed dissotsiatsiooniastmed 0,1 n lahuses:

tüüp K ⁺ A ⁻ (näiteks KCl)	0,86
tüüp K ⁺ (A ⁻) ₂ (näiteks BaCl ₂)	0,72
tüüp (K ⁺) ₂ A ⁻ (näiteks K ₂ SO ₄)	0,72
tüüp K ⁺ A ⁻ (näiteks CuSO ₄)	0,45

**III. MÖNEDE RASKESTILAHUSTUVATE ELEKTROLÜÜTIDE
LAHUSTUVUSKORRUTISED**

Elektrolüüt	Tempe- ratuur °C	Lahustuvus- korrutis L	Elektrolüüt	Tempe- ratuur °C	Lahustuvus- korrutis L
1	2	3	4	5	6
Al(OH) ₃	15°	4 · 10 ⁻¹³	BaSO ₄	25°	1,08 · 10 ⁻¹⁰
"	18°	1,1 · 10 ⁻¹⁵	"	50°	1,98 · 10 ⁻¹⁰
"	25°	3,7 · 10 ⁻¹⁵	CdS	18°	3,6 · 10 ⁻²⁹
BaCO ₃	16°	7 · 10 ⁻⁹	CaCO ₃	15°	0,99 · 10 ⁻⁸
"	25°	8,1 · 10 ⁻⁹	"	25°	0,87 · 10 ⁻⁸
BaCrO ₄	18°	1,6 · 10 ⁻¹⁰	CaF ₂	18°	3,4 · 10 ⁻¹¹
"	28°	2,4 · 10 ⁻¹⁰	"	26°	3,95 · 10 ⁻¹¹
BaF ₂	9,5°	1,6 · 10 ⁻⁶	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	18°	1,78 · 10 ⁻⁹
"	18°	1,7 · 10 ⁻⁶	"	25°	2,57 · 10 ⁻⁹
"	25,8°	1,73 · 10 ⁻⁶	CaSO ₄	10°	1,95 · 10 ⁻⁴
BaC ₂ O ₄ · 3½H ₂ O	18°	1,62 · 10 ⁻⁷	CoS	18°	3 · 10 ⁻²⁶
BaC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	18°	1,2 · 10 ⁻⁷	CuS	18°	8,5 · 10 ⁻⁴⁵
BaC ₂ O ₄ · ½H ₂ O	18°	2,18 · 10 ⁻⁷	CuC ₂ O ₄	25°	2,87 · 10 ⁻⁸
BaSO ₄	18°	0,87 · 10 ⁻¹⁰	Cu ₂ S	18°	2 · 10 ⁻⁴⁷

* 0,1 M lahuses; dissotsiatsiooni esimene aste.

** 0,5 n lahuses, 25° C temperatuuril.

*** 1/64 n lahuses, 25° C temperatuuril.

1	2.	3	4	5	6
CuCNS	18°	1,6 · 10 ⁻¹¹	Hg ₂ J ₂	25°	1,2 · 10 ⁻²⁸
CuJ	18°	5,06 · 10 ⁻¹²	NiS	18°	1,4 · 10 ⁻²⁴
Fe(OH) ₃	18°	1,1 · 10 ⁻³⁶	KHC ₄ H ₄ O ₆	18°	3,8 · 10 ⁻⁴
Fe(OH) ₂	18°	1,64 · 10 ⁻¹⁴	AgBr	18°	4,1 · 10 ⁻¹³
FeC ₂ O ₄	25°	2,1 · 10 ⁻⁷	"	25°	7,7 · 10 ⁻¹³
FeS	18°	3,7 · 10 ⁻¹⁹	Ag ₂ CO ₃	25°	6,15 · 10 ⁻¹²
PbCO ₃	18°	3,3 · 10 ⁻¹⁴	AgCl	25°	1,56 · 10 ⁻¹⁰
PbCrO ₄	18°	1,77 · 10 ⁻¹⁴	Ag ₂ CrO ₄	14,8°	1,2 · 10 ⁻¹²
PbF ₂	18°	3,2 · 10 ⁻⁸	"	25°	9 · 10 ⁻¹²
PbJ ₂	15°	7,47 · 10 ⁻⁹	Ag ₂ (CN) ₂	20°	2,2 · 10 ⁻¹²
"	25°	1,39 · 10 ⁻⁸	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	25°	2 · 10 ⁻⁷
PbC ₂ O ₄	18°	2,74 · 10 ⁻¹¹	AgOH	20°	1,52 · 10 ⁻⁸
PbSO ₄	18°	1,06 · 10 ⁻⁸	AgJ	13°	0,32 · 10 ⁻¹⁶
PbS	18°	3,4 · 10 ⁻²⁸	"	25°	1,5 · 10 ⁻¹⁶
MgNH ₄ PO ₄	25°	2,5 · 10 ⁻¹⁸	Ag ₂ S	18°	1,6 · 10 ⁻⁴⁹
MgCO ₃	12°	2,6 · 10 ⁻⁵	AgCNS	18°	0,49 · 10 ⁻¹²
MgF ₂	18°	7,1 · 10 ⁻⁹	"	25°	1,16 · 10 ⁻¹²
Mg(OH) ₂	18°	1,2 · 10 ⁻¹¹	SrCO ₃	25°	1,6 · 10 ⁻⁹
MgC ₂ O ₄	18°	8,57 · 10 ⁻⁵	SrF ₂	18°	2,8 · 10 ⁻⁹
Mn(OH) ₂	18°	4 · 10 ⁻¹⁴	SrC ₂ O ₄	18°	5,61 · 10 ⁻⁸
MnS	18°	1,4 · 10 ⁻¹⁵	SrSO ₄	2,9°	2,77 · 10 ⁻⁷
HgS	18°	4 · 10 ⁻⁵³ —	"	17,4°	3,81 · 10 ⁻⁷
Hg ₂ Br ₂	25°	1,3 · 10 ⁻²¹	Zn(OH) ₂	18—20°	1,8 · 10 ⁻¹⁴
Hg ₂ Cl ₂	25°	2 · 10 ⁻¹⁸	ZnC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	18°	1,35 · 10 ⁻⁹
			ZnS	18°	1,2 · 10 ⁻²⁹

IV. MÖNEDE KOMPLEKSIOONIDE DISSOTSIATSIOONI-KONSTANDID (temperatuur ~ 25° C).

Kompleksioonide dissotsiatsioon	K
$[Ag(NH_3)_2]' \rightleftharpoons Ag' + 2NH_3$	$\frac{[Ag'] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]'} = K$ 6,8 · 10 ⁻⁸
$[AgS_2O_3]' \rightleftharpoons Ag' + S_2O_3''$	$\frac{[Ag'] \cdot [S_2O_3'']}{[AgS_2O_3]'} = K$ 1 · 10 ⁻¹³
$[Ag(CN)_2]' \rightleftharpoons Ag' + 2CN'$	$\frac{[Ag'] \cdot [CN']^2}{[Ag(CN)_2]'} = K$ 1 · 10 ⁻²¹
$[Co(NH_3)_6]'' \rightleftharpoons Co'' + 6NH_3$	$\frac{[Co''] \cdot [NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6]''} = K$ 1,25 · 10 ⁻⁵
$[Co(CNS)_4]'' \rightleftharpoons Co'' + 4CNS'$	$\frac{[Co''] \cdot [CNS']^4}{[Co(CNS)_4]''} = K$ 1 · 10 ⁻³
$[Co(NH_3)_6]''' \rightleftharpoons Co''' + 6NH_3$	$\frac{[Co'''] \cdot [NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6]'''} = K$ 6 · 10 ⁻³⁶
$[Cu(NH_3)_4]'' \rightleftharpoons Cu'' + 4NH_3$	$\frac{[Cu''] \cdot [NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]''} = K$ 4,6 · 10 ⁻¹⁴
$[Fe(CN)_6]'''' \rightleftharpoons Fe'' + 6CN'$	$\frac{[Fe''] \cdot [CN']^6}{[Fe(CN)_6]''''} = K$ 5 · 10 ⁻³⁷

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]''' \rightleftharpoons \text{Fe}''' + 6\text{CN}'$	$\frac{[\text{Fe}'''] \cdot [\text{CN}']^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6''']} = K$	$5 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]'' \rightleftharpoons \text{Hg}'' + 4\text{CNS}'$	$\frac{[\text{Hg}'''] \cdot [\text{CNS}']^4}{[\text{Hg}(\text{CNS})_4'']} = K$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{HgCl}_4]'' \rightleftharpoons \text{Hg}'' + 4\text{Cl}'$	$\frac{[\text{Hg}'''] \cdot [\text{Cl}']^4}{[\text{HgCl}_4'']} = K$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{HgJ}_4]'' \rightleftharpoons \text{Hg}'' + 4\text{J}'$	$\frac{[\text{Hg}'''] \cdot [\text{J}']^4}{[\text{HgJ}_4'']} = K$	$6 \cdot 10^{-31}$
$[\text{SnCl}_6]'' \rightleftharpoons \text{Sn}'''' + 6\text{Cl}'$	$\frac{[\text{Sn}'''''] \cdot [\text{Cl}']^6}{[\text{SnCl}_6'']} = K$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]'' \rightleftharpoons \text{Zn}'' + 4\text{NH}_3$	$\frac{[\text{Zn}'''] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4'']} = K$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]'' \rightleftharpoons \text{Ni}'' + 6\text{NH}_3$	$\frac{[\text{Ni}'''] \cdot [\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6'']} = K$	$6 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4] \rightleftharpoons \text{Cd}'' + 4\text{NH}_3$	$\frac{[\text{Cd}'''] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4'']} = K$	$1 \cdot 10^{-7}$

V. TÄHTSAMAD pH INDIKAATORID

Indikaator	Pöördeala	Värvus		Indikaatorilahuse valmistamine
		happelises keskkonnas	leelises keskkonnas	
metüüloranž	3,1—4,4	roosa	oranž-kollane	0,035 g indikaatorit lahustatakse 100 ml vees.
metüülpunane	4,4—6,2	punane	kollane	0,1 g indikaatorit lahustatakse 100 ml etüülalkoholis.
fenoolftaleiin	8,0—10,0	värvusetu	punane	0,1 g indikaatorit lahustatakse 100 ml etüülalkoholis.
tümoofltaleiin	9,3—10,5	värvusetu	sinine	0,5 g indikaatorit lahustatakse 100 ml etüülalkoholis.

VI. SAGEDAMINI KASUTATAVAID HAPENDAJAID JA TAANDAJAID

A. Hapendajad.

Hahendaja algkuju	Hapendaja lõppkuju	Elektronide vastuvõtu protsess
Cl_2	2Cl^{-1}	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^{-1}$
Br_2	2Br^{-1}	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^{-1}$
J_2	2J^{-1}	$\text{J}_2 + 2e = 2\text{J}^{-1}$

Hapendaja algkju	Hapendaja lõppkju	Elektronide vastuvõtu protsess
HNO ₃	NO ₂	$N^{+5} + e = N^{+4}$
HNO ₃	NO	$N^{+5} + 3e = N^{+2}$
HNO ₃	NH ₃	$N^{+5} + 8e = N^{-3}$
HCIO	HCl	$Cl^{+1} + 2e = Cl^{-1}$
H ₂ O ₂	H ₂ O	$O_2^{-2} + 2e = 2O^{-2}$
KMnO ₄	MnSO ₄ (happelises keskkonnas)	$Mn^{+7} + 5e = Mn^{+2}$
KMnO ₄	MnO ₂ (neutraalses või leelises keskkonnas)	$Mn^{+7} + 3e = Mn^{+4}$
K ₂ CrO ₄	CrCl ₃	$Cr^{+6} + 3e = Cr^{+3}$
K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ₂ (SO ₄) ₃	$2Cr^{+6} + 6e = 2Cr^{+3}$
KClO ₃	KCl	$Cl^{+5} + 6e = Cl^{-1}$
KClO	KCl	$Cl^{+1} + 2e = Cl^{-1}$
KNO ₃	KNO ₂	$N^{+5} + 2e = N^{+3}$
KNO ₂	NO	$N^{+3} + e = N^{+2}$
FeCl ₃	FeCl ₂	$Fe^{+3} + e = Fe^{+2}$
Fe ₂ (SO ₄) ₃	2FeSO ₄	$2Fe^{+3} + 2e = 2Fe^{+2}$
PbO ₂	Pb(NO ₃) ₂	$Pb^{+4} + 2e = Pb^{+2}$
MnO ₂	MnSO ₄	$Mn^{+4} + 2e = Mn^{+2}$
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	(NH ₄) ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄	$S_2O_8^{-2} + 2e = 2SO_4^{-2}$

B. Taandajad

Taandaja algkju	Taandaja lõppkju	Elektronide loovutamise protsess
HJ	J ₂	$J^{-1} - e = J^0$
HBr	Br ₂	$Br^{-1} - e = Br^0$
HCl	Cl ₂	$Cl^{-1} - e = Cl^0$
H ₂ S	S	$S^{-2} - 2e = S^0$
H ₂ S	H ₂ SO ₄	$S^{-2} - 8e = S^{+6}$
S	H ₂ SO ₄	$S^0 - 6e = S^{+6}$
HNO ₂	HNO ₃	$N^{+3} - 2e = N^{+5}$
H ₂ SO ₃	H ₂ SO ₄	$S^{+4} - 2e = S^{+6}$
K ₂ S	S	$S^{-2} - 2e = S^0$
KNO ₂	KNO ₃	$N^{+3} - 2e = N^{+5}$
Na ₂ SO ₃	Na ₂ SO ₄	$S^{+4} - 2e = S^{+6}$
Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ S ₄ O ₆	$2S_2O_3^{-2} - 2e = S_4O_6^{-2}$
Cr ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ Cr ₂ O ₇ (happelises keskkonnas)	$2Cr^{+3} - 6e = 2Cr^{+6}$
Cr ₂ (SO ₄) ₃	K ₂ CrO ₄ või Na ₂ CrO ₄ (leelises keskkonnas)	$2Cr^{+3} - 6e = 2Cr^{+6}$
FeSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃	$Fe^{+2} - e = Fe^{+3}$

VII. ELEMENTIDE AATOMKAALUD

Aatom- number	Elemendi nimetus	Sümbol	Aatom- kaal	Aatom- number	Elemendi nimetus	Sümbol	Aatom- kaal
1	Vesinik	H	1,008	52	Telluur	Te	127,61
2	Heelium	He	4,003	53	Jood	J	126,91
3	Liitium	Li	6,940	54	Ksenoon	Xe	131,30
4	Berüllium	Be	9,013	55	Tseesium	Cs	132,91
5	Boor	B	10,82	56	Baarium	Ba	137,36
6	Süsinik	C	12,011	57	Lantaan	La	138,92
7	Lämmastik	N	14,008	58	Tseerium	Ce	140,13
8	Hapnik	O	16,00	59	Praseodüüm	Pr	140,92
9	Fluor	F	19,00	60	Neodüüm	Nd	144,27
10	Neoon	Ne	20,183	61	Promeetium	Pm	[145]
11	Naatrium	Na	22,991	62	Samaarium	Sm	150,35
12	Magneesium	Mg	24,32	63	Euroopium	Eu	152,0
13	Alumiinium	Al	26,98	64	Gadoliinium	Gd	157,26
14	Räni	Si	28,09	65	Terbium	Tb	158,93
15	Fosfor	P	30,975	66	Düsproosium	Dy	162,51
16	Väävel	S	32,066	67	Holmium	Ho	164,94
17	Kloor	Cl	35,457	68	Erbium	Er	167,27
18	Argoon	Ar	39,944	69	Tuulium	Tu	168,94
19	Kaalium	K	39,100	70	Üterbium	Yb	173,04
20	Kaltsium	Ca	40,08	71	Luteetsium	Lu	174,99
21	Skandium	Sc	44,96	72	Hafnium	Hf	178,50
22	Titaan	Ti	47,90	73	Tantaal	Ta	180,95
23	Vanaadium	V	50,95	74	Volfram	W	183,86
24	Kroom	Cr	52,01	75	Reenium	Re	186,22
25	Mangaan	Mn	54,94	76	Osmium	Os	190,2
26	Raud	Fe	55,85	77	Iriidium	Ir	192,2
27	Koobalt	Co	58,94	78	Plaatina	Pt	195,09
28	Nikkel	Ni	58,71	79	Kuld	Au	197,0
29	Vask	Cu	63,54	80	Elavhõbe	Hg	200,61
30	Tsink	Zn	65,38	81	Tallium	Tl	204,39
31	Gallium	Ga	69,72	82	Seatina [plii]	Pb	207,21
32	Germaanium	Ge	72,60	83	Vismut	Bi	209,00
33	Arseen	As	74,91	84	Poloonium	Po	210
34	Seleen	Se	78,96	85	Astaat	At	[210]
35	Broom	Br	79,916	86	Radoon	Rn	222
36	Krüptoon	Kr	83,80	87	Frantsium	Fr	[223]
37	Rubiidium	Rb	85,48	88	Raadium	Ra	226,05
38	Strontsium	Sr	87,63	89	Aktiinium	Ac	227
39	Ütrium	Y	88,92	90	Toorium	Th	232,05
40	Tsirkoonium	Zr	91,22	91	Protaktiinium	Pa	231
41	Nüobium	Nb	92,91	92	Uraan	U	238,07
42	Molübdeen	Mo	95,95	93	Neptuunium	Np	[237]
43	Tehneetsium	Tc	[99]	94	Plutoonium	Pu	[242]
44	Ruteenium	Ru	101,1	95	Ameriitsium	Am	[243]
45	Roodium	Rh	102,91	96	Küürium	Cm	[245]
46	Pallaadium	Pd	106,4	97	Berklium	Bk	[249]
47	Hõbe	Ag	107,88	98	Kalifornium	Cf	[249]
48	Kadmium	Cd	112,41	99	Ateenium	An	[253]
49	Indium	In	114,82	100	Tsentuurium	Ct	[255]
50	Tina	Sn	118,70	101	Mendelevium	Mv	[256]
51	Antimon	Sb	121,76	102	Nobeelium	No	[253]

SISUKORD

	Lk.
Eessõna	3
I. SISSEJUHATUS	4
§ 1. Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi tehnika	5
§ 2. Kationide klassifikatsioon ja rühmareaktiivid	12
II. KATIOONIDE I RÜHM	13
§ 3. Rühma üldiseloostus	13
§ 4. K ⁺ -iooni reaktsioone	14
§ 5. Na ⁺ -iooni reaktsioone	16
§ 6. NH ₄ ⁺ -iooni reaktsioone	17
§ 7. Mg ²⁺ -iooni reaktsioone	19
§ 8. I rühma kationide segu analüüs	23
III. KATIOONIDE II RÜHM	25
§ 9. Rühma üldiseloostus	25
§ 10. Rühmareaktiivi toime	25
§ 11. Ba ²⁺ -iooni reaktsioone	26
§ 12. Sr ²⁺ -iooni reaktsioone	27
§ 13. Ca ²⁺ -iooni reaktsioone	28
§ 14. II ja I rühma kationide segu analüüs	33
III. KATIOONIDE III RÜHM	33
§ 15. Rühma üldiseloostus	33
§ 16. Rühmareaktiivi toime	35
§ 17. Al ³⁺ -iooni reaktsioone	36
§ 18. Kroomi ionide reaktsioone	39
§ 19. Raua ionide reaktsioone	43
§ 20. Mn ²⁺ -iooni reaktsioone	45
§ 21. Zn ²⁺ -iooni reaktsioone	47
§ 22. Co ²⁺ -iooni reaktsioone	49
§ 23. Ni ²⁺ -iooni reaktsioone	51
§ 24. III—I rühma kationide segu analüüs	54
V. KATIOONIDE IV RÜHM	59
§ 25. Rühma üldiseloostus	59
§ 26. Rühmareaktiivi toime	59
§ 27. Ag ⁺ -iooni reaktsioone	61
§ 28. Pb ²⁺ -iooni reaktsioone	62
§ 29. Hg ₂ ²⁺ -iooni reaktsioone	64
§ 30. Hg ²⁺ -iooni reaktsioone	65
§ 31. Cu ²⁺ -iooni reaktsioone	66
§ 32. Cd ²⁺ -iooni reaktsioone	67
§ 33. Bi ³⁺ -iooni reaktsioone	68
§ 34. IV—I rühma kationide segu analüüs	76

VI. KATIOONIDE V RÜHM	76
§ 35. Rühma üldiseloomustus	76
§ 36. Rühmareaktiivi toime	78
§ 37. Arseni ionide reaktsioone	81
§ 38. Antimoni ionide reaktsioone	83
§ 39. Tina ionide reaktsioone	84
§ 40. V—I rühma kationide segu analüüs	91
VII. ANIOONID	91
§ 41. Anioonide klassifikatsioon	91
Anioonide esimene rühm	92
§ 42. SO_4^{2-} -iooni reaktsioone	92
§ 43. SO_3^{2-} -iooni reaktsioone	93
§ 44. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -iooni reaktsioone	95
§ 45. CO_3^{2-} -iooni reaktsioone	96
§ 46. SiO_3^{2-} -iooni reaktsioone	97
§ 47. PO_4^{3-} -iooni reaktsioone	98
§ 48. BO_2^- - ja $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -ioonide reaktsioone	99
Anioonide teine rühm	100
§ 49. Cl^- -iooni reaktsioone	100
§ 50. Br^- -iooni reaktsioone	101
§ 51. J^- -iooni reaktsioone	102
§ 52. S^{2-} -iooni reaktsioone	103
Anioonide kolmas rühm	105
§ 53. NO_3^- -iooni reaktsioone	105
§ 54. NO_2^- -iooni reaktsioone	106
§ 55. Anioonide segu analüüsi skeem	107
VIII. AINE ANALÜÜSI ÜLDKÄIK (kationide ja anioonide tõestamine)	111
§ 56. Analüüsitav proov on vedelik	111
§ 57. Analüüsitav proov on tahke aine (mitte metall)	114
§ 58. III-I rühma kationide analüüsi käik PO_4^{3-} -iooni manulusel	116
KIRJANDUS	117
LISA	118

V. Тали

ПРАКТИКУМ КАЧЕСТВЕННОГО ПОЛУМИКРОАНАЛИЗА

Изд. Заочного факультета Эстонской сельскохозяйственной академии

На эстонском языке

*

Ladumisele antud 17. XII 1958. Trükkimisele antud 22. I 1959. Trükipoognaid 8,25. Trükiarv 1000.
MB-00472. Tellimise nr. 3725. Hans Heidemanni nim. trükkikoda, Tartu, Valiikraavi 4.

Tasuta

Tasuta