

# KEEMILISE ANALÜÜSI PRAKTIKUM

TOIMETANUD

DR. A. PARIS

TARTU ÜLIKOOLI ANORG. KEEMIA PROFESSOR

I



TARTU 1934

AKADEEMILINE KOOPERATIIV

# KEEMILISE ANALÜÜSI PRAKTIKUM

TOIMETANUD

DR. A. PARIS

TARTU ÜLIKOOLI ANORG. KEEMIA PROFESSOR

I

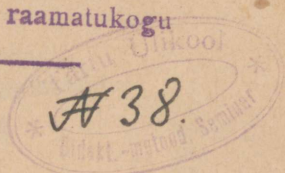
A. PARIS : KVALITATIIVNE ANALÜÜS

A. LAUR : MÕÖTANALÜÜS

M. TIITSO : FÜSIOLOOGILISE KEEMIA  
PRAKTIKUM

Tartu Ülikooli  
Didaktilis-metoodilise  
Seminari raamatukogu

№ \_\_\_\_\_



TARTU 1934

AKADEEMILINE KOOPERATIIV

Keeleline korrektuur Marta Bekker'ilt

Trükitud J. Mällo trükikojas  
Tartus 1934

2

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

127385

8815  
Tartu Ülikooli  
Didaktilis-metoodilise  
Seminari raamatukogu

№ \_\_\_\_\_

# Sisukord.

## I osa.

### A. Paris: Kvalitatiivne analüüs.

Sissejuhatus . . . . .	9
Mõningaist analüüsi seisukohalt tähtsamaist teoreetilistest küsimustest . . . . .	10
Eelkatsed vedelikuga . . . . .	21
Eelkatsed tahke ainega . . . . .	23
Aine ettevalmistamisest analüüsi süstemaatilisele käigule . . . . .	31
Ioonide analüütilisest rühmitamisest . . . . .	35
Katioonide tõestamine. . . . .	37
Katioonide I ehk HCl-rühm . . . . .	37
Katioonide II ehk H <sub>2</sub> S-rühm . . . . .	41
Katioonide III ehk (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S-rühm . . . . .	51
Katioonide IV ehk (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -rühm . . . . .	67
Katioonide V rühm . . . . .	71
Anioonide tõestamine . . . . .	75
I rühm . . . . .	78
II „ . . . . .	89
III „ . . . . .	100
IV „ . . . . .	102
Mõningaid analüüsi erikälke (E. U m b l i a) . . . . .	107
Katioonide süstemaatilise analüüsi käik Mo ja W juuresolekul . . . . .	107
Metallsulamite analüüsist . . . . .	110
Mineraalide ja rübude analüüsist . . . . .	115
Anorgaaniliste ainete tõestamisest orgaaniliste ainete juuresolekul . . . . .	116

## II osa.

### A. Laur: Mõõtanalüüs.

Üldisi juhatusi tööks kvantitatiivses laboratooriumis . . . . .	121
Mõõtanalüüs. Üldosa . . . . .	126
Kesendusmeetodid . . . . .	150
pH kolorimeetriline määramine . . . . .	172
Sadestus- ja kompleksmeetodid . . . . .	177
Hapendus- ja taandusmeetodid . . . . .	186
A. Teooria . . . . .	186
B. Joodmeetodid . . . . .	193
C. Kaaliumpermanganatmeetodid . . . . .	215

**M. Tiitso: Füsioloogilise keemia praktikum.**

Süsihüdratid . . . . .	229
Rasvad . . . . .	237
Valgud . . . . .	240
Fermendid . . . . .	245
Seedetrakti fermendid . . . . .	245
Maofermendid . . . . .	246
Pankrease fermendid . . . . .	249
Sapp . . . . .	251
Kusi . . . . .	252
Atsetonained . . . . .	256
Lisa . . . . .	258
Kirjandust keemilise analüüsi alalt . . . . .	263
Nimede ja ainete registrid . . . . .	266

## Saateks.

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

Käesolevas osas leiavad käsitlust kvalitatiivne analüüs, mõõtanalüüs ja füsioloogilise keemia praktikum.

Kvalitatiivne analüüs on esitatud süstemaatilise käiguna. Siin on arvestatud tähtsamaid katioone ja anioone, mis võiksid esineda tavalises analüüsis, tuues nende tõestamiseks vaid olulisemaid reaktsioone.

Mõõtanalüüsi käsitletakse siin säärases ulatuses, mis võimaldab praktikandil küllaldasel määral tutvuda tähtsamate mõõtanalüütiliste määramisviisidega ja nende teoreetiliste alustega.

Füsioloogilise keemia praktikumi ülesandeks on tutvustada biokeemia alal töötajaid füsioloogiliselt tähtsamate keemiliste ainetega ning nende reaktsioonidega ja mõningate kvantitatiivsete määramisviisidega. Ainese käsitus ei pretendeeri kaugeltki mitte täielikkusele, vaid moodustab õieti ainult praktilise biokeemia miinimumi. See-pärast ongi siin mõnede seniajani tarvitusel olnud, kuid ainult ajaloolist huvi pakkuvate reaktsioonide kirjeldus välja jäetud.

Raamatu siht on puhtpraktiline. Ta ei taha asendada loenguid ega olla õpperaamatuks: selleks on ta nii üldises kui ka eriosas väheulatuslik. Käsikäes harjutustega, mis siin esitatud, peab käima ka teoreetiline süvenemine asjasse. Analüüsi ei saa õppida eeskirju „mehaaniliselt“ jälgides. Kogu töö vältel tuleb õppijal enesele aru anda, milleks üks või teine manipulatsioon tähtis analüütiliselt, miks üks või teine meetod antud juhul eelistatavam jne. Ainult sel korral, kui praktikant püüab kõigest aru saada, kõigesse teadlikult suhtuda, hankides enesele selgust analüütiliste üksikprot-

sesside teoreetiliste aluste kohta, võib ta loota, et ta omandab tarvilise analüütilise oskuse.

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

Meie endise oskussõnastiku järgi on võimatu teatud käändeis, nagu omastavas ja mitm. nimetavas, vahet teha oskussõnade puhul, millede lõpud on **-iit** ja **-iid**. Eksituste vältimiseks otsustas Keemia Oskussõnade Komisjon asendada endise lõpu **-iit** lühikese lõpuga **-it**. Kuid olles sunnitud tarvitama **-it**-lõppu, oleme juba järjekindluse mõttes ka **-aat**-lõpu asemele võtnud lühikese **-at**-lõpu.

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

Pean meeldivaks kohuseks avaldada oma sügavamat tänu hr. eradots. dr. A. L a u r'ile suure abi eest käesoleva raamatu trükivalmiks seadmisel nii korrektuuride lugemisel kui ka tabelite ja sisukorra koostamisel. Samuti võlgnen tänu hr. ass. E. U m b l i a'le kvalitatiivse osa korrektuuri ja täiendava osa kirjutamise eest.

Tartus, jaanuaris 1934. a.

A. Paris.

# Kvalitatiivne analüüs

**August Paris**

dr. phil. nat.

Tartu Ülikooli anorgaanilise keemia professor

## Sissejuhatus.

### Keemilise analüüsi jaotusest.

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

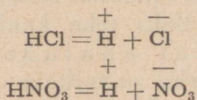
Nii kvalitatiiivne kui ka kvantitatiivne analüüs võib oma ülesannete lahendamisel toimida meetoodiliselt mitmeti. Me võime näiteks kvalitatiiivset analüüsi teostada ainet spektroskoobiliselt uurides; säärast analüüsi haru nimetatakse spektraalanalüüsiks. — Kvantitatiivse analüüsi puhul võime määratavat aineosist sadestada teatud ühendina ja selle hulga siis kindlaks teha kaalumise teel; sääraseid meetodeid käsitleb kaal-analüüs. Elektrilise energia kasustamine analüütiliseks otstarbeks on elektro-analüüsi ülesandeks. — Ainete kiiret määramist võimaldab volumetria ehk mõõtanalüüs. Siin tarvitatakse teatud kontsentratsiooniga reaktiivilahuseid. Neid teatud hulga uuritavale lahusele lisandades kuni reaktiivi toimel kulgeva reaktsiooni lõpuni, võime arvutada lahuses esineva aine hulka, lähtudes äratarvitatud lahuste ruumaladest.

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

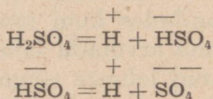
## Mõningaist analüüsi seisukohalt tähtsamaist teoreetilist küsimusist.

1. **Elektrolüütilisest dissotsiatsioonist.** Enamik aineid, mis ette tulevad tavalises analüüsis, on elektrolüüdid (happed, alused, soolad). Teatavasti iseloomustavad elektrolüüte nende vesilahuste elektrijuhtivus ja elektrolüüsinähtused. Need elektrolüütide vesilahuste omadused põhjenevad nimetatud ainete omapärasel dissotsiatsioonil, mida tunne- me elektrolüütilise dissotsiatsiooni nime all. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni produktideks on elektriliselt laetud osakesed. Ühest elektrolüüdimolekulist tekib kaks liiki osakesi — i o o n e: positiivselt laetud ioonid — k a t i o o n i d (liiguvad elektriväljas katoodi poole) ja negatiivselt laetud ioonid — a n i o o n i d (liiguvad elektriväljas anoodi poole).

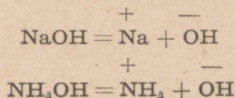
Hapete puhul on katiooniks alati vesinik-ioon, kuna järe- lejäänud osa molekulist esineb anioonina.



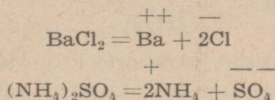
Mitmealuseliste hapete puhul toimub dissotsiatsioon ast- meliselt.



A l u s t e puhul on aniooniks alati hüdroksüül-ioon, kat- iooniks loomulikult järelejäänud osa molekulist.



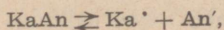
Soolade puhul on vastava happe radikaal aniooniks, kuna happe vesinikku asendav metall või radikaal (positiivne) esineb katioonina.



Elektrilaengute hulk, midaioon kannab, pole juhuslik: nagu ülaltoodud näidetest näha, vastab ta antud elemendi või elementide rühmitise (radikaali) keemilisele valentsile. Lihtsuse mõttes tähistame edaspidi positiivse laengu punktiga (·) ja negatiivse laengu komataolise märgiga ('). Olgu siin veel tähendatud, et ühe laengu suurus (gramm-ioonil) on 96 494 kulonit.

Mil määral üks või teine elektrolüüt on lahuses dissotsieerunud, seda võib muuseas teada saada, mõõtes vastavate lahuste elektrijuhtivust; oleneb ju elektrijuhtivus lahuse puhul ionide olemasolust, nende loomusest ja hulgast. Enamvähem hästi dissotsieeruvad lahustumisel soolad; erandina võiks siin nimetada  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ . Hapete ja aluste hulgas leiame dissotsiatsiooni suuruselt mitmesuguseid. Osa neist on vesilahustes (lahj.) hästi dissotsieeruvad; need on tugevad happed ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ja tugevad alused ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ). Nõrgad happed ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ) ja nõrgad alused ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) on nõrga dissotsiatsiooniga. Iseenesestki mõista leidub nii hapete kui ka aluste seas sääraseid, mis seisavad oma dissotsiatsioonilt nende kahe äärmise rühma vahel ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{AgOH}$ ).

2. **Dissotsiatsioonikonstandist.** Elektrolüütilise dissotsiatsiooni suurus (aste) oleneb peale vastava elektrolüüdi loomuse ka selle aine kontsentratsioonist. Dissotsiatsioon on pöörduv: lahuse kontsentreerimisel ühinevad katioonid anioonidega elektroneutraalseiks molekuliks, mis lahuse lahendamisel uuesti dissotsieeruvad. Elektrolüüdilahuses võivad seega esineda nii dissotsieerumatud molekulid kui ka selle aine ioonid; kõikide nende osakeste vahel valitseb tasakaal. Nõrkade elektrolüütide puhul on see tasakaal säärast laadi, et võime rakendada massitoime seadust. Märkides elektrolüüti üldiselt  $\text{KaAn}$ -ga ja dissotsiatsiooni tasakaalu

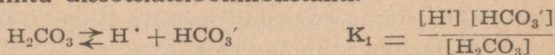


võime leida dissotsiatsioonikonstandi järgmiselt:

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

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

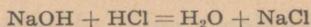
Toimub dissotsiatsioon astmeliselt, siis on vastavalt sellele ka mitu dissotsiatsioonikonstanti.



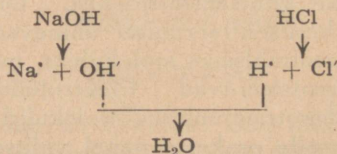
Tugevate elektrolüütide korral on dissotsiatsioon enam-vähem täielik; lahuses esinevad peamiselt antud elektrolüüdi ionid. Mida rohkem aga on ioone, seda enam võivad mõjule pääseda ionide vahel elektrostaatilised tungid. Sellega on seletatavad teatavad raskused massitoime seaduse rakendamisel tugevate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

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

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

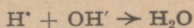


ioonide seisukohalt antud reaktsiooni vaadeldes, saame

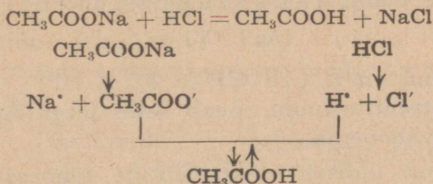


Ühenditest, mis nende ainete ionidest võiksime saada, on kõige väiksema dissotsiatsiooniga  $H_2O$ . (Harilikul temperatuuril dissotsieerub ligikaudu 500 miljonist veemolekulist vaid üks molekul.) See asjaolu määrabki antud ai-

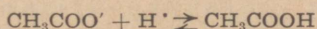
nete puhul, reaktsiooni. Nii tuleb siis siin mõõduandvaks lugeda ionreaktsiooni



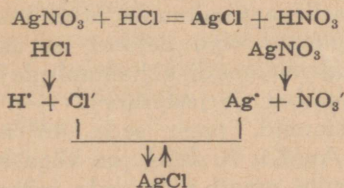
Teise näitena võtame reaktsiooni



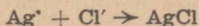
Antud korral on  $CH_3COOH$  väiksema dissotsiatsiooniga kui teised mõeldavad ühendid (kontsentratsiooni puhul 1 mool liitris dissotsieerub iga 1000 molekuli kohta haril. temperatuuril ligikaudu 4 molekuli  $CH_3COOH$ ); selle ühendi tekkimise sihis toimubki reaktsioon ja antud ainete puhul on olulise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



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



$AgCl$  lahustuvus on 0,00001 mooli liitris, kuna aga  $AgNO_3$  lahustub 7 mooli liitris. See suur vahe lahustuvuses tingibki reaktsiooni; antud reaktsiooni võime lühidalt väljendada järgmise ionreaktsioonina:



Nagu juba tähendatud, on  $AgCl$  lahustuvus väga väike. Ta väheneb veel rohkem, kui lahusele lisandada mingit  $Cl'$ -iooni andvat elektrolüüti. Lahustunud  $AgCl$  on praktiliselt kõik dissotsieerunud;  $Cl'$ -iooni kontsentratsiooni suurendamine nihutab ülaltoodud ionreaktsiooni tasakaalu vastavalt paremale poole (vastavalt massitoime seadusele); see

omakorda põhjustab teatud AgCl-hulga väljasadestumise. Üldiselt on osutunud, et Ag<sup>+</sup>-iooni kontsentratsiooni ja Cl<sup>-</sup>-iooni kontsentratsiooni korrutis on jääval temperatuuril konstantne suurus. Säärast korrutist nimetatakse raskesti lahustuvate ainete puhul lahustuvuskorrutiseks (L).

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

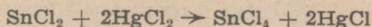
AgCl puhul on  $L(18^\circ\text{C}) = 1,2 \times 10^{-10}$ . Suurendades Cl-iooni kontsentratsiooni, peab selle järgi Ag-iooni kontsentratsioon vähenema.

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

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

Mil määral üks või teine aatom oma elektrone jõuab kinni pidada või jälle neid mujalt omastada, see oleneb vastava elemendi keemilisest loomusest. Öeldakse, elemen-

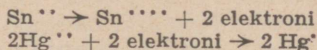
did erinevad oma elektro-afiinsuselt. See erinevus võib olla nii suur, et ühe elemendiioon võtab teise elemendiioonilt elektrone. Näitena olgu toodud reaktsioon



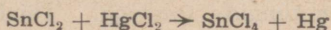
Ioonreaktsioonina oleks see:



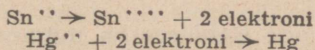
Üksikasjalisemalt:



Kui  $\text{SnCl}_2$  lahuses on küllaldaselt, siis neutraliseerub  $\text{Hg}^{++}$  stannio-iooni arvel elektriliselt täielikult ja muutub metalliliseks elavhõbedaks, vastavalt reaktsioonile



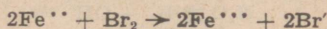
Üksikasjalisemalt:



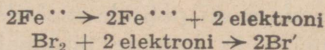
Protsessi, mille juures mingi aatom võiioon elektrone ära annab, tuleb nimetada oksüdatsiooniks; selle vastand on reduktsioon. Reduktsiooni puhul omandab aatom võiioon elektrone.

Ülaltoodud reaktsioonides oksüdeerub  $\text{Sn}^{++}$ , andes  $\text{Sn}^{++++}$ , kuna  $\text{Hg}^{++}$  redutseerub merkuuro-iooniks või vastavalt metalliliseks elavhõbedaks.

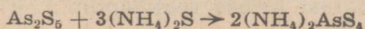
Teise näitena oleks



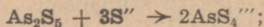
Üksikasjalisemalt:



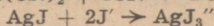
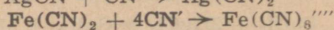
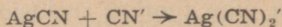
4. **Kompleks-ioonidest.** On ühendeid, mille molekulaarset struktuuri ei saa seletada tavalise valentsimõiste abil. Siia kuulub palju aineid, mis tekivad molekulide ühinemisel ja mida me tunneme kompleksühendite nime all. Paljud neist lahustuvad vees hästi, esinevad seal tüüpiliste elektroliütidenä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



ehk ionreaktsioonina:

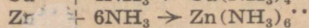
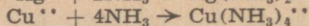
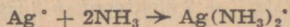


siis



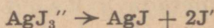
Ka paljud katioonid võivad ühineda lahuses esinevate elektriliselt neutraalsete molekulidega, andes kompleks-katioone.

Nii näiteks:



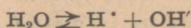
Kompleksühendite tekkimist seletatakse molekulis esinevate elektriliste tungide toimega. Täiel määral üldist ja rahuldavat seletust kõikide kompleksühendite kohta veel pole.

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

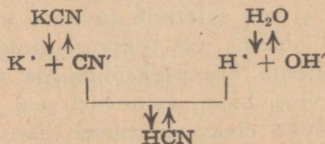


Nõrkade hapete või aluste sooladest tekkinud kompleksioonid on juba palju püsivamad.

5. **Hüdrolüüsist.** Vesi dissotsieerub vähesel määral vastavalt reaktsioonivõrrandile

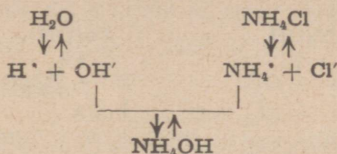


Olgugi et vee elektrolüütiline dissotsiatsioon on äärmiselt väike, tuleb seda siiski paljude soolade puhul arvestada. Vee-ioonide toimel võib ionide tasakaal lahuses nihkuda teatud sihis. Mõningad näited selgitagu seda ligemalt.



Kuna siin tekib vähedissotsieeruv HCN, siis põhjustab see OH-ioonide ülekaalu võrreldes H-ioonide hulgaga ja lahus omandab sellepärast leelise reaktsiooni.

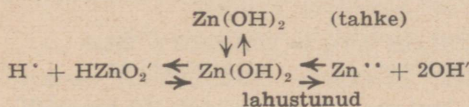
Ammooniumkloriidilahused omavad teatavasti happelise reaktsiooni. Seda selgitavad järgmised ioonreaktsioonid:



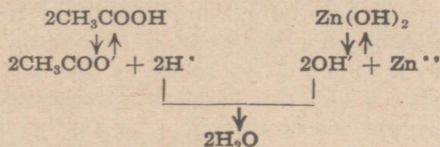
Et osa OH-ioone ühineb  $\text{NH}_4$ -ioonidega dissotsieerumatuks  $\text{NH}_4\text{OH}$ , siis esinevad H-ioonid lahuses teatud ülekaalus, — asjaolu, mis tingibki lahuse happelise reaktsiooni.

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

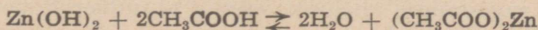
6. **Amfoteersetest elektrolüütidest.** Elektrolüütide hulgas võime leida sääraseid, mis elektrolüütilisel dissotsiatsioonil annavad nii H-ioone kui ka OH-ioone. Selletõttu võivad nad omada nii happe kui ka aluse funktsiooni. Sääraseid elektrolüüte nimetatakse amfoteerseteks elektrolüütideks ehk amfolüütideks. Siia kuuluvad mõningate metallide hüdroksüüdid, nagu  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Näitena vaatleme ligemalt  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Ta lahustuvus vees on väga väike.



Hapete suhtes on  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  aluseline aine. Näiteks

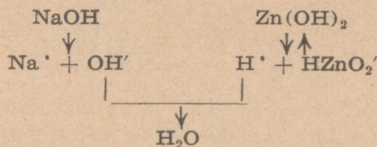


Ehk üldiselt:

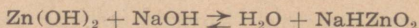


Tugevate aluste (NaOH) suhtes esineb  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ka happena. Tugeva aluse dissotsiatsioonil tekkinud rohke OH-ioonide hulk tõrjub  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  aluselise dissotsiatsiooni täie-

likult tagasi; see soodustab selle ühendi happelist dissotsiatsiooni. Keemilist protsessi sel puhul võib kujutada järgmiselt:



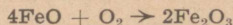
ehk üldisemalt:



Samalaadiliselt reageerivad ka teised amfolüüdid.

## 7. Oksüdatsioonist ja reduktsioonist ligemalt.

Oksüdatsiooni (hapendumist) ja reduktsiooni (taandumist) ionide vahel oleme eespool puudutanud. Lisandada tuleb veel seda, et oksüdatsiooni- ja reduktsiooniprotsessid võivad kulgeda ka dissotsieerumatute molekulide vahel ja samuti ka väljaspool vesilahuseid. Esmajoones kuuluvad nende protsesside hulka ainete ühinemised hapnikuga, nagu



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

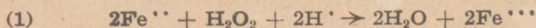


Ka säärast protsessi nimetatakse oksüdatsiooniks. Sellele vastupidine protsess on loomulikult reduktsioon.

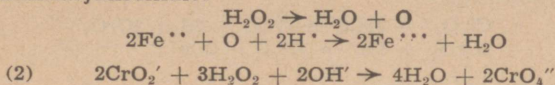
Analüüsis me tarvitame mitmesuguseid oksüdeerijaid. Tähtsamad neist on: halogeened (kloor- ja broomvesi), vesiniküli hapend, salpeeterhape, kuningvesi, pliidioksid. Sulatamisprotsesside korral on meil oksüdeerijaks salpeeter ja naatriumperoksid.

Mõni sagedamini analüüsis esinev oksüdeerumisreaktsioon olgu siin puudutatud:

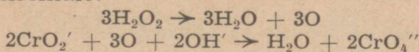
Oksüdatsioonid  $\text{H}_2\text{O}_2$  toimel:



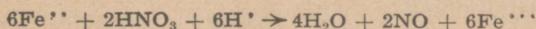
ehk üksikasjalisemalt:



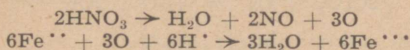
ehk üksikasjalisemalt:



Oksüdatsioon  $\text{HNO}_3$  toimel:



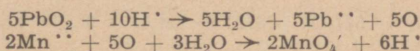
ehk üksikasjalisemalt:



Oksüdatsioon  $\text{PbO}_2$  toimel:



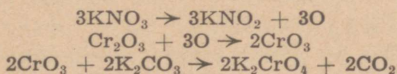
ehk üksikasjalisemalt:



Oksüdatsioon  $\text{KNO}_3$  toimel (sulatamisel):



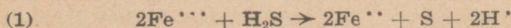
ehk üksikasjalisemalt:



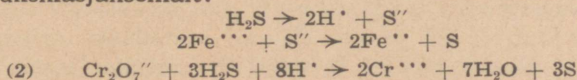
Mõningad analüütilised reaktiivid toimivad redutseerivalt. Tähtsamaid sääraseid redutseerijaid on: väävelvesinik, väävlishape, ammooniumsulfiid, vesinik tekkimismomendil (*in statu nascendi*), tinasklooriid, joodvesinik, alkohol. Sulatusprotsesside puhul kasustame sütt, väävlit.

Mõningaid näiteid.

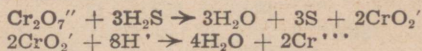
Reduktsioon  $\text{H}_2\text{S}$  toimel:



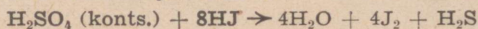
ehk üksikasjalisemalt:



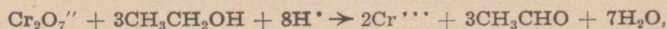
ehk üksikasjalisemalt:



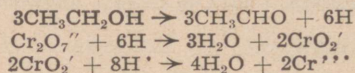
Reduktsioon HJ toimetel:



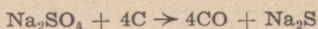
Reduktsioon alkoholi toimetel:



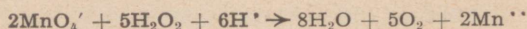
ehk üksikasjalisemalt:



Reduktsioon söe toimetel:



Lõpuks olgu tähendatud, et aine, mis ühe reaktsiooni puhul esineb oksüdeerijana, võib teisel reaktsioonil toimida redutseerivalt. Näitena olgu nimetatud  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



## Kvalitatiivne analüüs.

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

### Eelkatsed.

#### A. Analüüsitav aine on vedelik.

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

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

b) Vedelik on leelise reaktsiooniga. Leelise reaktsiooni puhul võime öelda, et antud lahuses esinevad OH-ioonid ülekaalus võrreldes H-ioonidega. See võib tingitud olla esmajoones alkaali- või alkaalimuldmetallide hüdroksüüdide ja peroksüüdide esinemisest, siis nõrkade hapete alkaalisoolade hüdrolüüsist (karbonaat, borat, tsüaniid, silikat, sulfiid jt.), kui need analüüsitavas aines on olemas.

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

c) Vedelik on happelise reaktsiooniga. Happeline reaktsioon tõestab meile H-ioonide esinemist antud lahuses. Sel korral võivad lahuses olla vabad

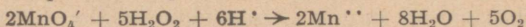
happed, happelised soolad ja samuti ka nõrkade aluste neutraalsoolad, mis põhjustavad hüdrolüütiliselt vesinikiooni tekkimist.

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

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

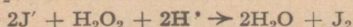
See kats on vaid sel korral tõestav, kui eeter on etüülperoksüüd-vaba. Et eetrit etüülperoksüüdist vabastada, lastakse tal seista öö läbi metall-naatriumi peal ja destilleeritakse siis auruvaanil.

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



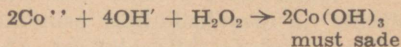
Ka mõned teised ained võivad  $MnO_4$ -ioonile valastavalt mõjuda (vt.  $MnO_4'$ -reaktsioone).

3) Hapustatud joodkaalium-tärklise lahus värvub  $H_2O_2$  toimel siniseks

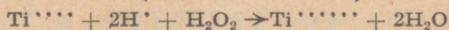


Silmas pidada märkust  $NO_2$ -iooni puhul.

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



5) Titaansulfat annab väävelhappelises lahuses kollase värvuse ( $Ti^{++++}$ -ühend).



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

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

## B. Eelkatsed tahke ainega.

### 1. Väliste tunnuste vaatlus.

Nagu vedelikkude puhul, nii ka siin vaadelda aine väliseid tunnuseid.

- värvus ja läige (metalliline, mittemetalliline).
- lõhn:  $\text{NH}_3$  (mõnede ammooniumsoolade puhul),  $\text{Cl}_2$  (hüpoklorit),  $\text{HCN}$  (alkaalitsüaniidid),  $\text{SO}_2$  (bisulfit), iseloomulik savi lõhn jne.
- tähelepanekuid aine ühtluse ja osakeste välise kuju kohta jne.

### 2. Kuumutamiskatse.

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

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

Valge  $\rightleftharpoons$  kollane: mõned Zn-ühendid ( $\text{ZnO}$ )

Valge  $\rightarrow$  pruunikaskollane: mõned Sn-ühendid ( $\text{SnO}_2$ )

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

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

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

Hallikasvalge  $\rightarrow$  must:  $\text{FeCO}_3$

Kollane  $\rightarrow$  oranž:  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (sulab)

Kollane  $\rightleftharpoons$  punane:  $\text{CdS}$

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

Oranž  $\rightarrow$  roheline:  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Punane  $\rightarrow$  roheline:  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  (hallikas sublimate:  $\text{Hg}$ )

Helepunane  $\rightarrow$  tumepunane:  $\text{HgO}$

Helepunane  $\rightarrow$  pruun:  $\text{Pb}_3\text{O}_4$

Punakaspruun  $\rightleftharpoons$  must:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Orgaanilised ained enamikult süsistuvad kuumutamisel. (Süsi põleb  $\text{KNO}_3$  toimel, andes  $\text{CO}_2$ .)

- Sulamine. Seda võib ette tulla, kui esinevad näiteks nitratid või kloratid, siis S,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbCl}_2$  jt.

- Vee eraldumine. Eraldub peale hügrokoopilise vee ka kristallisatsioonivesi, kondenseerudes kuumutamistoru külmemal osal. Kondenseerunud vett katsuda lakmuspaberiga; näitab see leelist reakt-

siooni, siis võib aines esineda lenduv aluseline aine ( $\text{NH}_3$ ), on aga reaktsioon happeline, siis on see tingitud mõnest hapest, mis kuumutamisel võib gaasina eralduda ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  jt.).

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

Sublimaat valge:

$\text{NH}_4$ -soolad (dissotsieeruvad osaliselt termiliselt, tekitades  $\text{NH}_3$ , mis sinistab märjastatud punase lakmuspaberi);  $\text{Hg}$ -soolad;  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ;  $\text{As}_2\text{O}_3$  (selle juures on tunda sageli küüslaugu lõhna); mõned orgaanilised ained, nagu oblikhape, bensoehape, salitsüülhape jt.

Sublimaat hall:

$\text{Hg}$  (lääkivad piisakesed);  $\text{As}$  (tunda ka küüslaugu lõhna);  $\text{J}_2$  (lilla aur).

Sublimaat kollane või kollakaspunane (ruuge):

$\text{S}$  (iseloomulik lõhn põlemisel —  $\text{SO}_2$ );  $\text{As}_2\text{S}_3$ ;  $\text{HgJ}_2$  (muutub jahtudes punaseks modifikatsiooniks).

e) Gaaside eraldumine. Sagedamini võivad esineda:

1) Värvusetu gaasidest:

$\text{O}_2$  — nitratitest, peroksüüdidest, kloratitest jne.;  $\text{N}_2\text{O}$  —  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  lagunemisel (ühes veeauruga); nii hapnik kui ka  $\text{N}_2\text{O}$  süütavad hõõguva pirru põlema.  $\text{CO}_2$  — karbonatidest, orgaanilistest ainetest.

Seda gaasi  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -lahuse peale juhtides ilmub valge sade ( $\text{BaCO}_3$ ). Katset võib korraldada ka  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -lahusega varustatud kapillaari gaasis hoides või klaaspulka reaktiivtilgaga.

$\text{SO}_2$  — sulfitite lagunemisel, sageli ka sulfiidide ja sulfitite segu puhul.

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

$\text{H}_2\text{S}$  — sulfiidide ja ka tiosulfaatite lagunemisel (lõhn!).

$\text{NH}_3$  — ammoniumsooladest, orgaanilistest lämmastikühendeist.

Tunda lõhnast; märjastatud lakmuspaberi (punase) suhtes leeline.

$\text{HCN}$  — tsüaanühendeist (mõrumandli lõhn; väga mürgine!).

Põlevatest gaasidest nimetame: CO (põleb sinaka leegiga), (CN)<sub>2</sub> — terava lõhnaga (põleb kollakaspunaselt); PH<sub>3</sub> — süttib iseenesest (põleb kollakasvalgelt); CH<sub>4</sub> ja teisi süsivesinikke orgaanilistest ainetest.

2) Värvusega gaasidest:

NO<sub>2</sub> (pruunikas) — nitratitest, nitrititest. Cl<sub>2</sub> (rohekaskollane); Br<sub>2</sub> (pruunikas); J<sub>2</sub> (lilla); CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (punakaspruun).

### 3. Katse lahjendatud väävelhappega.

Katseklaasi asetatud vähesele hulgale ainele (võib ka olla analüüsitava aine kontsentreeritud lahus) lisandatakse tilgaviisi lahj. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Kui külmalt reaktsioon möödab, siis soojendatakse ettevaatlikult. (Nõrka gaasi eraldumist võib ka kuulmise teel — katseklaasi kõrva juures hoides — kindlaks teha.)

a) Värvusetaga gaasid:

CO<sub>2</sub> — karbonatidest.

Annab Ba(OH)<sub>2</sub>-lahusega kokku puutudes valge sademe — BaCO<sub>3</sub>; (samuti reageerib ka SO<sub>2</sub>, kuid viimast on lõhnast tunda).

SO<sub>2</sub> — sulfititest, tiosulfaatitest ühes väävli (kollakasvalge sade) eraldumisega.

Tunda võib seda gaasi lõhnast (põleva väävli lõhn!), HgNO<sub>3</sub>-lahusega määrastatud filterpaberi riba muutub mustaks (Hg) selle gaasi toimel.

H<sub>2</sub>S — sulfiididest. Halva lõhnaga.

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

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

H<sub>2</sub> — mõnede metallide esinemise korral.

Õhuga segatuna plahvatab süütamisel. (Vesiniku võib koguda kummulipöördud katsekliaasi.) Leek värvusetu. Põlemisel tekib vesi.

CH<sub>3</sub>COOH — äädika lõhn!

PH<sub>3</sub> — fosfiididest (süttib õhus põlema).

AsH<sub>3</sub> — arseeni sisaldavate metallide puhul (küüslaugu lõhn).

Mõned süsivesinikud (metaan, atsetüleen) karbiidide puhul.

b) Värvusega gaasid:

$\text{NO}_2$  (pruunikas) — nitrititest; ka nitratitest mõnede redutseerivate ainete ( $\text{FeSO}_4$ ) juuresolekul;

$\text{Cl}_2$  (rohekaskollane) — hüpoklorititest, ka kloriidist + oksüdeerija;

$\text{Br}_2$  (pruunikas) — hüprobromititest, ka bromiidist + oksüdeerija;

$\text{J}_2$  (lilla) — jodiididest mõne oksüdeerija juuresolekul.

#### 4. Katse kontsentreeritud väävelhappega.

Kui aine reageeris juba lahj. väävelhappega, siis tuleb lisandada mõned tilgad lahj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (kuni gaasi eraldumine selle toimel lakkab) ja alles siis ligikaudu 3—5  $\text{cm}^3$  konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kui hape külmalt ei mõju, tuleb ettevaatlikult soojendada. Aineteks hästi vähe tarvitada: plahvatusoht! Kaitseprillid!

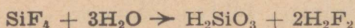
a) Värvuseta gaasid:

$\text{HCl}$  — kloriididest (terava lõhnaga, suitsev).

Ammoniaagilahusega määrastatud klaaspulga ümber tekitab suitsutaolise pilve ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

$\text{SiF}_4$  — fluoriididest.

Tekib esialgu  $\text{H}_2\text{F}_2$ , kuid see reageerib klaasiga:  $2\text{H}_2\text{F}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4$ . Seda gaasi võib ära tunda sellest, et veetilga (klaaspulgal) segaseks muudab ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$  tekkimine):



$\text{SO}_2$  — rodaniidist lagunemisel happe toimel, konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enese lagunemisel metallide, väävli, söe, orgaaniliste ainete jt. toimel. Enesestmõistetavalt annavad seda gaasi ka lahj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  katse juures nimetatud ained.

$\text{CO}_2$  — mõned orgaanilised ained (oblikhape jt.).

$\text{CO}$  — oksaladid, tsüaniidid ja mõned teised org. ühendid.

$\text{H}_2\text{S}$  — võib tekkida teatud kordadel (jodiidide t.) väävelhapest enesest reduktsiooniproduktina.

b) Värvusega gaasid:

$\text{Cl}_2$  (rohekaskollane) — kloriididest oksüdeerijate juuresolekul;

$\text{ClO}_2$  (kollakas) — kloratitest.

Kergesti lõhkev gaas. (Ettevaatust!) Katset parem teisiti teha:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  katseklaasi kallata ja ainet vähehaaval sisse visata.

$\text{NO}_2$  (pruun) — nitratitest. Omapärane lõhn.

$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  (pruun) — tekib kroomhapest + kloriidid.

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

$\text{J}_2$  (lilla) — jodiididest (alul tekib HJ, mis konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reageerib).

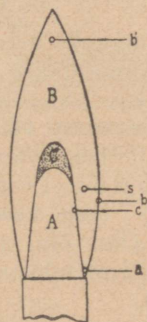
$\text{Mn}_2\text{O}_7$  (lilla) — permanganatidest. Võib plahvatada! (Ettevaatust!)

### 5. Leegi värvimise katse.

Plaatinatraadiga, mille ots silmuseetaoliseks käänatud, võetakse veidi ainet ja kuumutatakse leegis. Kuumutama hakatakse leegi alumisel, välisel äärel, kus kuumus kõige madalam. Siin hakkavad kergemini-lenduvad ained aurama. Vähehaaval viiakse kuumutamine kõrgemale, leegi keskpaika, kus kuumus kõige kõrgem.

#### Leegi ehitus.

- A. Öhu ja gaasi segu.  
a . . . . . osa kõige madalama  $t^0$ -ga.
- B. Hapendav leegi osa.  
b . . . . . alumine } hapendav osa.  
b' . . . . . ülemine }  
s . . . . . sulatamisruum, kõige kõrgema  $t^0$ -ga.
- C. Taandav leegi osa.  
c . . . . . alumine taandav osa.



Joonis 1.

Et kloriidid kõige kergemini auravad, on tarvilik enne katset aine konts.  $\text{soo}l\text{happ}e\text{ga}$  niisutada (Pt-traat soolhappesse kasta; et reaktiivi mitte rikkuda, tuleb natuke  $\text{HCl}$  kallata katseklaasi ja sealt teda katse jaoks võtta).

Üksikud elemendid värvivad leeki järgmiselt:

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

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

Tublisti värvivad leeki veel mõned haruldased metallid, nagu Tl (roheline), Rb, Cs (lilla). Enam jagu lihtaineid ei värvi leeki ülalnimetatud katse tingimusil kas sugugi mitte või värvivad seda õige nõrgalt.

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

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

## 6. Katse boorakshelmega.

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

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

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

Järgmised metallid annavad iseloomulikke värvilisi ühendeid (borateid) boorakshelmes.

Hapendavas (oksüdeerivas) leegis:		Taandavas (redutseerivas) leegis:
roheline	Cr	roheline
sinikasroheline	Cu	punakaspruun
sinine	Co	sinine
kollakaspruun	Fe	rohekas
pruunikas	Ni	hall (vaba metall)
lilla	Mn	värvitu

Mõnikord on värvus külmalt teissugune kui kuumalt.

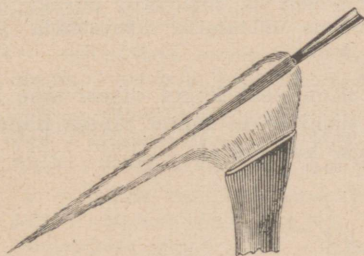
Kui metalle on kaks või rohkem, siis võivad värvused teineteist katta (või täiendada), näit. Cr + Mn — värvitu; ka võivad tekkida segavärvused. Sel põhjusel võib — kui ei taheta eriliselt rõhutada boorakshelme katseid — ainult harilikus, s. o. hapendavas, leegis saadud helme värvust tähele panna.

SiO<sub>2</sub> jääb selle katse puhul suuremalt jaolt sulamatuks, — annab valge pära (ränihappe-skelett). Katset SiO<sub>2</sub> tõestamiseks on parem teha nn. fosforsoolaga: Na(NH<sub>4</sub>)HPO<sub>4</sub>. Selle soola helmes jääb SiO<sub>2</sub> täiesti sulamatuks. Ka teisi helmevärvuse katseid võib fosforsoolaga teha; enamalt jaolt on värvused neetsamad mis boorakshelmegagi.

## 7. Kuumutamiskatse söel.

Aine segatakse enne kuumutamist Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ga ehk seguga Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, mis kergemini sulab. Kuumutatakse söel jootetoru abil, kuni aine sulaks on muutunud.

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



Joonis 2.

a) Kui katseaines on S-ühendeid, siis taanduvad need (näit.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}$ ) ja annavad Na<sub>2</sub>S; see annab — märjastatult — hõbedal musta täpi — Ag<sub>2</sub>S („hepari“-reaktsioon).

b) Mitmed metallid taanduvad ühenditest ja vabastuvad:

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

Fe, Ni, Co — magnetilised.

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

$\text{CdO}$  — pruun;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  — pruunikaskollane;  $\text{PbO}$  — kollane;  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MgO}$  — valged;  $\text{As}_2\text{O}_3$  — valge (tunda küüslaugu lõhna);  $\text{ZnO}$  — valge (kuumuses kollane).

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

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

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

## Aine ettevalmistamisest analüüsi süstemaatilisele käigule.

Süstemaatilises analüüsis määratakse eraldi:

esiteks katioonid (metallid),  
siis anioonid (happed).

Katioonide ja nõndasamuti ka anioonide määramiseks peab ainet lahustama. Esiteks katsutakse lahustada ainet destilleeritud vees. Selleks võetakse 3—4 cm<sup>3</sup> dest. vett katseklaasi, lisandatakse sinna hästi vähe uuritavat ainet (pulbrina) ja loksutatakse 5—10 min. Kui aine külmalt ei lahustu, siis soojendatakse teda. On aine kõik lahustunud, lisandatakse veel natuke ainet, seni kui sellest veidi lahustumatuna põhja jääb. Vähese vee lisandamisega lahustatakse ka see ja asutakse lahuse analüüsimisele.

Ainet vees lahustades võivad eralduda mõned gaasid. Tähtsamaid nendest on:

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

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

Väävelvesinik — alkaalimuldmetallide sulfiididest, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> jt.  
 $\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S}$   
 $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$

Kloorvesinik — happe halogeniididest (PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub> jt.)  
 $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$   
Analoogselt annab PBr<sub>5</sub> — HBr

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

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

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

## Aine ei lahustu täielikult vees.

Kas aine osaliseltki vees lahustub, seda võib otsustada, aurutades mõne tilga filtritud lahust kuivaks. Näitab see katse jääki, siis lahustub osa ainet vees. Sel korral valmistatakse 15—25 cm<sup>3</sup> vesilahust (ainet seejuures mitte palju võtta — ligikaudu 0,5 g) ja filtritakse see lahustumatuks jäänud osast. Saadud vesilahust tuleb analüüsida eraldi.

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

- a) HCl, esiteks lahjendatud, siis kontsentreeritud,
- b) HNO<sub>3</sub>, ka esiteks lahjend., siis konts.,
- c) kuningvees (HNO<sub>3</sub> + 3HCl),
- d) konts. HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Kui jääk mõnes neist osalt lahustub (s. o. kui filtraat kuuksaurutamisel jäägi jätab), siis mõjutatakse selle happega tervele jäägile; pära pestakse veega hapest puhtaks ja katsutakse järgmise happega. Ka hapete puhul saadud lahused analüüsitakse eraldi.

Pära, mis hapetes lahustumatu, pestakse puhtaks, kuivatatakse, segatakse 4—6 osa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ja K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> seguga ja sulatatakse jootetoru abil söel. Saadud sulatis lahustatakse vees soojendamisel ja filtritakse. Filtraadis tuleb otsida anioone (peale neutraliseerimist äädikhappe abil või üht osa HCl abil, teist HNO<sub>3</sub> abil). Jääki tuleb pesta kuuma veega kuni neutraalse reaktsioonini (lakmus!); ta lahustatakse HCl-is. Selles lahuses leiduvad katioonid.

**Kui aine vees sugugi ei lahustu, siis tuleb katsuda samuti, nagu eelpool kirjeldatud, ainet hapetes lahustada; mis hapetes jääb lahustumatuks, tuleb jootetoru abil sooda ja potasiga sulatada.**

Peale ülalnimetatud lahustamisainete tarvitatakse veel:

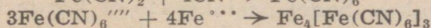
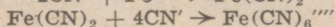
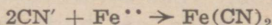
- a) HF + konts. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — silikatide lahustamiseks;
- b) KHSO<sub>4</sub> (või K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) — mõnede oksüüdide, nagu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, jne. loistamiseks;
- c) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub> oksüdeerivaks sulatamiseks, näit. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puhul;
- d) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + S — lahustumatute Sn- ja Sb-ühendite loistamiseks (sulatamise abil).

## Lahustumatute või raskesti lahustuvate kompleksüaniidide lõhkumisest.

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

Kompleksüaniidide olemasolu raskesti lahustavas aines võib tõestada järgmiselt: Veidi analüüsitava ainet sulatatakse võrdse hulga kaaliumkarbonadiga. Saadud sulatist käsitletakse soojendamisel veega ja filtritakse. Filtraadile lisandatakse mõni tilk NaOH-lahust, siis 2—3 tilka  $\text{FeSO}_4$ -lahust ja keedetakse. Seejärel hapustatakse lahus nõrgalt soolhappega ja lisandatakse üks tilk  $\text{FeCl}_3$ -lahust: kui ilmub rohekas-sinine või sinine värvus (sageli ka sade), siis tõestab see tsüaniidühendite esinemist analüüsivas aines.

$\text{K}_2\text{CO}_3$  toimel tekib kompleksüaniidist KCN.

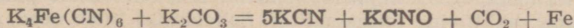


Berliini sinine.

Ka võib tsüaniidide tõestamiseks ainet sulatada naatriumtiosulfatiga, kuumutades kuni väevli põlemiseni. Saadud reaktsioonisegu käsitletakse veega, hapustatakse nõrgalt soolhappega ja lisandatakse tilk  $\text{FeCl}_3$ -lahust: veripunase ferrirodaniidi tekkimine tõestab tsüaniidide olemasolu.

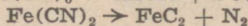
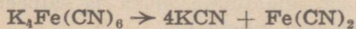
### Kompleksüaniide võib lõhkuda järgmiselt:

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



Vees lahustumatu jääk lahustatakse mingis happes ( $\text{HCl}$  või  $\text{HNO}_3$ ) ja analüüsitakse.

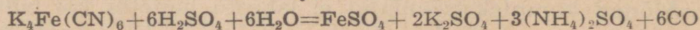
b) Kuumutamise kaudu:



c) Konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toimel: Aine niisutatakse portselan-tiiglis vähese veega, lisandatakse veidi konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja soo-

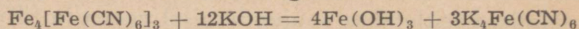
jendatakse asbestvõrgul ettevaatlikult, kuni  $H_2SO_4$  aurama hakkab (valge aur).

Metallid muutuvad seejuures sulfatiteks:



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

**Ferro- ja ferritsüaan-ioonid** on ette nähtud juba tavaliises analüüsis. Seepärast pole tarvis neid täielikult lõhkuda. Nende lahustumatuid ühendeid võib analüüsiks ette valmistada NaOH- või KOH-lahusega keetes.



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

### Analüüsitavas aines on orgaanilisi ühendeid.

Orgaaniliste ühendite olemasolu näitavad eelkatsed (kuumutamiskatsel — süsistumine ja sellega kaasas tihti kõrbenud lõhn, konts.  $H_2SO_4$  toimel — sageli ka süsistumine). Analüüsi käigus võivad nad raskusi tekitada. Enamikul juhtudel pole need raskused säärasead, et nad segaksid I ja II rühma katioonide sadestamist; küll aga segavad nad juba III rühma analüüsi, andes mõnede katioonidega kompleksühendeid, mis on küllalt püsivad selle rühma reaktiivide toime suhtes. Sellepärast tuleb need, analüüsi käiguga niikaugele jõudnud, tingimata kõrvaldada.

Orgaanilisi aineid võib lõhkuda kas kuumutamise-ga põletades või kasustades seks tugevaid oksüdeerijaid, nagu  $(NH_4)_2S_2O_8$  + konts.  $H_2SO_4$ ,  $KClO_3$  + HCl, konts.  $HNO_3$  ja konts.  $H_2SO_4$ ; ka sulatamine sooda ja salpeetriga mõjub hävitavalt orgaanilistesse ainetesse.

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

## Ioone analüütilisest rühmitamisest.

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

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

Eraldades sadestunud kloriidid filtrimisel, juhitakse happelisse lahusesse  $\text{H}_2\text{S}$ .

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

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

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

Viimaseks katioonide rühmaks oleks **V rühm**. Siia kuuluvad kõik need katioonid, mis ei sadestu eelmiste rühmade reaktiivide toimetel, eeldusel, et on silmas peetud vastavate rühmade puhul ettenähtud keskkonna tingimusi. Selle rühma moodustavad: Mg, (Li), K, Na,  $\text{NH}_4^+$ , (Rb, Cs).

**Anioonide** rühmitamisel on aluseks nende Ba- ja Ag-soolade lahustuvus. Rühmade reaktiivideks on siin  $\text{BaCl}_2$  ja  $\text{AgNO}_3$ . Uuritavas lahuses võivad katioonidena esineda vaid alkaalirühma kuulujad.

**I rühma** anioone  $\text{S}''$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ ,  $\text{CN}'$ ,  $\text{CNS}'$ ,  $\text{OCI}'$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{BrO}_3'$ ,  $\text{JO}_3'$  iseloomustab nende Ag-soolade lahustumatus ka lahj.  $\text{HNO}_3$ . Rühma reaktiiviks on seega  $\text{AgNO}_3$ .  $\text{BaCl}_2$  ei anna sadet, välja arvatud  $\text{JO}_3'$  ja sageli ka  $\text{BrO}_3'$ .

**II rühma** kuuluvad anioonid, mis annavad  $\text{AgNO}_3$  toimetel lahj. salpeeterhappes lahustuva sademe. Need on:  $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ ,  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7''''$ ,  $\text{PO}_3'$ ,  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{AsO}_4'''$ ,  $\text{AsO}_3'''$ ,  $\text{SiO}_3''$ ,  $\text{CO}_3''$ ,  $\text{BO}_2'$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7''$ ,  $\text{CNO}'$ , ( $\text{HCOO}'$ ,  $\text{NO}_2'$  — teatud kontsentratsiooni tingimustel).

**III rühma** anioonid ei anna sadet  $\text{AgNO}_3$  toimetel, küll aga  $\text{BaCl}_2$  lisandamisel. Siia kuuluvad:  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{SiF}_6''$  ja  $\text{F}'$ .

**IV rühma** anioonid ei anna sadet  $\text{BaCl}_2$  ega  $\text{AgNO}_3$  toimetel. Need anioonid on:  $\text{HCOO}'$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}'$ ,  $\text{ClO}_4'$ ,  $\text{MnO}_4'$ ,  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{NO}_2'$ ,  $\text{NO}_3'$ .

# Katioonide tõestamine.

## Katioonide I ehk HCl-rühm.

Pb, Ag, Hg (ühevalentne)\*

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

Ilmub aga sade, siis võib leida I rühma katioone.

Peale I rühma katioonide võivad sademes esineda veel järgmised ühendid:

$H_3BO_3$  — lahustub lahjendamisel ja soojendamisel;

BiOCl ja SbOCl — lahustuvad rohkema soolhappe lisandamisel;

$H_2SiO_3$  — sültjas sade, lahustumatu hapetes. Tema eraldamiseks tuleb mitu korda, soolhapet juurde lisades, kuivaks aurutada. Ränihape muutub siis kergesti filtruvaks ja lahustumatuks.

S — kollakasvalge sade, raskesti filtruv (läheb filtrist läbi), hapetes lahustumatu, lahustuv bensoolis ja  $CS_2$ , põlev (misjuures tekib  $SO_2$ ). Et sellest lahti saada, tuleb keeta filtrimispaperi tükke lisandades ja siis filtrida.

$As_2S_3(5)$ ,  $Sb_2S_3(5)$ ,  $SnS_2$  (kollased sademed), SnS (pruun sade) — sulfosooladest. Need ühendid lahustuvad ammoniumpolüsulfiidis.

Soolhappe toimed võivad sadestuda ka mõningad orgaanilised happed, nagu bensoe-, salitsüül- ja kaneelhape. Nimetatud happed lahustuvad eetris. Haruldasmaist anorgaanilistest hapetest, mis siin võivad sadestuda, olgu nimetatud volframhape — valge või kollakas (soojendamisel) sade.

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

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

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

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

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

# Analüüsi kõik 1.

## Pb'' tõestamine.

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

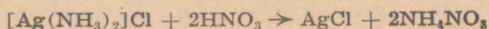
Leotamist võib toimetada järgmiselt: a) Soojendatakse katseklaasis destilleeritud vesi keemiseni ja valatakse lehtrisse, kus on sade. Saadud filtraat soojendatakse keemiseni ja valatakse uuesti lehtrisse jne.; niiviisi toimida mõni kord. b) Sade võetakse filtrilt katseklaasi, keedetakse destilleeritud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

Filtraadile lisandatakse lahj.  $H_2SO_4$ . On  $Pb''$  olemas, siis tekib valge sade —  $PbSO_4$ .

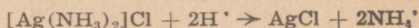
$K_2CrO_4$ - või  $K_2Cr_2O_7$ -lahused annavad  $Pb''$  juuresolekul kollase sademe —  $PbCrO_4$  (lahustumatu äädikhappes, lahustuva naatriumhüdrosüüdis ja ka mineraalhappetes). — Samuti annab KJ kollase sademe —  $PbJ_2$  (lahustub konts, KJ-lahuses, andes  $KPbJ_3$ ).

## Ag' tõestamine.

Et  $Ag'$  ja  $Hg_2''$  tõestada, tuleb sademest kõik  $PbCl_2$  keeva veega välja leotada, s. o. kuni uhtevesi lahj.  $H_2SO_4$  toimel enam sadet ei anna. On see tehtud, siis leotatakse  $NH_4OH$  abil sademest  $AgCl$  välja:  $AgCl$  lahustub ammoniaagilahuses ja annab  $Ag(NH_3)_2Cl$ . See ühend läheb filtraati, kuna  $Hg$ -sade jääb filtrile. Filtraadis võib tõestada hõbeda olemasolu mõne happe abil ( $HNO_3$ ,  $HCl$ ) (hapet niipalju lisandada, et lahuse reaktsioon muutuks happeliseks), mis uuesti sadestab esialgse  $AgCl$  (valge sade).

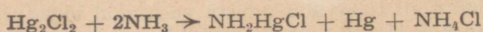


ehk üldisemalt:



## $Hg_2''$ tõestamine.

On  $Hg_2''$  olemas, siis muutub  $Hg_2Cl_2$ -sade  $NH_4OH$  toimel mustaks.



Merkuuri-amiinkloriid —  $\text{NH}_2\text{HgCl}$  on värvuselt valge; sademe must värvus on tingitud vaba Hg esinemisest selles.

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

## Analüüsi käik 2.

### Pb<sup>++</sup> tõestamine.

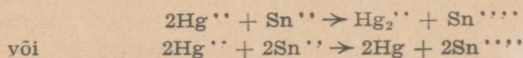
Nagu eelmise analüüsi käigu puhul.

### Ag<sup>+</sup> tõestamine.

Et tõestada Ag<sup>+</sup> ja Hg<sup>++</sup>, tuleb nagu eelpoolgi kõik  $\text{PbCl}_2$  sademest välja leotada. On see tehtud, siis käsitletakse sadet Br-veega. Selle reaktsiooni toimele oksüdeerub ühevalentne elavhõbe kahevalentseks ( $\text{HgBr}_2$ ) ja läheb lahusesse, kuna AgCl sademena jääb muutumatuks. Ag<sup>+</sup> tõestamine teostatakse samuti nagu eelpool (s. t. lahustatakse sade ammoniaagi toimele ja sadestatakse mõne happega).

### Hg<sub>2</sub><sup>++</sup> tõestamine.

Kui oli Hg<sub>2</sub><sup>++</sup>, siis esineb ta nüüd merkuuri-ioonina filtraadis, mis saadud Br-veega sadet käsitledes. Keetmisega kõrvaldatakse liigne broom ja lahusele lisandatakse  $\text{SnCl}_2$ -lahust, mille toimele elavhõbe sadestub kas kalomelina või koguni metallilise elavhõbedana.



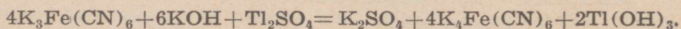
## I rühma haruldasemaid elemente.

### TL

- TL-ühendid värvivad leeki intensiivselt roheliseks.
- HCl annab valge sademe —  $\text{TlCl}$ .
- KJ annab kollase sademe —  $\text{TlJ}$  (kõige tundlikum TL-reaktsioon).
- $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  annab musta  $\text{Tl}_2\text{S}$ .

e)  $H_2PtCl_6$  sadestab heled kollase  $Tl_2PtCl_6$ .

f)  $K_3Fe(CN)_6$  sadestab leelisest (NaOH, KOH) lahusest pruuni  $Tl(OH)_3$ .



Süsteematisel analüüsil käigus esineb Tl kloriidina koos plii-kloriidiga. TlCl lahustub teatud määral vees. Vesilahusest võib teda sadestada jodiidina KJ toimel. Sadestub kollane TlJ (ka  $PbJ_2$ ).  $PbJ_2$  lahustub kergesti  $Na_2S_2O_3$  toimel, kuna TlJ külmalt selle reaktiivi toimel väga raskesti lahustub.

## Katioonide II ehk H<sub>2</sub>S-rühm.

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

Soolhappega hapustatud lahus, mis 50 cm<sup>3</sup> kohta sisaldab ligikaudu 5 cm<sup>3</sup> konts. HCl, soojendatakse 60—70° C ja küllastatakse väävelvesinikuga, juhtides lahusesse gaasilist H<sub>2</sub>S (15—30 min.).

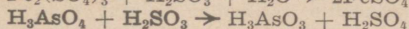
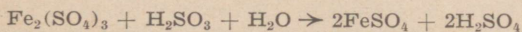
Kui sadet ei ilmu, siis puudub II rühm, ja sellepärast minnakse nüüd järgmise, III rühma juurde üle.

Igakord ei ole H<sub>2</sub>S sademe mitteilmumise põhjuseks selle rühma katioonide puudumine analüüsitavas aines, vaid ka asjaolu, et sadestamistingimused pole küllalt soodsad mõningate H<sub>2</sub>S rühma katioonide väljasadestamiseks. Ühelt poolt nõuab arseeni sadestamine õige tugevat happelist lahust, vastasel korral sadestub ta kas osaliselt või mitte sugugi. Teiselt poolt takistab liiga happeline keskkond Pb'' ja Cd'' sadestamist; samuti mõjub takistavalt nende ionide sadestumisele NH<sub>4</sub>Cl esinemine suures kontsentratsioonis ja ka nitrat-iooni juuresolek. NH<sub>4</sub>Cl on võimalik kõrvaldada sel teel, et ainele lisandatakse mõni cm<sup>3</sup> konts. HNO<sub>3</sub> ja aurutatakse kuivaks (mitte kuumutada!), kuna nitratite kõrvaldamiseks ainele lisandatakse paar cm<sup>3</sup> konts. HCl ja aurutatakse nõrgalt kuumutades kuivaks. Jääk niisutatakse paari tilga soolhappega, lahustatakse vees ja asutakse II rühma analüüsimisele.

Kui lahuses on oksüdeerivaid aineid (FeCl<sub>3</sub>, CrO<sub>4</sub>'', MnO<sub>4</sub>', Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, palju NO<sub>3</sub>', kuningvett), siis sadestub väävlit (vt. lk. 19). Väävlisadet võib sellest tunda, et ta on kollakasvalge, peenike ja läheb filtrist läbi, kuna II rühma katioonide sademed (sulfiidid) on värvilised, räitsalised ja võrdlemisi kergesti filtruvad. Ka võib väävlit tunda sellest, et ta lahustub bensoolis (tublisti loksutada!).

Kui väävelvesinikule oksüdeerivalt mõjuvaid aineid on lahuses rohkesti, siis võib neid enne redutseerida. CrO<sub>4</sub>'', MnO<sub>4</sub>' korral võib selleks kasutada alkoholi happelises keskkonnas (lk. 20).

Heaks redutseerijaks on ka SO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). Seda juhatakse nõrgalt hapustatud lahusesse.



Enne kui asuda II rühma sadestamisele, tuleb aga liigne SO<sub>2</sub> lahusest eemaldada. Seda võib teha lahust keetes ja ühtlasi ka CO<sub>2</sub> lastes läbida.

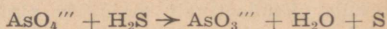
Olgu veel tähendatud, et redutseerimist  $\text{SO}_2$  toimel ette võttes, tuleb silmas pidada seda, et reaktsiooni puhul tekib  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . On uuritavas aines sääraseid katioone, mis  $\text{SO}_4$ -iooniga annavad lahustumatud sulfateid (Pb, Ba, Sr), siis ei saa soovitada seda redutseerimisviisi.

Kui s a d e i l m u b, siis on olemas II rühma katioonid. Sel korral juhitakse lahusesse  $\text{H}_2\text{S}$  kuni küllastuseni, s. o. kuni lahus peale loksutamist on tugeva  $\text{H}_2\text{S}$  lõhnaga, lahjendatakse võrdse ruumala veega (et Pb ja Cd sadestuksid täielikult), küllastatakse uuesti  $\text{H}_2\text{S}$ , ja jäetakse 10—15 min. seisma.

Sadestamist väävelvesinikuga tuleb toimetada järgmiselt: Võetakse 50—100-milliliitrine Erlenmeyeri kolb ja varustatakse ta kummikorgiga (või selle puudumisel hariliku tiheda parafiinistatud korgiga), millest läheb läbi kaks toru: üks  $\text{H}_2\text{S}$  sissejuhtimiseks (ulatub kuni kolvi põhjani) ja teine gaasi ärajuhtimiseks (ulatub vaid vähe korgist allapoole). Kolvisse pannakse 50—100  $\text{cm}^3$  lahust, juhitakse mõni minut sellest  $\text{H}_2\text{S}$  läbi kolvist õhu väljatõrjumise otstarbel, suletakse siis gaasiärajuhtimise toru ja jäetakse kolb ühendusse  $\text{H}_2\text{S}$ -aparaadiga. Sadestumine  $\text{H}_2\text{S}$  toimel kulgeb nüüd  $\text{H}_2\text{S}$  rõhu all. Väävelvesinik absorbeerub lahuses selle järgi, kuidas ta reageerib (loksutamiselega võib protsessi kiirendada). Lahus on küllastatud, kui  $\text{H}_2\text{S}$ -aparaadi ja sadestamiskolvi vahel asuvast väävelvesiniku pesupudelist gaasimullikesi enam läbi ei lähe. — Selle asemel et õhku välja tõrjuda väävelvesinikuga, on veel parem (tervishoiulises mõttes) seda teha auru abil. Selleks tõmmatakse  $\text{H}_2\text{S}$ -sissejuhtimise toru kolvis nõnda kõrgele, et ta lahusest väljapoole jääb, ja soojendatakse lahus kolvis keema; keemisel tekkiv aur tõrjubki kolvist õhu välja. Keetes natuke aega, eemaldatakse tuli, suletakse gaasiärajuhtimise toru ja jäetakse kolb  $\text{H}_2\text{S}$ -aparaadiga ühendusse. — On lahus väävelvesinikuga küllastatud, lahjendatakse ta keedetud destilleeritud veega (võrdses ruumalas) ja küllastatakse lahus veel kord väävelvesinikuga.

Sadestamine väävelvesinikuga vajab ligikaudu 15 minutit.

Kui uuritavas lahuses on  $\text{AsO}_4'''$ , siis toimub As sadestumine aeglaselt, sest  $\text{AsO}_4'''$  redutseerub osalt enne sadestumist:



Peale selle tuleb silmas pidada ka seda, et arseenisulfiidid annavad kolloidlahuseid, mille koagulatsioon ehk sadestumine toimub aeglaselt. Koagulatsiooni võib soodustada, soolhappe hulka lahuses tõstes ja soojendades. Sellepärast tulebki arseeni esinemise korral lahust hapustada rohkemal määral konts. soolhappega (umbes  $\frac{1}{3}$  ruumala võrra), soojendada, küllastada  $\text{H}_2\text{S}$ , natuke seista lasta, soojendada ja filtrida. Filtraati tuleb uuesti soojendada,  $\text{H}_2\text{S}$ -ga küllastada, seista lasta, soojendada ja filtrida. Seda korrata kuni täieliku sadestumiseni.

On nõnda As sadestatud, tuleb filtraat lahjendada või osa hapet leelise abil neutraliseerida ja siis uuesti  $H_2S$ -ga külastada. Seda on selleks tarvis, et sadestada **Pb** ja **Cd**, mille sulfiidid rohke happe juuresolekul ei sadestu (eriti **Cd**). Teiselt poolt tuleb ka seda silmas pidada, et, leelisega vaba happe hulka vähendades, võivad mitte-ettevaatliku toimimise puhul sadestuda **Co**- ja **Ni**-sulfiidid (kui reaktsioon leelise lisandamisel leeliseks muutus, olgugi mööduvalt); kord sadestunud **Ni**-ja **Co**-sulfiidid ei lahustu enam soolhappes.

Lõpuks olgu siin veel nimetatud, et mida rohkem lahuses soolhapet, seda rohkem tekib  $AsO_4'''$ -ioonist  $As''''''$ -iooni ja seda rohkem sadestub ka  $As_2S_5$ ; vastavalt sellele on ka  $AsO_4'''$  redutseerimine väiksem.

$H_2S$  toimel sadestunud sulfiidide värvused on:

$HgS$ ,  $PbS$  ja  $CuS$  — mustad  
 $Bi_2S_3$  — pruunikasmust,  $SnS$  — pruun  
 $CdS$  — kollane kuni oranž  
 $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$ ,  $SnS_2$  — kollased  
 $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2S_5$  — oranžid.

Nendest sulfiididest ei lahustu ammooniumpolüsulfiidi toimel:

$HgS$ ,  $PbS$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $CuS$ ,  $CdS$ .

Need moodustavad **A**-alarühma.

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

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

Need moodustavad **B**-alarühma.

Sulfosoolade teket iseloomustavad alljärgnevad reaktsioonid:

$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4$   
 $As_2S_3 + 2(NH_4)_2S_2 + (NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4$   
 $SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$   
 $SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3$

Vähesel määral lahustub ammooniumpolüsulfiidis ka  $CuS$ .

### A-alarühma eraldamine B-alarühmast.

$H_2S$  toimel saadud sade soojendatakse 20—30  $cm^3$  ammooniumpolüsulfiidi-lahusega ja filtritakse. Et eraldamine oleks täielikum, lisandatakse sademele veel teine kord 10  $cm^3$  ammooniumpolüsulfiidi, soojendatakse ja filtritakse.

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

Filtraadid ühendatakse ja analüüsitakse, nagu tähe **B** all kirjeldatud.

## A.

Sadet keedetakse portselankausikeses 20% lahj.  $\text{HNO}_3$  (1 osa konts.  $\text{HNO}_3$  ja 2 osa vett.) ja filtritakse. Lahustumatuks jääb vaid  $\text{HgS}$ , kuna teised lähevad nitratitena lahusesse.

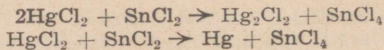
Väävel, mis lahustamisel eraldub, võib mõnikord olla tumedat värvust või must, sest keetmisel okludeerib väävel väikese osa sulfiide.

Osa väävlit võib  $\text{HNO}_3$ -ga keetmisel hapenduda, andes  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kui on  $\text{Pb}$ , siis võib sadestuda  $\text{PbSO}_4$ .

### Hg tõestamine.

$\text{HgS}$  sade lahustatakse soojendamisel kuningvees. Saadud lahus aurutatakse peaaegu kuivaks, jääk lahustatakse väheses hulgas destill. vees, filtritakse ja lisandatakse  $\text{SnCl}_2$ -lahust.

Hg juuresolekul ilmub valge või hall sade ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}$ ).



Filtraat:  $\text{Pb}^{**}$ ,  $\text{Bi}^{***}$ ,  $\text{Cu}^{**}$ ,  $\text{Cd}^{**}$ .

### Pb tõestamine ja eraldamine.

Filtraat (A) aurutatakse peaaegu kuivaks, lahjendatakse vähese veega (5—10  $\text{cm}^3$ ). Kui lahjendamisel ilmub sade ( $\text{Bi}$  juuresolek!), lisandatakse mõni tilk lahj.  $\text{HNO}_3$ , kuni sade kaob.  $\text{Pb}$  sadestatakse aegamööda lahj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abil. Filtritakse.

Sade —  $\text{PbSO}_4$  — on valge, lahustuv viinhapus ammoniumis.

Seejuures tekib ühend:  $(\text{H}_4\text{N.OOC}(\text{CHOH})_2\text{COOPb})_2\text{O}$

Et Pb täielikult eraldada, peab kõrvaldama kõik  $\text{NO}_3'$ . Selleks tuleb  $\text{HNO}_3$  välja tõrjuda vähese hulga konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toimel; soojendada, kuni  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hakkab lenduma valge raske auruna.

Peale seda lahjendatakse vähese veega ja filtritakse.

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

Filtraat:  $\text{Bi}^{+++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ .

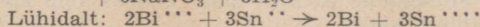
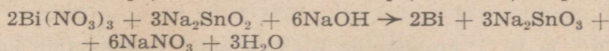
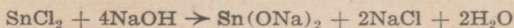
### Bi tõestamine ja eraldamine.

Filtraadile lisandatakse niipalju  $\text{NH}_4\text{OH}$ , et peale loksutamist selgesti tundub  $\text{NH}_3$  lõhna; soojendatakse ja filtritakse.

Sade —  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  ja  $\text{Bi}(\text{OH})\text{SO}_4$  segu — on valge, lahustub lahj. salpeeterhappes.

Sade lahustatakse salpeeterhappes: saame  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -lahuse.

a)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -lahusele naatriumstanniti-lahust ( $\text{SnCl}_2 + \text{NaOH}$  külluses) lisandades, ilmub must sade — Bi-metall (tundlik reaktsioon).



b) Kui osale lahusele lisandada rohkesti vett ja siis  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ilmub valge sade —  $\text{BiOCl}$ .

Filtraat:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ .

### Cu tõestamine.

a) Kui Cu olemas, siis on filtraat sinine  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ -ioon].

b) Osa filtraati hapustatakse äädikhappe ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) abil ja lisandatakse  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , — ilmub punakaspruun sade —  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

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

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

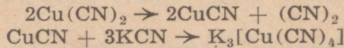
## Cd tõestamine.

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

Kui on Cu, siis peab lahusele lisandama KCN, kuni kaob sinine värvus, ja siis  $H_2S$  läbi laskma. Sadestub  $CdS$  (lahustub lahj.  $H_2SO_4$  keetmisel).

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

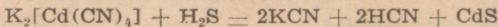
Vaseühenditega kulgeb reaktsioon teisiti. KCN toimel tekkinud  $Cu(CN)_2$  (kollane) laguneb



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

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

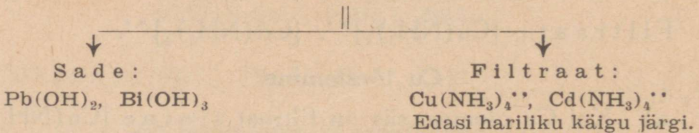
Vase komplekstsüaniid ei lagune  $H_2S$  toimel, küll aga kadmiumi vastav ühend:



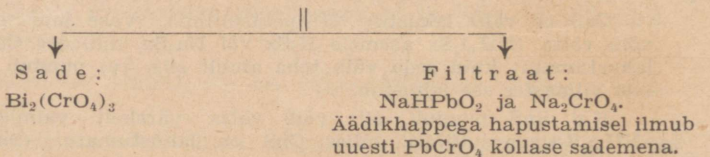
**Pb<sup>++</sup> ja Bi<sup>+++</sup> eraldamine  $K_2Cr_2O_7$  abil.** Selleks võib kasutada järgmist analüüsi käiku.

Filtraat: Pb<sup>++</sup>, Bi<sup>+++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Cd<sup>++</sup>

Lisandada  $NH_4OH$  külluses.



Sade lahustada salpeeterhappes, lisandada külluses  $CH_3COONa$  ja  $K_2Cr_2O_7$ : sadestuvad  $PbCrO_4$  ja  $Bi_2(CrO_4)_3$ . Vedelik ettevaatlikult sademe pealt ära kallata ja lisandada NaOH, loksutada ja filtrida.



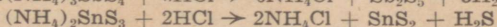
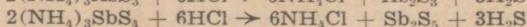
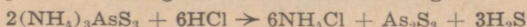
## B.

Filtraat, mis tekkis üld-sulfiidsademe käsitlel ammooniumpolüsulfiidiga, võib sisaldada As-, Sb- ja Sn-sulfosooli:  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ .

As-, Sb- ja Sn-happed kuuluvad küll anioonide hulka, kuid  $\text{H}_2\text{S}$  toimel lagunevad nad ja sadestuvad sulfiididena katioonide hulgas.

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

Hapete toimel lagunevad sulfosoolad kergesti:



Soojendatakse, filtritakse, sade pestakse veega (lisandades veidi  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ja analüüsitakse kas soolhappe meetodi või ammooniumkarbonadi meetodi järgi.

### 1. Soolhappe-meetod.

Sulfiidide sadet soojendatakse 20% HCl (1 konts. HCl +  $1\text{H}_2\text{O}$ ). Filtritakse. Sademes on As-sulfiidid (enamasti  $\text{As}_2\text{S}_5$ ) ja väävel, filtraadis Sn ja Sb kloriididena.

#### As tõestamine.

Sade (arseensulfiidid ja väävel) soojendatakse vähese hulga konts.  $\text{HNO}_3$  (või  $\text{H}_2\text{O}_2$  ja  $\text{NH}_4\text{OH}$  seguga); aurutatakse suurem osa hapet ära (peaaegu kuivaks):

a) osale lisandatakse  $\text{AgNO}_3$ -lahust ja siis ettevaatlikult  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; ilmub pruun ring (sade) —  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ ;

b) osale lisandatakse  $\text{NH}_4\text{OH}$  selgelt leelise reaktsioonini (nõnda, et oleks tunda  $\text{NH}_3$  lõhn), ja siis  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ja  $\text{MgCl}_2$  (või  $\text{MgSO}_4$ ); ilmub valge krist. sade —  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ ;

c) ligikaudu  $0,5 \text{ cm}^3$  lahusele (võimalikult  $\text{HNO}_3$ -vabale) lisandatakse umbes  $5 \text{ cm}^3$   $\text{SnCl}_2$ -lahust konts. soolhappes ja soojendatakse: eraldub elementaarne arseen ja lahus värvub tumepruuniks või koguni mustaks. (Bettendorfi katse.)

Katse õnnestub vaid küllaldase konts.  $\text{HCl}$  juuresolekul.

Arseeni tõestamine **Marsh'i** järgi:

Enne katset tõrjutakse Marsh-aparaadist õhk vesiniku abil välja (15 min.), siis lisandatakse lehtri kaudu analüüsitava lahuse. Vesiniku toimetel ( $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) annavad  $\text{As}$ -ühendid —  $\text{AsH}_3$  (gaasiline), mis soojendamisel klaastorus, mille ta läbib, järele jätab pruunikasmusta täpi ehk „peegli” ( $\text{As}$ ).

Kui  $\text{AsH}_3$  sisaldav vesinik süüdata põlema ja hoida selles leegis portselan-asi, siis ilmub sellele läikiv must täpp.

Antimonühendid annavad peaaegu samasuguse täpi, kuid see lahustub aeglaselt  $\text{Na}$ -hüpokloritis või kloorlubjas, kuna  $\text{As}$ -täpid lahustuvad kohe.

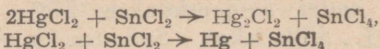
## **Sn ja Sb.**

### **Analüüsi käik 1.**

#### **Sn tõestamine.**

Osale lahusele (mis on hapu) lisandatakse raua traadi või pulbri kujul ja keedetakse mõni minut;  $\text{SnCl}_4$  redutseerub  $\text{SnCl}_2$ -ks.

Filtritakse (kui on tarvis) ja lisandatakse  $\text{HgCl}_2$ -lahust. Kui on olemas  $\text{Sn}^{2+}$ , siis ilmub valge või hall sade ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}$ ).



$\text{Sb}$  redutseerub raua läbi vabaks metalliks (hallikasmust).

#### **Sb tõestamine.**

Teisest lahuse osast kallatakse mõni tilk tina peale: tekib must täpp (metall  $\text{Sb}$ ).



### **Analüüsi käik 2.**

Soolhappelisse lahusesse asetatakse  $\text{Zn}$ -pulk ja lastakse tõmbekapis seista, kuni lakkab vesiniku eraldumine. Nii  $\text{Sn}$  kui ka  $\text{Sb}$  eralduvad metallidena. Metallide sade. (ve-

delikust ja Zn-pulgalt) kogutakse väikesele filtrile, pestakse hästi ja käsitletakse mõne  $\text{cm}^3$  konts. soolhappega. Seejuures lahustub Sn, andes  $\text{SnCl}_2$ , kuna lahustumatuna jääb järele Sb.

Kui soojendada Sn ja Sb liialt kaua konts. HCl, siis võib  $\text{Sn}^{++}$  oksüdeeruda  $\text{Sn}^{++++}$  ja identifitseerimisreaktsioon  $\text{HgCl}_2$  abil võib äparduda.

$\text{Sn}^{++}$  olemasolu tõestatakse nagu eelpoolgi  $\text{HgCl}_2$ -lahusega.

Sb sade lahustatakse konts.  $\text{HNO}_3$ . Saadud lahus jagatakse kaheks osaks.

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

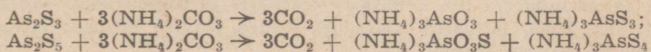
Teine osa aurutatakse peaaegu kuivaks, lahustatakse mõnes  $\text{cm}^3$  vees ja juhatakse sisse  $\text{H}_2\text{S}$  — oranžkollane sade  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  tõestab antimoni.

## 2. Ammooniumkarbonadi-meetod.

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

Arseensulfiidid lahustuvad, teised aga (Sb ja Sn) jäävad sulfiididena lahustumatuks.

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



Filtraat annab, kui As on olemas, hapustamisel lahj. HCl või äädikhappega ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) kollase sademe (enamalt jaolt  $\text{As}_2\text{S}_5$ , väävliga segatud).

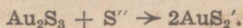
Üksikud As tõestusreaktsioonid on endised.

Ammooniumkarbonadis lahustumatud Sb- ja Sn-sulfiidid lahustatakse ja analüüsitakse, nagu juba tähendatud soolhappe-meetodi juures.

## II rühma teisi elemente.

### Au.

a)  $\text{H}_2\text{S}$  annab soolhappelisest lahusest tumepruuni sademe —  $\text{Au}_2\text{S}_3$ , mis aeglaselt laguneb (Au). Kuumast lahusest sadestub peamiselt metalliline kuld. Sade lahustub ammooniumsulfiidi toimel; kergemini toimub aga lahustumine Na-sulfiidi lahuses:



b) Redutseerijad, nagu  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ , ka  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $(\text{COOH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , vabastavad kullaihenditest metalli.

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

d) Ammooniumhüdoksüüd sadestab kollaka — kollakaspruuni kuld-amiid- või -imiidkloriidi.  $\text{NH}_4\text{OH}$  külluses tekib pa ukuld, mis kuivas olekus kergesti plahvatab.

Süstemaatilises analüüsi käigus on lihtsuse mõttes soovitamam Au sadestada happelisest lahusest  $\text{FeSO}_4$  toimel. Teised siia kuuluvad katioonid ei eraldu selle reaktiivi toimel.

### Pt.

a)  $\text{H}_2\text{S}$  sadestab happelisest lahusest tumepruuni  $\text{PtS}_2$ , lahustub ammooniumpolüsulfiidis, sageli küll mitte täielikult.

b) Redutseerijad, nagu  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{SnCl}_2$ , vabastavad Pt-ühenditest metalli. Redutseerivalt ei toimi  $\text{FeSO}_4$ ,  $(\text{COOH})_2$  (erinevus kullast).  $\text{SnCl}_2$  toimel tekib pl a a t i n a p u r p u r, mis sarnaneb kuldpurpuriga.

c)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , samuti ka  $\text{KCl}$  annavad  $\text{PtCl}_6''$  juuresolekul kollase kristallilise sademe —  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ .

d)  $\text{KBr}$  annab  $\text{PtCl}_6''$  puhul esialgu kollase  $\text{PtCl}_6''$ , mis aga keetmisel konts.  $\text{KBr}$  toimel muutub sarlakpunaseks —  $\text{K}_2\text{PtBr}_6$ . — Ka J' tõrjub K-kloroplatinadist kloori välja, andes punakaspruuni  $\text{K}_2\text{PtJ}_6$ .

### Mo.

a)  $\text{H}_2\text{S}$  värvib lahuse alguses siniseks; siis hakkab aegamööda sadestuma pruun  $\text{MoS}_3$ .  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ja happe segu sadestab kergemini.  $\text{MoS}_3$  lahustub  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , andes pruuni lahuse; lahusest sadestub ta hapete toimel.

b) Veidi Mo-ühendit aurutatakse tilga konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ga portselankausis kuivaks. Jahtumisel ilmub intensiivne sinine värvus. Väga tundlik reaktsioon!

c) Kui  $\text{HCl}$ -lisele või  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -lisele hapule lahusele lisandada metalli  $\text{Zn}$ , siis värvub lahus esiti siniseks, seepeale rohelisteks ja lõpuks pruuniks.  $\text{SnCl}_2$  ja teised taandavad ained mõjuvad nõndasamuti.

d) Kui  $\text{HNO}_3$  abil hapustatud molübdadilahusele lisandada mõni tilk  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -lahust ja soojendada, siis tekib — kohe või peale seismist — kollane krist. sade.

e)  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  annab hapus lahuses pruuni sademe. Üpris tundlik!

Süstemaatilises analüüsi käigus võib Pt sadestada  $\text{NH}_4\text{Cl}$  toimel ammooniumkloroplatinadina (kollane sade). Kuld seejuures ei sadestu.

Kulda võib platinast soolhappelisest lahuses ekstraheerida eetriga: aurikloriid lahustub eetris kergesti, aga  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mitte.

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

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

Eelmise rühma filtraadi osale (või esialgse lahuse osale, kui eelmiste rühmade katioonid puuduvad) lisandatakse neutraliseerimiseks  $\text{NH}_4\text{OH}$  (lakmust tarvitades, või kuni jäädav sade hakkab ilmuma), siis  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5—10  $\text{cm}^3$ ), lõpuks — peale soojendamist —  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -lahust.

Võrdlemisi rohkesti tuleb lisandada  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , kui uuritavas aines oli boorhape. Vastasel korral sadestuvad IV rühma katioonid boratitena III rühmas.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lisandatakse ka selleks, et sulfiidid ei tekiks kolloidolekus, sest sel korral läheksid nad filtrimisel läbi filtri. Peale selle ei luba  $\text{NH}_4\text{Cl}$  magneesiumi sadestuda  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  kujul.

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

Kui sade ilmub, siis on olemas III rühm.

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

a)  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  sadestamiseks on III rühma juures kõrge elektrolüütide kontsentratsiooni ja ammooniumsoolade tõttu väga soodsad tingimused. Kui  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  on kõrvaldamata, siis sadestub see siinkohal valge või okludeerunud väavli tõttu rohekasmusta sültja sademena. Ta annab kõik allpool loendatud  $\text{Al}^+$  erireaktsioonid. ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$  kõrvaldamine vt. lk. 37.)

b)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , orgaaniliste ainete, eriti oblikhappe ning CN-ühendite esinemisest tingitud komplikatsioonidele on tähelepanu juhitud allpool ja näidatud

teid nende ainete kõrvaldamiseks või neist tingitud komplikatsioonide ärahoidmiseks.

I ja II rühma katioonide määramisel ei sega need happed, sest siis sünnib sadestumine hapus lahuses. III rühma sadestumine toimub aga leelises lahuses; seejuures võivad sadestuda ka IV rühma katioonid.

### Fosforhappe tõestamine.

Võetakse veidi lahust ja sadestatakse väävelammooniumiga, hoolimata fosforhapest.

Saadud sade lahustatakse salpeeterhappes ja katsutakse fosforhappe olemasolu. Selleks lisandatakse mõni tilk salpeeterhappelist uuritavat lahust ligikaudu 5 cm<sup>3</sup> molübdatlahusele. (Reaktsiooni õnnestumiseks on tarvis, et molübdat reaktsioonisegus esineks suures ülihulgas.) Mõlemad lahused peavad olema vähe soojendatud (40° C). Fosforhappe juuresolekul läheb lahus kollaseks ja sellele järgneb pea kollase peeneteralise ammoniumfosformolübdadi —  $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$  — sademe eraldumine.

Konts.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -lahuse lisandamine tõstab reaktsiooni tundlikkust.

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

### Orgaaniliste ainete tõestamine ja kõrvaldamine.

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

Need komplikatsioonid võivad olla kahte laadi:

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

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

Neil põhjusil on oluline nimetatud ainete kõrvaldamine.

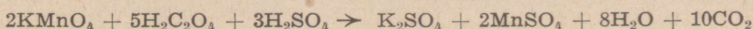
Paljud orgaanilised ained süsistuvad, kui neid kuumutada (vähesel õhu juurdepääsul).

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

Osa esialgsest ainest keedetakse  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -lahusega, filtritakse; filtraat hapustatakse äädikhappega; lisandatakse  $\text{CaSO}_4$ -lahust.  $(\text{COO})_2''$  annab valge krist. sademe —  $(\text{COO})_2\text{Ca}$ . (Ka F' annab kipsilahusega sademe —  $\text{CaF}_2$ .)

Et kindel olla  $\text{CaSO}_4$  toimel tekkinud oksaladi sademes, tuleb see filtrida, pesta hoolikalt ja lahustada väheses hulgas lahj. väävelhappes. Seda lisandatakse hästi lahj.  $\text{KMnO}_4$ -lahusele.

On oblikhape olemas, siis valastub  $\text{KMnO}_4$ -lahus soojendamisel; ühtlasi eraldub  $\text{CO}_2$ .



Oksalat-iooni sadestamiseks võib tarvitada ka  $\text{CaCl}_2$ -lahust kipsilahuse asemel. Siinjuures tuleb aga silmas pidada, et ka sulfat- ja fluor-ioon võivad anda sademe. Katse  $\text{KMnO}_4$ -lahusega on siin otsustava tähendusega.

**Orgaaniliste ainete kõrvaldamiseks** aurutatakse II rühma filtraat kuivaks. Kuivjäägile lisandatakse mõni  $\text{cm}^3$  konts.  $\text{HNO}_3$  või  $\text{HCl} + \text{KClO}_3$  ja aurutatakse uuesti kuivaks, hoidudes seejuures tugevast kuumutamisest. Jääk niisutatakse soolhappega, lahustatakse soojas vees ja asutakse III katioonide rühma analüüsimisele (vt. ka lk. 34).

**Boorhappe** kohta vt. lk. 51.

$\text{H}_2\text{F}_2$  ja  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  kohta vt. vastavate anioonide reaktsioone.

**Tsüaniidide tõestamine ja kõrvaldamine** — vt. lk. 33, 34.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$  abil sadestunud ühendid on järgmised:

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

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

Cr ja Al juures oleks oodata sulfiide.

Sulfiidid ei teki sellepärast, et nad hüdrolüüsuvad:



Kui on hapendavaid ehk oksüdeerivaid aineid (nagu  $\text{MnO}_4'$ ,  $\text{CrO}_4''$ ...), siis toimub sadestumine aeglaselt ja ühtlasi sadestub hulk väävlit; neid aineid võib enne redutseerida ( $\text{H}_2\text{S}$  abil või happelises lahuses alkoholi toimele).

M ä r k u s. Laboratooriumis pikemat aega seisnud ammooniumpolüsulfiidi-lahus võib sisaldada vähesel määral  $\text{CO}_3''$  ja  $\text{SO}_4''$ . See asjaolu võib põhjustada eriti  $\text{Ba}''$  sadestumise selle rühma kationidega. Kontrollida, kas ammooniumpolüsulfiidi-lahus annab  $\text{BaCl}_2$  lisandamisel sadet!

## A.

### Fosforhape puudub.

Kui lahus on hapu, neutraliseeritakse  $\text{NH}_4\text{OH}$  abil — sademeni. (Kui  $\text{NH}_4\text{OH}$  on lisandatud üleliia, lahustatakse sade vähese  $\text{HCl}$ .)

Siis lisandatakse  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5—10  $\text{cm}^3$ ), (et  $\text{Mg}$  ei sadetuks siia), soojendatakse natuke ja sadestatakse  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  abil, hoidudes suurest ülihulgast.

Oli lahus tublisti hapu, siis ei ole tarvis  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , sest neutraliseerimise puhul  $\text{NH}_4\text{OH}$ -ga moodustusid juba ammoniumsoolad.

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

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

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

Sadet käsitletakse lahj.  $\text{HCl}$  abil, ilma soojendamata.  $\text{NiS}$  ja  $\text{CoS}$  ei lahustu, kõik teised lahustuvad. Filtritakse.

$\text{NiS}$  ja  $\text{CoS}$  võivad sademe digereerimisel lahj. soolhappega vähesel määral lahustuda. Edaspidises analüüsi käigus sadestub see osa koos raua ja mangaaniga.

S a d e :  $\text{NiS}$  ja  $\text{CoS}$ .

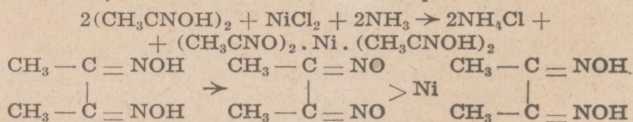
Sadet katsutakse boorakshelmega:  $\text{Co}$  annab sinise helme,  $\text{Ni}$  — kollakaspruuni (redutseerivas leegis: halli — vaba  $\text{Ni}$ ). — See katse ei anna küllalt kindlat otsust.

Sade lahustatakse kuningvees ( $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$ ), aurutatakse peaaegu kuivaks; jääk lahustatakse vees ja neutraliseeritakse  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  abil.

### Ni tõestamine.

a) Osale lahusele lisandatakse konts.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , kuni lahus selgineb; siis lisandatakse  $\text{H}_2\text{O}_2$  ja keedetakse mõni minut, et ära lõhkuda liigset  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Saadud lahus annab

dimetüülglüoksiimi-lahusega (Čugajevi reaktiiv, 1% alkohol-lahus) keetmisel roosakaspunase sademe:



Ka Co-ühendid reageerivad Čugajevi reaktiiviga ammoniaalises lahuses. Seejuures ilmub kollakaspunane kuni pruun värvus, kuid ei teki nimetamisväärset sadet.

b) Lahusele lisandatakse vähehaaval KCN, kuni lahustub esialgselt ilmuv sade. Keedetakse. Koobaldi-ühend  $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$  hapendub keetmisel ja muutub püsivamaks —  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

Ni jääb  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  kujul. Nüüd lisandatakse NaOH ja Br-vett ning keedetakse. Ni sadestub —  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  kujul (must sade).

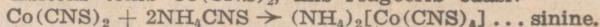
Sel teel võib Ni täielikult välja sadestada ja peale seda töestada lahuses Co boorakshelmega; võib ka Co-ühendit (lahuses) konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abil ära lõhkuda ja siis Co töestada  $\text{NH}_4\text{CNS}$  abil.

### Co töestamine.

a) Kuumutatakse söel kaalium-alumiinium-sulfatit  $[\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$  jootetoru abil, lisandatakse mõni tilk analüüsitavat lahust, kuumutatakse uuesti: Co juuresolekul ilmub sinine värvus (Thénard'i sinine).

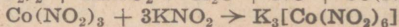
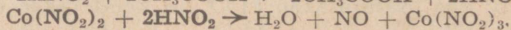
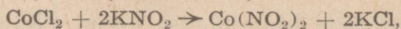
b) Osale lahusele, mis on neutraalne või nõrgalt äädikhapu, lisandatakse sama suur hulk konts.  $\text{NH}_4\text{CNS}$ -lahust, siis amüül-alkoholi (või parem segu: 1 rumala amüül-alkoholi + 10 r-ala eetrit) ja loksutatakse. Amüül-alkoholi kiht värvub Co juuresolekul siniseks.

Esiteks tekib  $\text{Co}(\text{CNS})_2$ , mis reageerib edasi:



Ni-soolad ei anna säärast värvilist ühendit.

c) Lahus hapustatakse äädikhappega, lisandatakse  $\text{KNO}_2$ -lahust (soovitav lahust enne küllastada KCl abil). Co juuresolekul ilmub kollane sade —  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Lahjendatud lahuses läheb sadestumine aeglaselt; lahus tuleb sellepärast seisma jätta (12 tunniks).



Filtraat:  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ .

Lahust keedetakse, kuni lendub  $\text{H}_2\text{S}$ , mille üle võib otustada lõhna järgi; võib ka tarvitada plumbitpaberit — kuni plumbitpaber aurust enam ei lähe mustaks.

Plumbitpaber valmistatakse järgmiselt: Vähesele  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ -lahuse hulgaile lisandatakse niipalju  $\text{NaOH}$ -lahust, et lahustuks esialgselt ilmuv sade. Saadud lahusega tehakse märjaks tükike filterpaberit.  $\text{H}_2\text{S}$  toimel tekib must  $\text{PbS}$ .

Siis lisandatakse 20%-list  $\text{NaOH}$ -lahust, kuni alul ilmuv sade lahustub või enam ei vähene. Peale selle lisandatakse veel 10—20  $\text{cm}^3$  sedasama  $\text{NaOH}$ -lahust ja oksüdeerimiseks vähehaaval 3%-list  $\text{H}_2\text{O}_2$  või  $\text{Br}$ -vett. Keedetakse ja filtritakse.

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

Filtraadis on:  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaHZnO}_2$ .

### Fe tõestamine.

Osa sadet lahustatakse lahj.  $\text{HCl}$ . a) Neutraliseeritud või nõrgalt hapule lahusele lisandatakse mõni tilk  $\text{NH}_4\text{CNS}$ - või  $\text{KCNS}$ -lahust.  $\text{Fe}^{3+}$ -ioon annab veripunase  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ .

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

b) Neutraliseeritud või nõrgalt hapule lahusele lisandatakse mõni tilk  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahust.  $\text{Fe}^{3+}$ -ioon annab sinise lahuse või sademe —  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (Berliini sinise).

Et kindlaks määrata, kas esialgses aines on  $\text{Fe}^{2+}$ - või  $\text{Fe}^{3+}$ -ioon, tarvitatakse  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - ja  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -lahust neutraalset või nõrgalt hapust ( $\text{HCl}$ ) lahuses.

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  annab  $\text{Fe}^{3+}$ -iooniga —  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  — Berliini sinise,

$\text{Fe}^{2+}$ -iooniga valge sademe —  $\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , ruttu sinistuva (Berl. siniseks).

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  annab  $\text{Fe}^{3+}$ -iooniga pruuni värvuse (mitte sademe)  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,

$\text{Fe}^{2+}$ -iooniga —  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  — Turnbulli sinise.

## Mn tõestamine.

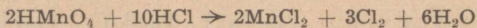
a) Osa sadet lahustatakse konts.  $\text{HNO}_3$ , lisandatakse  $\text{PbO}_2$ , keedetakse ja lahjendatakse veega. Kui on Mn, muutub lahus lillakaspunaseks ( $\text{MnO}_4^-$ -ioon).



Ülimangaanhapet sisaldavat lahust ei või filtrida läbi filterpaberi, sest viimase toimel võib ülimangaanhape redutseeruda ja katse seega nurjuda. Iseenesestki mõista, et katseks kasutatav  $\text{PbO}_2$  peab olema mangaanivaba.

Alati pole see nii. Katse tulemuste tõlgitsemisel on tarvis ära oodata  $\text{PbO}_2$ -osakeste settimist, sest vastasel korral võib lahus nende tõttu paista näiliselt lillana. (Kontrollkatse mõne Mn-soola vähese hulga!)

Lõpuks tuleb mainida, et selle reaktsiooni puhul ei tohi uuritav aine sisaldada soolhapet ega kloriide. Soolhappe toimel laguneb ülimangaanhape järgmiselt:



b) Osa sadet sulatatakse jootetoru abil plaatina- või raudplekil  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ -seguga.  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  annab seejuures rohelise sulatise, mille värvus on tingitud ühendist  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ .



## Mangaani eraldamine rauast.

a) Sade [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ja  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ] lahustatakse lahj.  $\text{HCl}$ , neutraliseeritakse  $\text{NH}_4\text{OH}$  või  $\text{NaOH}$  abil, lisandatakse äädikhaput naatriumi ja keedetakse; sadestub  $\text{Fe}^{+++}$  —  $\text{CH}_3\text{COOFe}(\text{OH})_2$  kujul. Lahusest võib sadestada  $\text{Mn}^{++}$  ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>S abil.

b) Sade [nimelt  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ja  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ] lahustatakse lahj.  $\text{HCl}$ , lisandatakse tublisti  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -lahust, siis külluses  $\text{NH}_4\text{OH}$ : sadestub pruun  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ja lahusesse jääb  $\text{Mn}^{++}$ , mida võib sadestada ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>S abil.

Filtraat:  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaHZnO}_2$ .

## Cr tõestamine.

a) Osa lahust hapustatakse nõrgalt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abil. Kui happe toimel ilmub broomi, siis tuleb soojendada, kuni kaob pruun aur.

Jahutatakse ja lisandatakse tilgakaupa  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cr juuresolekul ilmub sinine värvus — Cr-ühik  $\text{H}_7\text{CrO}_{10}$ . Seda reaktsiooni võib teha tundlikumaks, kui enne  $\text{H}_2\text{O}_2$  li-

sandamist lisandada eetrit või amüül-alkoholi; Cr-ühilhape loksutamisel lahustub neis, andes sinise kihi.

b) Kroomi võib tõestada ka Pb-atsetadiga; siis peab hapustama äädikhappega:  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  annab kollase sademe —  $\text{PbCrO}_4$ .

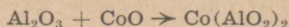
Kui erireaktsioon kroomi peale osutub positiivseks, siis on soovitatav enne  $\text{Al}^{+++}$  ja  $\text{Zn}^{++}$  tõestamisele asumist  $\text{CrO}_4^{--}$  sadestada äädikhappelisest lahusest  $\text{BaCl}_2$  toimel ja filtraadiga teha erireaktsioone  $\text{Al}^{+++}$  ja  $\text{Zn}^{++}$  peale.

### Al tõestamine.

a) Osa lahust hapustatakse nõrgalt (lakmus!)  $\text{HCl}$  abil, (hoiduda liigsest  $\text{HCl}$ ), leelistatakse, lisandades  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ja soojendatakse keemiseni. Al juuresoleku korral sadestub valge —  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Et veel selgemini tõestada Al, võib filtrida sademe, pesta, filterpaberi ühes sademega kinnitada Pt-spiraali, märjastada mõne tilga lahj.  $\text{HNO}_3$  abil; soojendada, et paberis laiali imbuks salpeeterhappe toimel tekkinud  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Lisandades nüüd 1—2 tilka hästi lahjendatud  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -lahust ja kuumutades tublisti (ettevaatust, et tuhk laiali ei lendaks) — tekib Thénard'i sinine:  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ .

Kui on Al-ühendit rohkemal määral, siis võib seda kuumutada jootetoru abil söel, kusjuures tekib  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Seda kuumutades vähese  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  hulgaga, toimub reaktsioon:



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

b) Osa lahust neutraliseeritakse (lisandatakse  $\text{HCl}$  kuni nõrgalt hapu reaktsioonini, siis  $\text{NH}_4\text{OH}$  kuni väikese sademe ilmumiseni, mis lahustatakse mõnes  $\text{HCl}$ -tilgas), keedetakse ja lisandatakse Na-atsetadi-lahust. Al annab keetmisel valge sademe —  $\text{CH}_3\text{COOAl}(\text{OH})_2$ .

Cr võib osalt või, kui teda on vähe, täielikult ühes sadestuda, kui ta esineb  $\text{Cr}^{+++}$ -ioonina. Üksi ei sadestu ta Na-atsetadi toimel mitte.

c) Osale leelisest lahusest ( $\text{NaOH}$ ) lisandatakse tublisti  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -lahust ja keedetakse. Al juuresolekul sadestub valge —  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

$(\text{H}_2\text{SiO}_3)$  segab seda reaktsiooni, sest ka see sadestub neis tingimuses.)

d) Õige tundlik ja hea reaktiiv Al jaoks on moriin; see annab neutraalses või äädikhapuse lahuses rohkeka fluorestseeriva värvuse. Kolloidne  $H_2SiO_3$  (mis NaOH toimel võib lahustuda reaktiivinõudest) ei sega mitte seda reaktsiooni.

### Zn tõestamine.

a) Leeline lahus hapustatakse äädikhappega ja juhitakse lahusest läbi  $H_2S$ . Zn-ioon annab valge sademe — ZnS. (Cr ja Al ei sadestu  $H_2S$  toimel.)

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

b) Kui Zn-ühendit kuumutada söel jootetoru abil, märjastada 1 tilga  $Co(NO_3)_2$ -lahusega ja uuesti kuumutada, tekib roheline  $CoZnO_2$  (Rinmanni roheline).

## III rühma teisi analüüsi käike.

### 1.

Peale CoS ja NiS filtrimist võib toimida  $NH_4OH + H_2O_2$ -seguga. Sadestuvad  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $MnO(OH)_2$ ; lahusesse jäävad Zn ja Cr —  $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$ ,  $(NH_4)_2CrO_4$ .

Sademest võib NaOH toimel eraldada Al, mis muudab  $Al(OH)_3$  lahustuvaks Na-aluminadiks.

Üksikute katioonide tõestamine on sama, mis eelpool antud.

Filtraat, milles võivad esineda  $[Zn(NH_3)_4](OH)_2$  ja  $(NH_4)_2CrO_4$ , jagatakse kaheks osaks. Ühes osas tõestatakse Cr, teises Zn viisil, nagu eelpool kirjeldatud.

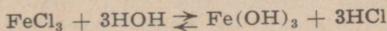
### 2. $BaCO_3$ -meetod.

Kolmanda rühma katioonid sadestatakse tavalisel viisil  $(NH_4)_2S$  toimel. Sadet käsitletakse 10% soolhappega külmalt, filtritakse.

Sademesse jäävad CoS ja NiS (sade A), filtraadis on ülejäänud selle rühma elemendid — kloriididena (filtr. A).

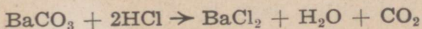
Filtraati keedetakse, et kõrvaldada  $H_2S$ , lisandatakse Br-vett (või  $H_2O_2$ ), et oksüdeerida  $Fe^{2+}$ -ioon  $Fe^{3+}$ -iooniks, keedetakse veel, et välja tõrjuda liigset broomi, neutraliseeritakse  $Na_2CO_3$  abil ja lisandatakse vees uhetud  $BaCO_3$  (veel parem värskelt sadestatut), loksutatakse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

Nende katioonide sadestumine põhjened nimetatud metallide kloriidide hüdrolüüsil, mis  $\text{BaCO}_3$  juuresolekul kulgeb praktiliselt lõpuni.



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

Sääraseks aineks ongi  $\text{BaCO}_3$ , mis reageerib soolhappega järgmiselt:



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

Filtraadis:  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  (viimane tekkis reaktsioonis) — filtraat B.

Sade B lahustatakse lahj.  $\text{HCl}$ , sadestatakse soojendamisel lahj. väävelhappe abil  $\text{Ba}^{++}$ -ioon välja, lisandatakse külluses  $\text{NaOH}$ -lahust ja  $\text{Br}$ -vett (või  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ja keedetakse.

Sadeneb  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Lahuses on  $\text{NaAlO}_2$  ja  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$

Neid võib üksikult tõestada endist viisi.

Filtraat B. Liigne  $\text{Ba}^{++}$ -ioon sadestatakse välja soojendamisel lahj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abil.

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

$\text{Mn}$  ja  $\text{Zn}$  tõestamine nagu eelpoolgi.

### 3.

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

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

Tõmbekapi all aurutatakse ära suurem osa happest. Tuleb hoiduda täiesti kuivaks aurutamisest ja eriti kuumutamisest, sest seejuures võivad tekkida raskesti lahustuvad metalloksüüdid. On suurem osa happest aurutatud, lahustatakse järelejäänud osa vees ja filtritakse väävlist; saadud selge lahus neutraliseeritakse  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  abil nõrga sademe tekkimiseni, mis lahustatakse, lisandades mõne tilga lahj.  $\text{HCl}$ .

Teises portselankaussis soojendatakse nõrgalt ( $60-70^\circ\text{C}$ ) värsket 20%  $\text{NaOH}$ -lahust (kahekordne hulk võrreldes kolmanda rühma katioonide lahusega), lisandatakse sama suur hulk 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , segatakse hästi. Nüüd lisandatakse sellele III r. katioonide lahus, seejuures segades klaaspulgaga. On väga oluline, et segu reaktsioon püsiks leelisenä. (Vajaduse korral lisandada  $\text{NaOH}$ .)

Sadestuvad:  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ja  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  — sade A.

Filtraadis:  $\text{AlO}_3'''$ ,  $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{ZnO}_2''$  — filtraat A.

## Sademe A käsitus.

Sade lahustatakse väheses hulgas konts. HCl.

Neutraliseeritakse ettevaatlikult lahj.  $\text{NH}_4\text{OH}$  abil (tõmbekapp!), kuni lahus on ainult veel nõrgalt happeline, ja lisandatakse seda segades soojendatud segule, mis koosneb võrdsetest osadest konts.  $\text{NH}_3$ - ja 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ -lahusest.

Filtritakse.

Sademes:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ja  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ... sade B.

Filtraadis:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  ja  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ... filtraat B.

Sademe B käsitus nagu lk. 57.

Filtraadi B käsitus. Filtraat aurutatakse kuivaks, lisandatakse mõni tilk konts.  $\text{HNO}_3$ , soojendatakse (tõmbekapp), et lõhkuda kompleks-ammoniakate, jääk lahustatakse vees (tarbe korral lisandades mõne tilga lahj. HCl) ja tõestatakse Co ja Ni, nagu eelpool kirjeldatud.

Filtraati A käsitletakse nagu eelpool vastavat filtraati.

## B.

### Fosforhape on olemas.

#### 1. Sn-meetod.

Metatinahappe valmistamine fosforhappe eraldamiseks.

Fosforhappe eraldamiseks selle meetodi järgi valmistagu igauks endale tagavaraks metatinahapet. W. Mecklenburgi järgi (Z. anal. Ch. **52**, lk. 293) võib seda teha järgmiselt: Võetakse 75 cm<sup>3</sup> konts. HNO<sub>3</sub>, lahjendatakse see sama suure hulga dest. veega ja lisandatakse (soovitav 0°C juures) jaoti 15 g granuleeritud tina (Sn), sealjuures hästi segades. Tina disperseerub salpeeterhappes, andes kolloidse lahuse.

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

#### Fosforhappe eraldamine.

a) Soolhappeline filtraat või esialgne lahus (kui puuduvad eelmiste rühmade katioonid) aurutatakse kuivaks. Seda korratakse kaks korda, lisandades iga kord 10 cm<sup>3</sup> konts. HNO<sub>3</sub>, et välja tõrjuda HCl. Nüüd lahustatakse jääk ligikaudu 100 cm<sup>3</sup> vees, lisandatakse lahusele ligikaudu 15 cm<sup>3</sup> konts. HNO<sub>3</sub> ja 1—2 g metatinahapet, keedetakse veerand tundi, lastakse sademel settida ja filtritakse. Filtraadist võetakse natuke ja katsutakse ammooniummolübdadi-lahusega, kas on fosforhapet. Jaataval korral lisandatakse veel uut metatinahapet, keedetakse ja filtritakse. Seda korratakse seni, kuni filtraat enam ei anna reaktsiooni fosforhappe peale.

Metatinahape seob enesega ka Fe ja Ti (kui see olemas). Sellepärast tuleks sademega teha reaktsioon nii Fe kui Ti peale. Ti reaktsioone vaata lk. 65.

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

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

Lahuses võib olla peale muude veel võõraineid, mis olid kaasas tinaga (Pb, Cu); sellepärast sadestatakse need H<sub>2</sub>S abil ja filtritakse.

Filtraat on fosfat-iooni-vaba ja teda analüüsitakse skeemi A järgi (vt. lk. 55).

## 2. Fe-atsetadi-meetod.

Keetmise teel kõrvaldatakse lahusest H<sub>2</sub>S ja katsutakse K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-lahusega, kas on Fe<sup>++</sup>.

Kui on Fe<sup>++</sup>, siis oksüdeeritakse see konts. HNO<sub>3</sub> abil (10—20 tilka), keetes mõne minuti. Seejärel lisandatakse Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> või NH<sub>4</sub>OH väikese sademe ilmumiseni (nõrk leeline reaktsioon), sade lahustatakse mõne tilga lahj. HCl abil ja lisandatakse niipalju FeCl<sub>3</sub>, et lahus saaks nõrgalt kollane. Keetmisel sadestub FePO<sub>4</sub>. Kui lahuse värvus keetmisel kaob, lisandatakse veel FeCl<sub>3</sub>-lahust kuni kollase värvuse saamiseni. Lõpuks lisandatakse CH<sub>3</sub>COONa-lahust ja keedetakse mõni minut: liigne Fe<sup>+++</sup> sadestub täielikult aluselise atsetadina — CH<sub>3</sub>COOFe(OH)<sub>2</sub>. Filtritakse kuumalt.

Lahuse reaktsioon peab olema happeline (CH<sub>3</sub>COOH).

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

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

Sademele lisandatakse tublisti NaOH-lahust; siis Br-vett (või  $H_2O_2$ ) ja soojendatakse.

Sade:  $Fe(OH)_3$ , filtraat:  $NaAlO_2$ ,  $Na_2CrO_4$ . Edasi võib neid katioone tõestada endist viisi.

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

Lisandatakse  $NH_4Cl$  ja  $NH_4OH$  leelise reaktsioonini ja sadestatakse nagu harilikult  $(NH_4)_2S$  abil.

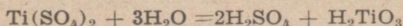
Sade: NiS, CoS, MnS, ZnS,  $Al(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$ .

Filtraat: IV ja V rühma katioonid.

### III rühma teisi elemente.

#### Ti.

a) Kõik Ti-soolad hüdrolüüsuvad keetmisel täielikult:



Neutraliseeritud ( $Na_2CO_3$  sademeni,  $H_2SO_4$ -) lahus lahjendatakse tublisti veega (0,1 g  $TiO_3$  kohta 300—500  $cm^3$   $H_2O$ ) ja keedetakse  $\frac{1}{2}$  tundi. Eraldub teraline metatitaanhape. Sadet pestakse hapet-sisaldava veega. Sade nõu küljes näitab vikerkaare värve, mis titaani kohta on iseloomustav.

Sade lahustub raskesti — aegamööda — hapetes.

b) KOH,  $NH_4OH$ ,  $(NH_4)_2S$ ,  $BaCO_3$  sadestavad külmalt hapest kergesti lahustuva ortotitaanhape ( $H_4TiO_4$ ), keetmisel aga raskesti lahustuva metatitaanhape ( $H_2TiO_3$ ). Mõlemad happed on värvuselt valged.

c) Neutraalne või nõrgalt hapu lahus annab  $H_2O_2$  toimel kollakaspunase värvusega  $TiO_3$ ; vähese Ti-hulga puhul on värvus kollane. Reaktsioon on kaunis tundlik. Vanaadiumhape annab samasuguse reaktsiooni.

d) Zn või Sn annavad hapus lahuses (kõige parem HCl) lilla-värvilise  $TiCl_3$ .

e) Naatriumhüposulfit —  $Na_2S_2O_4$  — annab nõrgalt happelises lahuses punakasilila värvuse.

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

Süsteemaatilise analüüsi käigus esineb Ti titaanhappena ferri- ja mangaanhüdrosüüdi sademes. Sade lahustatakse soolhappes ja Ti tõestatakse erireaktsiooniga.

## U.

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

b)  $\text{NaOH}$  või  $\text{NH}_4\text{OH}$  sadestavad Na- või  $\text{NH}_4$ -uranadi [ $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  — mõlemad kollased].

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

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

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

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

Ba, Sr, Ca.

Kui analüüsitavas aines oli eelmine rühm, siis tuleb  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ära lõhkuda. Selleks hapustatakse eelmise rühma filtraat soolhappega ja keedetakse, misjuures väävel eraldub. Et väävlit kergem oleks kõrvaldada, lisandatakse filtrimis-paberi tükikesi ja keedetakse. Peale väävli eraldamise on keetmisel veel otstarbeks lahust kontsentreerida. Filtritakse. Osa filtraati tehakse leeliseks  $\text{NH}_4\text{OH}$  abil, lisandatakse  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (et Mg ei sadestuks) ja katsutakse  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  abil.

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

Liiga suur ammooniumsoolade hulk võib takistavalt mõjuda IV rühma katioonide sadestamisel. Säärasel korral on otstarbekohane neid kõrvaldada kuumutamiseega. Jäägile lisandada mõni tilk soolhapet, lahustada väheses vees, filtrida ja asuda IV rühma analüüsimisele.

Kui sade ilmub, siis on IV rühm olemas.

Viimasel korral lisandatakse kõigele analüüsimiseks määratud lahuse hulga  $\text{NH}_4\text{OH}$  (lõhnani või lakmuspaberiga katsudes), siis  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - ja lõpuks  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahust. Keedetakse, lastakse veidi seista, kuni sade põhja langeb, ja katsutakse mõne tilga  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahusega, kas sadestumine on täielik. Kui sadestumine on puudulik, lisandatakse veel  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -lahust ja keedetakse. Seda korratakse kuni täielise sadestumiseni; on see toimunud, siis filtritakse. Filtraadis on V rühma katioonid.

**Sade:**  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ .

Sadet pestakse dest. veega ja lahustatakse lahj. äädikhappes ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

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

Sadet võib lahustada ka lahj.  $\text{HCl}$ ; siis tuleb  $\text{NH}_4\text{OH}$  abil neutraliseerida (ehk leelistada) ja äädikhappega hapustada.

## Ba tõestamine ja eraldamine.

a) Osale äädikhapule lahusele lisandatakse  $K_2Cr_2O_7$ - (või  $K_2CrO_4$ -) lahust. Kui on  $Ba^{**}$ , tekib kollane sade —  $BaCrO_4$ .

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

Kui  $Ba^{**}$  on olemas, sadestatakse ta täielikult  $K_2Cr_2O_7$  (või  $K_2CrO_4$ ) abil. (Soojendada!) Lüigest  $K_2Cr_2O_7$ -lahusest on lahuse värvus punakaskollane. Filtritakse. Sades on  $BaCrO_4$ , filtraadis  $Sr^{**}$  ja  $Ca^{**}$ .

Pestud sademega võib teha leekreaktsiooni: Ba värvib leegi roheliseks.

**Filtraadile** ( $Sr^{**}$  ja  $Ca^{**}$ ) lisandatakse  $Na_2CO_3$ - või  $(NH_4)_2CO_3$ -lahust: sadestuvad  $SrCO_3$  ja  $CaCO_3$ . Keedetakse, filtritakse, sade pestakse ja lahustatakse väheses  $HCl$  (või  $CH_3COOH$ ).

## Sr tõestamine ja eraldamine.

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

b) Lahusele lisandatakse konts.  $(NH_4)_2SO_4$ -lahust (või  $H_2SO_4 + NH_4OH$ ) ja keedetakse:  $Sr^{**}$  juuresolekul ilmub valge sade —  $SrSO_4$ .

Pestud sademega võib teha leekreaktsiooni: Sr värvib leegi karminpunaseks.

Kui on  $Sr^{**}$ , siis sadestatakse see täielikult  $(NH_4)_2SO_4$ -lahusega. Filtritakse; filtraadis on  $Ca^{**}$ .

## Ca tõestamine.

a) Filtraadile lisandatakse  $NH_4OH$  kuni leelise reaktsioonini ja siis ammonium-oksalaati —  $(COONH_4)_2$ . On  $Ca^{**}$  olemas, ilmub valge kristalliline sade (soojendada!) —  $(COO)_2Ca$ .

Pestud sademega võib teha leekreaktsiooni: Ca värvib leegi tellispunaseks.

b) Leeline lahus (nõrgalt  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) soojendatakse keemiseni, lisandatakse sama suur ruumala konts.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6^-$  lahust:  $\text{Ca}^{**}$  juuresolekul ilmub valge kristalliline *s a d e* (kaaliumkaltsium-ferrotsüaniid).

$\text{Ba}^{**}$  ja  $\text{Sr}^{**}$  ei sega seda reaktsiooni!

Analüüsida võib IV rühma katioone ka teisel teel:

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

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

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

(Seda võib ka teisiti teha: kuiv jääk ammooniumkloriidiga ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) segada ja segu kuumutada.)

Kloriidide segu ( $\text{SrCl}_2$  ja  $\text{BaCl}_2$ ) digereeritakse 70—80% alkoholiga: lahustub  $\text{SrCl}_2$ . Jääk pestakse alkoholiga.  $\text{Sr}$  on võimalik tõestada leekreaktsiooni abil.

Jäägis saab tõestada  $\text{Ba}$  leekreaktsiooniga või sadestamisega äädikhapust lahusest  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (või  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) abil.

---

### Lihtsustatud analüüsi käik fosforhappe juuresolekul

M. O. Charmandarjan'i järgi.<sup>1</sup>

Analüüsi algul, nagu harilikult, tuleb proovida  $\text{Fe}^{**}$ ,  $\text{Fe}^{***}$  ja  $\text{NH}_4^+$  peale. Jõudes analüüsi käiguga kolmanda rühma alguseni, tuleb teha katse fosforhappe peale. Osutub katse positiivseks, siis võib tarvitada alljärgnevat analüüsi käiku, ilma et oleks vaja fosforhapet kõrvaldada.

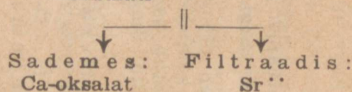
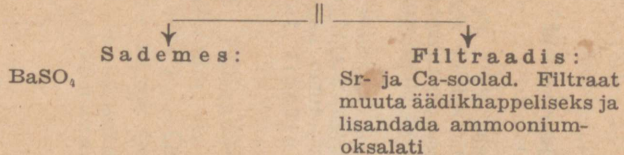
$\text{H}_2\text{S}$ -rühma soolhappeline filtraat, mis võib sisaldada järgmisi ioone:  $\text{Fe}^{**}$ ,  $\text{Fe}^{***}$ ,  $\text{Ni}^{**}$ ,  $\text{Co}^{**}$ ,  $\text{Zn}^{**}$ ,  $\text{Mn}^{**}$ ,  $\text{Al}^{***}$ ,  $\text{Cr}^{***}$ ,  $\text{Ba}^{**}$ ,  $\text{Sr}^{**}$ ,  $\text{Ca}^{**}$ ,  $\text{Mg}^{**}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  ja  $\text{PO}_4^{***}$ , tuleb hapestada äädikhappega ja lisandada ammooniumsulfatit ja oksalati:

---

<sup>1</sup> Z. analyt. Chem. 79, 90 (1930).

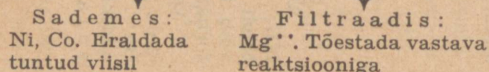
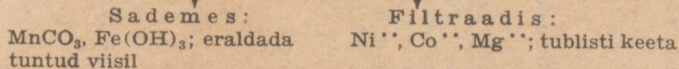
Sademes:

Ba-, Sr-, Ca-sulfatitena ja oksalatidena. Sadet nõrgalt soojendades soolhappes lahustada



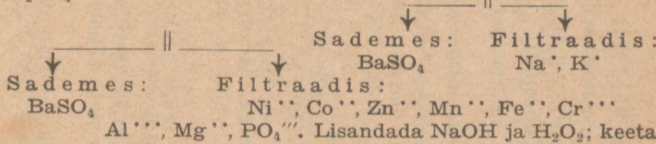
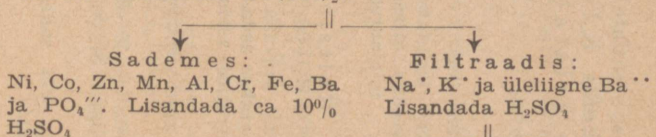
↓

Sademes: Ni, Co, Fe, Mn, Mg lahustada ca 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lisandada mõned tilgad oblikhapet, saadud lahus neutraliseerida NH<sub>4</sub>OH abil. Lisandada NH<sub>4</sub>Cl ja (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



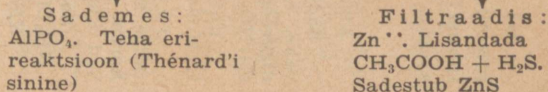
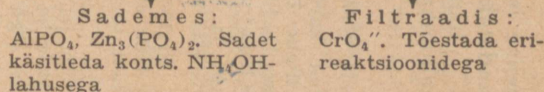
Filtraadis:

Kõik muud katioonid. Filtraat kuivaks aurutada, nõrga kuumutamiselega oksalat ära lõhkuda, jääk lahustada kontsentreeritud soolhappes (mitte suurt hulka soolhapet tarvitada!) Lisandada Ba(OH)<sub>2</sub>:



↓

Filtraadis: Al<sup>+++</sup>, Zn<sup>++</sup>, PO<sub>4</sub><sup>'''</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>''</sup> ja liigne NaOH. Neutraliseerida fosforhappega



## Kationide V rühm.

Mg, K, Na, NH<sub>4</sub>.

### Mg tõestamine.

Osale lahusele lisandatakse Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl ja NH<sub>4</sub>OH — viimast selgelt leelise reaktsioonini. (Kui on olemas eelmise rühma filtraat, siis võib sellele otsekohe lisandada Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, ilma NH<sub>4</sub>Cl ja NH<sub>4</sub>OH, sest need on juba olemas.) Mg juuresolekul ilmub valge krist. sade — MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.

Sade ilmub aeglaselt. Et kiirendada sadestumist, on soovitatav lahusele lisandada ligikaudu 1/3 (ruumala järgi) konts. NH<sub>4</sub>OH ja hõõruda katseklaasi seinu klaaspulgaga. Hoolimata kõigest sellest võib Mg<sup>++</sup> sadestumine, eriti kui seda on vähe, väldata mõne tunni.

### Mg eraldamine K-st ja Na-st.

Kui leidub Mg, siis peab selle eraldama enne K ja Na määramist. Selleks aurutatakse lahus kuivaks, kuumutatakse (mitte üleliia, — ainult kuni nõu hakkab punaseks minema), kuni ammoooniumsoolad on ära lõhutud ja lendunud, s. o. kuni ei teki enam valget auru. Jääk lahustatakse vees, tarvilikul korral filtritakse ja sadestatakse keetmisel Mg baariumhüdroksüüdiga [Ba(OH)<sub>2</sub>]. Seda lisandatakse niikaua, kuni sadet — Mg(OH)<sub>2</sub> — enam juurde ei ilmu. Seejärel filtritakse. Filtraadist sadestatakse liigne Ba lahj. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abil; sadestunud BaSO<sub>4</sub> eraldatakse filtrimise teel.

Liigset Ba<sup>++</sup> võib filtraadist sadestada ka (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> toimel. Selleks neutraliseeritakse see enne soolhappega, lisandatakse NH<sub>4</sub>OH ja sadestatakse siis (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-lahusega, nagu see IV rühma juures ligemalt kirjeldatud.

## Katsed K ja Na tõestamiseks.

Enne K ja Na määramist tuleb  $\text{NH}_4$ -soolad kõrvaldada:  $\text{NH}_4^+$ -ioon annab samasuguseid sademeid nagu K.

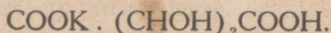
Selleks tuleb lahus kuivaks aurutada ja ammooniumsoolad kõrvaldada kuumutamise teel. Jääk lahustatakse väheses vees.

$\text{K}^+$  ja  $\text{Na}^+$  tõestamiseks võib valmistada ka erilahuse. Selleks tuleb sadestada teiste rühmade katioonid  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  abil, liigne  $\text{Ba}^{++}$  aga  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  toimel, filtraat kuivaks aurutada ja kuumutamisega kõrvaldada ammooniumsoolad.

### K tõestamine.

a) K-soolad värvivad leegi lillaks.

b) Osa lahust neutraliseeritakse, kui tarvis,  $\text{NaOH}$  või  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  või  $\text{HCl}$  abil, lisandatakse viinhappe- ja naatriumatsetadi-lahust (või haput viinhaput Na ja Na-atsetadi-lahust): kaaliumi juuresolekul ilmub valge krist. sade — hapu viinhapu kaalium:



Sadestamist võib kiirendada, kui katseklaasi seest hõõruda klaaspulgaga.

c)  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  annab kollase sademe  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , mis 80% alkoholis on lahustumatu ( $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  on selles lahustuv).

Võib tarvitada ka veel järgmisi reaktsioone:

a)  $\text{HClO}_4$  — annab valge krist. sademe —  $\text{KClO}_4$ ;

b)  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  — annab valge sültja sademe —  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ;

c)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  annab kollase sademe —  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ;

d)  $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$  lahj. lahus annab alkoholes lahuses (kui reaktiivis alkoholiga peaks sade tekkima, siis tuleb juurde lisada pisut vett) — kollase sademe:  $\text{K}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ .

### Na tõestamine.

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

b) hapu püroantimonhapu K —  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  — annab valge sademe —  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ .

c) Parim Na-tõestamise viis on tsinkuranüülatsetadiga.

Reaktiiv I. M. Kolthoff'i järgi (Z. anal. Ch. 70, 398 (1927): a) 10 g uranüülatsetati lahustatakse soojendamisel 6 g 30% äädikhappes ja lahjendatakse veega kuni ruumalani 50 cm<sup>3</sup>; b) 30 g tsinkatsetati segatakse 3 g 30% äädikhappes ja lahjendatakse veega kuni 50 cm<sup>3</sup>. Lahused a ja b segatakse, lisandatakse kübe NaCl ja filtritakse 24-tunnilise seismise järel sadestunud naatriumtsinkuranüülatsetadist.

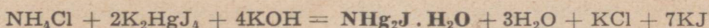
5 tilgale uuritavale lahusele (neutr. NH<sub>4</sub>OH või ZnO abil) lisandatakse 2 cm<sup>3</sup> reaktiivi ja segatakse. Na juuresolekul (väikese hulga puhul 1/4 t. järel) ilmub kollane sade — NaZn(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>9</sub>·6H<sub>2</sub>O. Tundlikum on reaktsioon 1—2 cm<sup>3</sup> alkoholi juuresolekul. Väiksemad hulgad K, Li, NH<sub>4</sub> jt. ei sega. Alkoholi abil võib niiviisi Na tõestada koguni K-soolades.

### NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tõestamine.

Et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-sooli satub reaktiivina lahusesse, siis määratakse NH<sub>4</sub><sup>+</sup> alati esialgses aines. Selleks tehakse lahus NaOH abil tublisti leeliseks ja keedetakse. Tekib NH<sub>3</sub>, mida võib tunda lõhnast või lakmuspaberi abil: märjaks tehtud punane lakmuspaber muutub siniseks (lakmuspaber ei tohi puudutada katseklaasi seinat!).

NaOH-lahusega võib mõjuda otsekohe ka tahkele ainele.

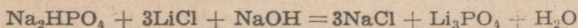
Nesslerireaktiiv — leeline K<sub>2</sub>[HgJ<sub>4</sub>] lahus — annab NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-sooladega pruuni sademe — NHg<sub>2</sub>J·H<sub>2</sub>O; õige lahjendatud lahustes ilmub ainult kollane värvus. See reaktsioon on kõige tundlikum NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tõestamiseks.



## V rühma teisi elemente.

### Li.

a) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> annab Li-iooniga valge sademe — Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; lahus tehakse NaOH abil leeliseks, aurutatakse kuivaks, lisandatakse H<sub>2</sub>O ja veidi NH<sub>4</sub>OH ja sadestatakse.



b) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (või Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> või K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) annab NH<sub>3</sub>-lises lahuses keetmisel valge sademe Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. NH<sub>4</sub>Cl (või hulga NaCl või KCl) juuresolekul ei toimu sadestumine.

c)  $H_2PtCl_6$  ja viinhape ei anna sademeid.

d) Liitumsoolad värvivad leegi karmiinpunaseks. Naatriumleegi värvus varjab seda; sel korral tuleb leegi värvust vaadelda läbi koobaltklaasi.

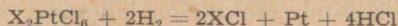
### Li, Rb, Cs tõestamine Na ja K juuresolekul.

Kloriidid aurutatakse kuivaks, digereeritakse 90%-lise alkoholi-ga ja filtritakse. Lahuses on kõik Li, Rb, Cs kloriididena, kuid osalt ka NaCl ja KCl. Seepärast aurutatakse lahus kuivaks ja kor-ratakse digereerimist alkoholiga. Filtritakse.

Lahus (LiCl, RbCl, CsCl) aurutatakse kuivaks; digereeritakse konts. HCl-ga, et lahustada LiOH, mis LiCl-st tekib vähesel hulgal. Aurutatakse kuivaks, kuumutatakse lahtisel tulel nõrgalt. Ekstra-heeritakse alkoholi ja eetri seguga.

Lahustub LiCl. Li võib tõestada leekreaktsiooni abil (kar-miinpunane) või spektroskoopiliselt.

Jääk — RbCl, CsCl ja natuke KCl — lahustatakse vees; sadesta-takse  $H_2PtCl_6$  abil. Sadestuvad:  $Rb_2PtCl_6$ ,  $Cs_2PtCl_6$  ja  $K_2PtCl_6$ . Sa-det ekstraheeritakse keeva veega: kõigepealt lahustub K-sool (pu-nakaskollane). Ekstraheeritakse seni, kuni jääk muutub helekolla-seks. Jääk kuivatatakse. Kuumutatakse  $H_2$ -voolus.



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

Leeki värvivad Rb ja Cs pealegi nagu K.

Sadestumisreaktsioonid on neil samasugused kui K.

Li spektrum: intensiivselt-punane ioon 670,8  $\mu\mu$ .

Rb spektrum: lilla kaksik-ioon 420,2 ja 421,5  $\mu\mu$ ;  
punane kaksik-ioon 781,1 ja 795,0  $\mu\mu$  (vähem  
karakteristlik).

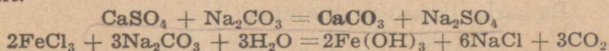
Cs spektrum: sinine kaksik-ioon 455,5 ja 459,3  $\mu\mu$ .

## Anioonide tõestamine.

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

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

Näit.



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

Filtraat läheb anioonide tõestamiseks. Et selles filtraadis on  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ülihulk, siis tuleb see enne neutraliseerida ja keeta  $\text{CO}_2$  väljatõrjumiseks.

Anioonide rühmi määratakse kahe reaktiivi abil:  $\text{AgNO}_3$  ja  $\text{BaCl}_2$ ; viimase asemel võib võtta  $\text{Ba(NO}_3)_2$ .

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  ülihulk neutraliseeritakse kohase happe abil:  $\text{AgNO}_3$ -ga toimides —  $\text{HNO}_3$  abil,  $\text{BaCl}_2$ -ga toimides —  $\text{HCl}$  abil. Nimetatud hapete asemel võib neutraliseerimiseks tarvitada ka  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Anioonide rühmad on järgmised:

**I rühm.**  $\text{AgNO}_3$  annab lahj.  $\text{HNO}_3$  lahustumatu sademe.

A. Ag-sade värviline. Ba-sool vees lahustuv:  $\text{S}''$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ .

B. Ag-sade valge. Ba-sool vees lahustuv:  $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{OCl}'$ ,  $(\text{BrO}_3)'$ ,  $\text{CN}'$ ,  $\text{CNS}'$ .

C. Ag-sade valge. Ba-sade lahustub  $\text{HNO}_3$ :  $\text{BrO}_3'$ ,  $\text{JO}_3'$ .

**II rühm.**  $\text{AgNO}_3$  annab lahj.  $\text{HNO}_3$  lahustuva sademe.

A. Ag-sade värviline.

a. Ba-sade lahustub lahj.  $\text{HCl}$ , kuid ei lahustu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  toimel:  $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ .

b. Ba-sade lahustub  $\text{CH}_3\text{COOH}$  toimel:  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{AsO}_4'''$ ,  $\text{AsO}_3'''$ ,  $\text{SiO}_3''$ ,  $\text{CO}_3''$ .

B. Ag-sade valge.

a. Ba-sade lahustub lahj.  $\text{HCl}$ , kuid ei lahustu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  toimel:  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7''''$ ,  $\text{PO}_3'$ .

b. Ba-sade lahustub  $\text{CH}_3\text{COOH}$  toimel:  $\text{BO}_2'$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$ .

c. Ba-sool vees lahustuv:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7'''$ ,  $\text{CNO}'$ ,  $(\text{NO}_2', \text{HCOO}')$ .

**III rühm.**  $\text{AgNO}_3$  ei anna sadet.  $\text{BaCl}_2$  annab sademe.

A. Ba-sade hapetes ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) lahustumatu:  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{SiF}_6''$ .

B. Ba-sade lahustub hapetes:  $\text{F}'$ .

**IV rühm.**  $\text{AgNO}_3$ , samuti ka  $\text{BaCl}_2$  sadet ei anna:  $\text{HCOO}'$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}'$ ,  $\text{ClO}_4'$ ,  $\text{MnO}_4'$ ,  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{NO}_2'$ ,  $\text{NO}_3'$ .

Anioone tõestama asudes tuleb silmas pidada ka neid eelkatse tulemusi, mille andsid lahj. ja konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pole liigne arvesse võtta veel järgmist:

1. Indigo-lahust valastavad:

a) lahust hapustamata ja soojendamata:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{OCl}'$ ;

b) happelises keskkonnas ( $\text{HCl}$ ):  $\text{BrO}_3'$  (külmalt),  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{JO}_3'$ ,  $\text{NO}_2'$  (soojendamisel),  $\text{NO}_3'$  (keetmisel).

Ka  $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$  ja  $\text{MnO}_4'$  suhtuvad indigolahusesse valastavalt.

2. Väävelhappega hapustatud  $\text{KMnO}_4$ -lahuse valastavad:  $\text{S}''$ ,  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ,  $\text{AsO}_3'''$ ,  $\text{OCl}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{NO}_2'$ ,

$\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ ,  $\text{CN}'$ ,  $\text{CNS}'$ ,  $\text{HCOO}'$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4''$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$  ja peroksüüdid.

3. Joodilahuse valastavad:  $\text{S}''$ ,  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$ ,  $\text{AsO}_3'''$ ,  $\text{CN}'$ .

4. Hapus keskkonnas ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) vabastavad KJ-lahusest joodi järgmised anioonid:  $\text{NO}_2'$ ,  $\text{OCl}'$ ,  $\text{ClO}_3'$ ,  $\text{BrO}_3'$ ,  $\text{JO}_3'$ ,  $\text{AsO}_4'''$ ,  $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ ,  $\text{MnO}_4'$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ , samuti ka  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  ja peroksüüdid.

Üldine märkus. Et paljude anioonide Ba- ja Ag-soolad kergesti annavad üliküllastatud lahuseid, siis tuleb alati sel korral, kui  $\text{BaCl}_2$  ja  $\text{AgNO}_3$  lisandamisel sadet ei ilmu, katsuda, kas see ei ilmu klaaspulgaga hõõrumisel.

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

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

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

# I.

AgNO<sub>3</sub> annab salpeeterhappes lahustumatu sademe.

A. Ag-sade värviline.

B. Ag-sade valge.

C. Ag-sade valge. BaCl<sub>2</sub> annab salpeeterhappes lahustuva sademe.

Rühma kuuluvad:

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

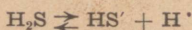
## A.

Ag-sade värviline. Ba-sool vees lahustuv.

a. Ag-sade lahustumatu, või raskesti lahustuv NH<sub>4</sub>OH.

### 1. S'' — sulfiid-ioon.

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



Alkaalisulfiidid lahustuvad vees hästi. Lahused omavad leelise reaktsiooni, mis on tingitud sellest, et sulfiid-ioon reageerib veega hüdrolüütiliselt, andes seejuures OH'-ioone.



Ammooniumsulfiidi-lahuses on OH'-iooni kontsentratsioon suurel määral tagasi surutud dissotsieerumatu ammooniumhüdrosüüdi tekkimisega ja seal esineb iseloomustava ioonina HS'-ioon. Veel rohkemal määral toimub hüdrolüüs leelismuldmetallide sulfiidide puhul; hüdrolüüsiproduktid, mis siin tekiavad, lahustuvad vees. Al- ja Cr-sulfiidid lagunevad hüdrolüüsi tõttu enam-vähem täielikult, andes seejuures vees lahustumataid hüdrosüüde. Teised sulfiidid on suuremalt jaolt vees lahustumatud.

$\text{Ag}_2\text{S}$  — must.

a) Lahj. happed ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) annavad  $\text{H}_2\text{S}$  — pahalõhnaga gaasi, mis plumbitpaberi muudab mustaks.

Et raskesti lahustuvatest sulfiididest ( $\text{HgS}$ ) eralduks  $\text{HCl}$  toimel  $\text{H}_2\text{S}$ , tuleb lisandada  $\text{Zn}$ -terakesi.

(Plumbitpaberi valmistamist vaata lk. 57.)

b) Nitroprussiidnaatrium annab leelises lahuses intensiivse purpurpunase värvuse.

Vaba  $\text{H}_2\text{S}$  ei toimu.

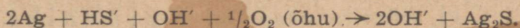
c) Metüleensinise teke. Lahusele lisandatakse ligikaudu  $\frac{1}{10}$  osa (ruumala järgi) konts.  $\text{HCl}$ , veidi dimetüülparafenüleendiamiinsulfatit (krist.), segatakse, kuni see lahustub, ja selle järel 1—2 tilka lahj.  $\text{FeCl}_3$ -lahust. Sulfiidiooni juuresolekul tekib sinine värvus (metüleensinine). (E. Fischer.)

Kui  $\text{HCl}$  on liiga vähe, siis tekib vaid punane värvus, mis pole tingitud  $\text{S}''$ -ioonist.

Väga tundlik reaktsioon.

d)  $\text{ZnSO}_4$ -lahus annab (neutraalseist lahustest) valgesädememe —  $\text{ZnS}$ .

e) Sulfiidiooni sisaldav lahus annab hõbedal musta täpi —  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Vajalik antud reaktsiooni puhul on hapniku juurdepääs.



**Sulfiidiooni eraldamine sulfit- ja tiosulfat-ioonidest.**

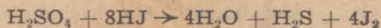
Neutraalsele või nõrgalt leelisele lahusele lisandatakse  $\text{CdCO}_3$ , loksutatakse ja filtritakse. Tekkinud  $\text{CdS}$  ühes külluses võetud  $\text{CdCO}_3$ -hulgaga jäävad filtrile, kuna filtraadis esinevad  $\text{SO}_3''$  ja  $\text{S}_2\text{O}_3''$ .

**2. J' — joodioon.  $\text{AgJ}$  — kollane.**

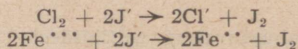
Jodiididest on lahustumatud järgmised:  $\text{AgJ}$ ,  $\text{HgJ}$ ,  $\text{HgJ}_2$  (sarlakpunane),  $\text{CuJ}$ ,  $\text{PdJ}_2$  (must),  $\text{TlJ}$ ; raskesti lahustub  $\text{PbJ}_2$ .

a) Konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  annab vaba joodi, mis soojerdamisel eraldub lilla auruna.

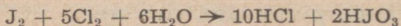
$\text{H}_2\text{SO}_4$  annab kõigepealt  $\text{HJ}$ . Viimane redutseerib värv. happe kuni  $\text{H}_2\text{S}$ , ise seejuures lagunedes vaba joodini.



b) Kloorvesi (või  $\text{FeCl}_3$ ) tõrjub jodiididest välja vaba joodi, mis  $\text{CS}_2$  või  $\text{CHCl}_3$  (kloroformi) või  $\text{C}_6\text{H}_6$  (bensooli) loksutamisel värvib lillaks.



Kloorvesi ülihulgas võetuna oksüdeerib joodi värvuse-  
tuks joodhappeks.



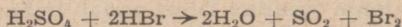
c) Salpeetrishape ( $\text{NaNO}_2$  ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) eraldab jodiidilahustest vaba joodi



Samuti vabastab vaba joodi jodiididest ka  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  lahj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  juuresolekul.

**3. Br' — broom-ioon.**  $\text{AgBr}$  — kollakasvalge, raskesti lahustuv  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Soolade lahustuvus on samasugune kui kloriididelgi ( $\text{PdBr}_2$  on raskesti lahustuv).

a) Konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  annab vaba broomi, mis happe pruuniks värvib ja soojendamisel eraldub teravalõhnalise punakaspruuni gaasina ( $\text{Br}_2$ ).



b) Kloorvesi annab vaba broomi, mis  $\text{CS}_2$  või  $\text{CHCl}_3$  või  $\text{C}_6\text{H}_6$  värvib loksutamisel pruuniks.

c) Salpeetrishape ( $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) ei tõrju külmalt välja bromiididest vaba broomi.  
(Erinevus jood-ioonist.)

d) Lahj. ja nõrgalt hapustatud ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $\text{KMnO}_4$ -lahus valastub Br-iooni toimel juba külmalt väga kiiresti.

(Erinevus kloor-ioonist.)

e) Lahusele lisandatakse 4—5  $\text{cm}^3$  15—25% kroomhappe-lahust ja hoitakse katseklaasi avause juures Schiff'i reaktiiviga immutatud filterpaberi riba: broomi eraldumisel värvub paber 4—10 minuti vältel violett-siniseks. (Guareschi.)

Tähtis on, et reaktiivipaber oleks märg.

Ei kloor ega jood anna seda reaktsiooni.

**Schiffi reaktiivi valmistamine:** 0,5 g fuksiini lahustatakse 0,5 l vees ja lisandatakse väävlisshapet ( $\text{SO}_2$  küllastatud vesilahus) või  $\text{NaHSO}_3$  ja soolhapet kuni lahuse valastumiseni.

## Jood-iooni tõestamine broom-iooni juuresolekul.

a)  $\text{HgCl}_2$  annab J-iooniga punase sademe  $\text{HgJ}_2$ , mis lahustumatu; Br-ioon annab valge sademe, mis lahustub soojendamisel.

b)  $\text{FeCl}_3$  tõrjub jodiididest välja vaba joodi, mis  $\text{CS}_2$  või  $\text{CHCl}_3$  või  $\text{C}_6\text{H}_6$  värvib lillaks. Br-ioon ei anna seda reaktsiooni.

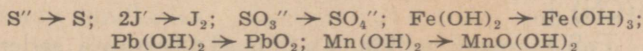
c) Lahusele lisandatakse veidi  $\text{CS}_2$  ja tilgutatakse siis juurde kloorvett. On jood-ioon olemas, siis värvub  $\text{CS}_2$  lillaks.

Kloorvett edasi lisandades oksüdeerub  $\text{J}_2$  peagi joodhappeks. On see sündinud, siis kaob  $\text{CS}_2$  lilla värvus, ja kui uuritavas lahuses on Br'-ioon, siis eraldub kloorvee toimel broom, mis värvib  $\text{CS}_2$  pruuniks.

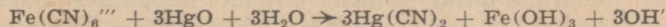
## b. Ag-sade lahustuv $\text{NH}_4\text{OH}$ .

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

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



Elavhõbe-oksüüdiga käsitlemisel laguneb ta vee juuresolekul järgmiselt:



a)  $\text{FeSO}_4$  annab neutraalses või nõrgalt hapus lahuses sinise värvuse või sademe — Turnbulli sinise:  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ .

b)  $\text{CuSO}_4$  annab rohelise sademe —  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ .

c)  $\text{FeCl}_3$  annab tumepruuni värvuse.  $\text{H}_2\text{O}_2$  lisandamisel muutub lahus siniseks: osa ferritsüaan-ioone redutseerub ferrotsüaan-ioonideks, mis tekitavad  $\text{Fe}^{2+}$ -ioonidega Berliini sinise.

d) Kadmiumsoolad annavad hapetes lahustumatu valkjaskollase Cd-ferritsüaniidi.

(Erinevus  $\text{CNS}'$ -ioonist.)

## B.

Ag-sade valge. Ba-sool vees lahustuv.

a. Ag-sade lahustumatu  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

5.  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$  — ferrotsüaan-ioon. Lahustuvad vees leelismetallide ja leelismuldmetallide soolad, raskesti lahustuv on aga  $\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

a)  $\text{FeCl}_3$  annab neutraalses või nõrgalt hapus lahuses sinise värvuse või sademe — Berliini sinise  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .

b)  $\text{FeSO}_4$  annab valkja, ruttu sinistuva sademe.

c)  $\text{CuSO}_4$  annab pruuni sademe —  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

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

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

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

Et seda hõlbustada, lisandatakse peenestatud asbesti, filtritakse ja pestakse. Sadet  $\text{NaOH}$ -lahusega käsitledes, läheb lahusesse ferrotsüaan-ioon naatriumsoolana. Seda lahust soolhappega hapustades ja  $\text{FeCl}_3$  lisandades, võime tõestada  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ -iooni olemasolu.

Toorium-ferritsüaniidi filtraadile lisandatakse  $\text{CdSO}_4$ -lahust: sadestub  $\text{Cd}$ -ferritsüaniid.

Lisandatakse peenestatud asbesti, loksutatakse hästi, filtritakse ja pestakse.  $\text{NaOH}$ -lahuse toimel võime leostada sademest  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ -iooni naatriumsoolana. Tõestamiseks hapustada nõrgalt  $\text{HCl}$ -lahusega ja lisandada  $\text{FeSO}_4$ : tekib Turnbulli sinine.

$\text{Cd}$ -ferritsüaniidi filtraadist võime  $\text{CNS}'$ -iooni tõestada harilikul viisil ( $\text{FeCl}_3$ -lahusega).

## Ferritsüaan-iooni tõestamine ferrotsüaan-iooni juuresolekul.

a) On mõlemad olemas, siis annavad nii  $\text{FeSO}_4$  kui  $\text{FeCl}_3$  sinise värvuse.

b) Ferritsüaan-ioon oksüdeerib valge  $\text{Mn(OH)}_2$  mustaks —  $\text{MnO(OH)}_2$ . Katse tehakse järgmiselt: Lahj.  $\text{MnSO}_4$ -le lisandatakse mõni tilk  $\text{NaOH}$ -lahust, loksutatakse saadud sade hästi segi, valatakse pool sellest teise katseklaasi ja lisandatakse analüüsitava lahust. On olemas ferritsüaan-ioon, siis muutub  $\text{Mn(OH)}_2$  selles katseklaasis kiiremalt mustaks  $\text{MnO(OH)}_2$ , kui esimeses katseklaasis.

## b. Ag-sade lahustuv $\text{NH}_4\text{OH}$ .

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

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

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

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

c) Kui tahket ainet sulatada söel jootetoru abil sooda ja potasiga, siis annab sulatis märjal hõbedal musta täpi —  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Seda reaktsiooni näitavad ka kõik teised väävel-ühendid.

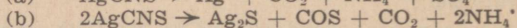
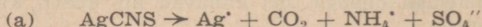
## Rodaan-iooni tõestamine CN- ja halogeen-ioonide juuresolekul.

HCN kõrvaldatakse lahusest, lastes  $\text{CO}_2$  sealt läbida. On see tehtud, lisandatakse  $\text{AgNO}_3$ -lahust külluses. Sadestuvad  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$  ja  $\text{AgCNS}$ . Sadet pestakse 2—3 korda veega (dekankeerides) ja käsitletakse  $\text{NH}_3$ -lahusega. Lahustumatuks jääb  $\text{AgJ}$ . Filtraadile lisandatakse värvuseta ammoniumsulfiidi ja loksutatakse tublisti: sadestub  $\text{Ag}_2\text{S}$ , kuna  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Br}'$  ja  $\text{CNS}'$  jäävad ammoniumsooladena lahusesse. Filtritakse. Filtraadile lisandatakse mõni tilk soodalahust ja aurutatakse peaaegu kuivaks. Nüüd hapustatakse  $\text{HCl}$  abil ja katsutakse tilga  $\text{FeCl}_3$ -lahusega, kas CNS' on olemas (veripunane värvus).

## Rodaan-iooni kõrvaldamine halogeen-ioonidest.

Lahusest sadestatakse kõik nimetatud ioonid  $\text{AgNO}_3$ -lahuse abil. Sadet käsitletakse kas (a) konts.  $\text{HNO}_3$  auruvannil ( $\frac{3}{4}$  t.)

või (b) soojendatakse seda konts.  $\text{HNO}_3$  ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seguga (1 : 1) kuni keemiseni.  $\text{AgCNS}$  laguneb seejuures täielikult:



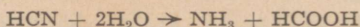
Reaktsioonisegu lahjendatakse veega ja filtritakse. Sadet ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$ ) käsitletakse  $\text{Zn}$  ja lahj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kusjuures eraldub metalliline  $\text{Ag}$ , ja sellega seotud olnud halogeenid lähevad vastavate ioonidena lahusesse. Keedetakse, et välja tõrjuda lahusest  $\text{H}_2\text{S}$  (mis tekkinud  $\text{Ag}$ -sulfiidist), ja tõestatakse üksikute halogeen-ioonide olemasolu lahuses.

## 7. $\text{CN}'$ — tsüaan-ioon.

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

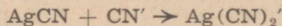
Tsüaanvesinikhape ja tema soolad on kangemaid mürke!

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

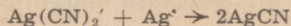


Alkaali-tsüaniidide lahused reageerivad hüdrolüüsi tagajärjel leeliselt.

$\text{AgCN}$  on lahustuv alkaali-tsüaniidide ülihulgas: tekib kompleksühend



$\text{AgNO}_3$  lisandamisega sadestub kogu tsüaan-ioon ka kompleksist



Seepärast: sadestamine toimugu  $\text{AgNO}_3$  külluse juures!

a) Lahj. happed ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) annavad  $\text{HCN}$  — mandlilõhnaga, väga mürgise gaasi.

b) Annab nõrgalt leelises keskkonnas  $\text{FeSO}_4$ -lahusega ferrotsüaan-iooni, mida võib tõestada  $\text{FeCl}_3$  abil. Katse tehakse järgmiselt: Analüüsitava lahuse tehakse leeliseks  $\text{NaOH}$  abil, lisandatakse paar tilka  $\text{FeSO}_4$ -lahust, soojendatakse ettevaatlikult (mitte keeta), filtritakse, hapustatakse  $\text{HCl}$  abil nõrgalt ja lisandatakse filtraadile 1—2 tilka  $\text{FeCl}_3$ -lahust. On olemas  $\text{CN}'$ -ioon, siis ilmub sinine värvus või ka sade — Berliini sinine.

c) Võetakse portselantiigli kaanele mõni tilk uuritavat lahust (võimalust mööda kontsentreeritud), lisandatakse sellele mõni tilk kollast ammooniumpolüsulfiidi, aurutatakse

ettevaatlikult (nõrgalt soojendades) kuivaks ja hapustatakse vähese hulga HCl.

Ühe tilga  $\text{FeCl}_3$ -lahuse toimeil ilmub veripunane värvus (rodaani-iooni tekkimise tagajärjel).

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

Uuritav lahus asetatakse väikesesse erlenmeyer-kolbi, lisandatakse 0,5—1 g  $\text{NaHCO}_3$ , suletakse kolb kummikorgiga, mida läbivad kaks klaastoru. Üks neist torudest on selleks, et lahusest läbi juhtida  $\text{CO}_2$ ; ta ulatub kolvi põhjani. Teine toru on gaaside ärajuhtimiseks; see lõpeb kohe korgi all.

Kolvisse juhitakse  $\text{CO}_2$ , mis enne aga läbib  $\text{NaHCO}_3$ -lahusega varustatud pesupudeli. Kolvist väljuv gaas juhitakse  $\text{AgNO}_3$ -lahusesse.

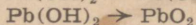
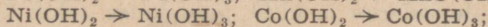
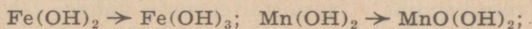
$\text{CO}_2$  toimeil laguneb alkaali-tsüaniid ja eraldub HCN; see annab  $\text{AgNO}_3$ -lahuses valge sademe —  $\text{AgCN}$ . Sadet pestakse (dekanteerides), lisandatakse pisut ammooniumpolüsulfiidi, soojendatakse, filtritakse, aurutatakse filtraat peaaegu kuivaks ja hapustatakse HCl abil. Tilga  $\text{FeCl}_3$ -lahuse toimeil tekib veripunane ferrirodaniid, mis tõestab CN-iooni olemasolu lahuses. (CN' muutus ammooniumpolüsulfiidi toimeil rodaani-iooniks.)

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

On CN'-ioon olemas, siis võib teda sadestada  $\text{NiSO}_4$ -lahusega, misjuures CN-ioon annab Ni-iooniga rohelist  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ . Filtraadist võib, nagu eelpool kirjeldatud, tõestada kloor-, broom- ja jood-iooni.

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

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



$\text{AgNO}_3$  toimeil tekib  $\text{AgCl}$ -sade. Reaktsioon kulgeb sealjuures järgmiselt:



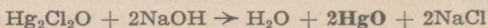
a) Lahj. happed ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) annavad vaba kloori (lõhn!).

b) Valastab indigolahuse juba külmalt, ilma hapustamata.

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

d) Annab KJ-lahusega (ka nõrgalt leelises keskkonnas) vaba joodi —  $\text{J}_2$ , mis  $\text{CS}_2$  või  $\text{CHCl}_3$  või  $\text{C}_6\text{H}_6$  loksutamisel värvib lillaks.

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



**9. Cl' — kloor-ioon.** Vees on lahustumatud:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{AuCl}$ , (peale nende  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{SbOCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{OCl}_2$ ). Raskesti lahustuvad  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{TlCl}$ .

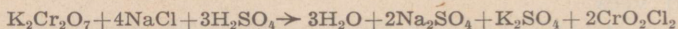
a) Konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  annab HCl — terava lõhnaga gaasi, mis  $\text{NH}_4\text{OH}$ -ga märjaks tehtud klaaspulga ümber moodustab valge pilve;  $\text{AgNO}_3$ -lahusega märjastatud klaaspulgal annab HCl valge sademe.

Seda reaktsiooni näitavad ka  $\text{Br}'$ ,  $\text{J}'$ , ehk küll suurem osa neist konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toimel laguneb vabaks broomiks ja joodiks.

b)  $\text{MnO}_2$  ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toimel annavad kloriidid vaba kloori  $\text{Cl}_2$ , mida võib tunda lõhnast või jooditärklispaberi (KJ-lahus + tärklis) sinistumise järgi.

Jooditärklispaberile toimivad samuti:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ .

c) Segatakse analüüsitavat ainet tahkes olekus K-bikromatiga, asetatakse katseklaasi, lisandatakse konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja soojendatakse (ettevaatlikult!). Kloor-iooni juuresolekul tekib kromüülkloriid, mis lendub



Hoides NaOH-lahusega märjastatud klaaspulka katseklaasi ülemises osas (võimalikult kõrgemal reageeruvast segust), tekib klaaspulgal kromüülkloriidi ja NaOH reageerimisel naatriumkromat. Hapustades seda vähese lahj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abil, eetrit peale valades ja  $\text{H}_2\text{O}_2$  lisandades, tekib ülikroomhappest tingitud sinine värvus.

( $\text{Br}'$ - ja  $\text{J}'$ -ioon ei anna seda reaktsiooni.)

**Broom- ja jood-iooni (ka  $\text{NO}_2'$ ) eraldamine kloor-ioonist.**

Neutraliseeritud lahusele lisandatakse samasugune ruumala lahj.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ja siis tilgaviisi  $\text{KMnO}_4$ -lahust kuni lilla värvuseni; keedetakse, lisandatakse uuesti  $\text{KMnO}_4$ , kuni 15—20-minutilise keetmise järel lilla värvus jääb püsima. Seejärel lisandatakse mõni tilk piiritust permanganat-iooni redutseerimiseks, filtritakse, ja filtraadis katsutakse kloor-iooni järele.

See viis võimaldab kõiki kolme — J', Br', Cl' — üksikult ära tunda. FeCl<sub>3</sub>-lahuse abil võib eraldi tõestada J-iooni. On see olemas, siis hapustatakse, nagu eelpool kirjeldatud, äädik-  
happega ja lisandatakse KMnO<sub>4</sub>-lahust lilla värvuseni (reakt-  
sioon KMnO<sub>4</sub> ja jodiidide vahel toimub ka külmalt). Jäi lilla  
värvus püsima, siis keedetakse, kuni kõik jood on lendunud, ja  
tehakse reaktsioon KNO<sub>2</sub> abil jood-iooni peale. On seda veel  
olemas, lisandatakse veel mõni tilk KMnO<sub>4</sub> ja keedetakse uuesti;  
annab aga KNO<sub>2</sub> eitava resultaadi, siis tuleb teha Cl<sub>2</sub>-veega  
reaktsioon broomi peale; on see olemas, siis lisandatakse KMnO<sub>4</sub>-  
lahust ja keedetakse, kuni pärast 20-minutilist keetmist lilla  
värvus jääb püsima. Siis redutseeritakse KMnO<sub>4</sub>, filtritakse ja  
tehakse reaktsioon kloor-iooni peale.

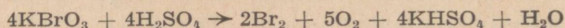
### C.

Ag-sade valge.  $\text{BaCl}_2$  annab salpeeterhappes lahustuva sademe.

10.  $\text{BrO}_3'$  — bromat-ioon. Raskesti lahustuvad Ag-, Hg-, Tl-soolad. Ka Ba- ja Pb-soola lahustuvus vees on võrdlemisi väike.

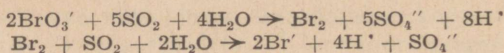
a) Kuumutamisel annavad bromatid hapnikku ja muutuvad bromiidideks.

b) Konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toimel laguneb, andes  $\text{Br}_2$  ja  $\text{O}_2$ .



c)  $\text{BaCl}_2$  annab kergesti üliküllastatud  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ -lahuse, milles sade ilmub klaaspulgaga hõõrumisel.

d) Redutseerijad, nagu  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ , Devarda-sulam, redutseerivad  $\text{BrO}_3'$  üle  $\text{Br}_2$  broom-iooniks.

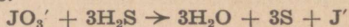


11.  $\text{JO}_3'$  — jodat-ioon. Vees lahustuvad vaid alkaalisoolad.

a) Jodatid lagunevad kuumutamisel, andes kas jodiidi ja hapniku või joodi, hapniku ja vastava metalli oksüüdi.

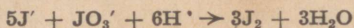
b) Pliiatsetat annab valge sademe —  $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ , mis raskesti lahustuv salpeeterhappes.

c)  $\text{H}_2\text{S}$  toimel redutseerub  $\text{JO}_3'$  joodiks, mis edasi muutub jood-iooniks.



Analoogselt toimib ka  $\text{SO}_2$ .

d) KJ annab  $\text{H}_2\text{SO}_4$  juuresolekul vaba joodi.



e) Küllastatud oblikhappe-lahuse toimel eraldub keetmisel jood.

## II.

Ka  $\text{AgNO}_3$  annab sademe, mis lahustub lahj.  $\text{HNO}_3$  toimel.

A.  $\text{AgNO}_3$  annab värvilise sademe.

B.  $\text{AgNO}_3$  annab valge sademe.

Rühma kuuluvad:

- |    |   |  |
|----|---|--|
| A. | 1. $\text{CrO}_4''$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ | 9. $\text{C}_2\text{O}_4''$            |
|    | 2. $\text{PO}_4'''$                             | 10. $\text{P}_2\text{O}_7''''$         |
|    | 3. $\text{AsO}_4'''$                            | 11. $\text{PO}_3'$                     |
|    | 4. $\text{AsO}_3'''$                            | 12. $\text{BO}_2'$                     |
|    | 5. $\text{SiO}_3''$                             | 13. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$ |
|    | 6. $\text{CO}_3''$                              | 14. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7''$ |
| B. | 7. $\text{SO}_3''$                              | 15. $\text{CNO}'$                      |
|    | 8. $\text{S}_2\text{O}_3''$                     | ( $\text{NO}_2'$ , $\text{HCOO}'$ )    |

### A.

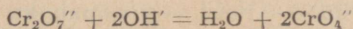
Ag-sade värviline.

a.  $\text{BaCl}_2$  annab sademe, mis lahustub lahj.  $\text{HCl}$ , kuid ei lahustu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  toimel.

1.  $\text{CrO}_4''$  — kromat-ioon ja  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$  — bikromat-ioon.  
 $\text{BaCrO}_4$  — kollane,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  — punakaspruun.

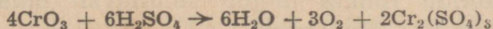
Vees lahustuvad leelismetallide, Mg, Ca, Sr, Zn, Mn,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ja Cu soolad; teised lahustuvad raskesti või on koguni lahustumatud.

Lahustuvad kromatid moodustavad kollase lahuse, bikromatid — kollakaspunase; bikromat-ioon muutub  $\text{NaOH}$  lisandamisel kollaseks kromat-iooniks:



a) Lahj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toimel muutuvad kromatite kollased lahused punakaskollaseks.

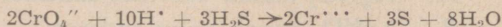
b) Konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toimel eraldub sageli punane, krist.  $\text{CrO}_5$ ; kuumutamisel muutub lahus rohelisteks:



c)  $\text{H}_2\text{O}_2$  annab väävelhappelises lahuses sinise ülikroomhappe. Eetrit või amüülalkoholi lisandades ja loksutades, värvub see siniseks.

d)  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ -lahus annab kollase sademe —  $\text{PbCrO}_4$ .

e)  $\text{H}_2\text{S}$  (ka alkohol,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$  jt.) redutseerivad kromat- või bikromat-iooni kroom-iooniks ( $\text{Cr}^{+++}$ )



f) Merkuuronitrat —  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  — annab külmalt pruuni sademe —  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  —, mis soojendamisel muutub tulipunaseks.

b.  $\text{BaCl}_2$  annab sademe, mis lahustub  $\text{CH}_3\text{COOH}$  toimel.

2.  $\text{PO}_4^{'''}$  — fosfat-ioon.  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  — kollane. — Lahustuvad vees ainult leelismetallide soolad, Li-sool raskesti.

a) Lahus hapustatakse  $\text{HNO}_3$  abil ja lisandatakse seda lahust  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ -lahusele, mida peab olema külluses; keedetakse. Fosfat-ioon annab kollase sademe —  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  aq.

Sade lahustub kergesti leeliste toimel.

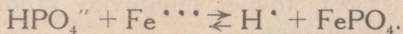
Eriti tundlik on see reaktsioon strühniinsoolade juuresolekul. Lisandades uuritavale lahusele strühniinsulfatit, tekib ka väga lahjendatud lahustes ammoonium-molübdadi toimel valge häös, mis aeglaselt sadestub. Sel viisil on antud reaktsioon sobiv fosforhappe määramiseks joogivees.

Seda reaktsiooni segavad:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{''''}$  (annab punakaspruuni sademe),  $\text{J}'$  (annab vaba joodi),  $\text{Br}'$  (annab vaba broomi) ja osalt ka  $\text{Cl}'$  (annab vaba kloori). Need sadestatakse enne  $\text{HNO}_3$  abil hapustatud lahust hõbenitratiga.

Kui leidub  $\text{AsO}_4^{'''}$  (mis annab Mo-lahusega analoogse sademe), siis tuleb see enne  $\text{H}_2\text{S}$  abil sadestada. Ka b) katse puhul tuleb As kõrvaldada.

b)  $\text{MgCl}_2$  (või  $\text{MgSO}_4$ ) annab  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ja  $\text{NH}_4\text{OH}$  juuresolekul valge kristallilise sademe —  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ .

c) Ferrikloriid —  $\text{FeCl}_3$  — annab ka äädikhappelises lahuses kollakasvalge sademe ( $\text{FePO}_4$ )



Sade lahustub mineraalhapetes. Täielikult toimub sadestumine vähesel  $\text{CH}_3\text{COONa}$  lisandamisel.

Ferrikloriidi rohkus mõjub lahustavalt oma happesuse tõttu (hüdrolüüsi tagajärjel).

d) Tsinksulfat —  $\text{ZnSO}_4$  — sadestab valge Zn-fosfati, mis lahustub kergesti äädikhappe toimel.

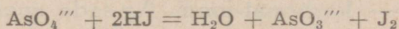
Pürofosfatite vastandina ei teki seejuures keetmisel sadet.

3.  $\text{AsO}_4'''$  — arsenat-ioon.  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  — pruun. — Lahustuvad vees ainult leelismetallide soolad.

a) ja b) — nagu fosfat-iooni juures.

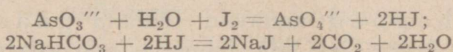
c)  $\text{H}_2\text{S}$  sadestab tublisti  $\text{HCl}$  abil hapustatud lahust — kollast  $\text{As}_2\text{S}_5$ , lahustuvat ammooniumkarbonadis.

d) Hapustatud  $\text{HCl}$  abil annab lahus  $\text{KJ}$ -lahusega vaba joodi, mis  $\text{CS}_2$  või  $\text{C}_6\text{H}_6$  või  $\text{CHCl}_3$  loksutamisel lillaks värvib.



4.  $\text{AsO}_3'''$  — arsenit-ioon.  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  — kollane (sade-  
neb raskesti; mõni tilk  $\text{NaOH}$ -lahust kergendab seda). — Lahustuvad vees ainult leelismetallide soolad.

a)  $\text{NaHCO}_3$  juuresolekul valastub joodilahus:



b)  $\text{H}_2\text{S}$  sadestab  $\text{HCl}$  abil hapustatud lahusest kollase  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

5.  $\text{SiO}_3''$  — silikat-ioon.  $\text{Ag}_2\text{SiO}_3$  — kollakasvalge; laguneb soojendamisel:  $\text{Ag}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{O}$  (must) +  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . — Lahustuvad vees ainult leelismetallide soolad.

a) Happed ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) sadestavad lahustuvatest silikatidest vaba ränihappe (mõnikord keetmisel); samuti ka  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -lahus. Sade on sültjas.

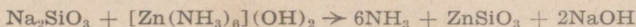
b) Ränihappe-skelett. Kuumutatakse  $\text{Pt}$ -traadil  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ -soola; sel teel saadud kuuma helmega võetakse analüüsitava aine pulbrit (soovitav on ainet enne kuumutada) ja kuumutatakse. On ränihape olemas, ilmub helmes sulamatu pära — skelett.

Harilikult leitakse ränihape juba kationide I rühmas, soolhappega sadestamisel, samuti ka eelkatsete juures.

c) Tsinkoksoüd-ammoniaak —

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$  — annab valge sademe, mis koosneb  $\text{ZnSiO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ja ränihapest.

Tsinkmetasilikat tekib vastavalt reaktsioonivõrrandile:



Reaktiivi —  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$  — võib valmistada mõnest lahustavast  $\text{Zn}$ -soolast ( $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ), sadestades  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  kas  $\text{NaOH}$  või  $\text{NH}_4\text{OH}$  toimel, ja lahustades pestud sadet ammooniumhüdrosüüdi toimel.



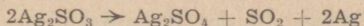
## B.

### Ag-sade valge.

a.  $\text{BaCl}_2$  annab sademe, mis lahustub lahj.  $\text{HCl}$ , kuid ei lahustu  $\text{CH}_3\text{COOH}$  toimel.

7.  $\text{SO}_3^{''}$  — sulfit-ioon. Vees lahustuvad kõik leelismetallide soolad ja leelismuldmetallide happelised soolad.

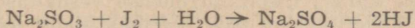
$\text{Ag}_2\text{SO}_3$  laguneb soojendamisel ja annab metallilise hõbeda (hallmust)



$\text{BaSO}_3$  lahustamisel salpeeterhappes tuleb silmas pidada, et soojendamisel võib seejuures tekkida lahustumatu  $\text{BaSO}_4$ . See sulfit-iooni oksüdatsioon toimub kiirelt kloori või broomi toimel.

a) Lahj. happed ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) annavad teravalõhnalise gaasi —  $\text{SO}_2$  (põleva väevli lõhn!), mis  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -lahusega määrastatud paberi muudab hallikasmustaks ( $\text{Hg}$ ) või valastab  $\text{KMnO}_4$ -lahuse tilga klaaspulgal.

b) Joodilahus muutub värvituks, misjuures neutraalne reaktsioon läheb hapuks:



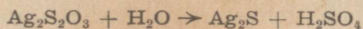
Lisandada tuleb alkoholilist joodilahust niipalju, kui palju suudab valastada uuritav lahus. Selle järel katsuda sinise lakmuspaberiga.

8.  $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$  — tiosulfat-ioon. Pea kõik soolad on vees lahustuvad. Ba-, Ag-, Pb-soolad lahustuvad raskesti.

$\text{BaS}_2\text{O}_3$  moodustab kergesti üliküllastatud lahuseid. Klaaspulgaga hõõrumine kiirendab sademe ilmumist. Sade lahustub võrdlemisi kergesti kuumas vees.

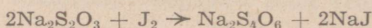
$\text{AgNO}_3$  toimel sadestades, peetagu meeles, et  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  lahustub  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  külluses, moodustades kompleksühendi  $\text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$  ja  $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ .

Soojendamisel laguneb  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (ka kompleksühendid) ja sade muutub mustaks ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ).

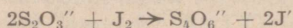


a) Lahj. happed ( $H_2SO_4$  või  $HCl$ ) annavad teravalõhnalise gaasi —  $SO_2$  ja kollakasvalge sademe — väevli, mis filtrimisel läheb kergesti läbi filtri ja loksutamisel  $CS_2$  või  $C_6H_6$  (bensoolis) lahustub.

b) Joodilahus muutub värvusetuks, misjuures ei muutu lahuse reaktsioon (neutraalne või nõrgalt leeline).



või



c) Tsüaankaaliumi —  $KCN$  — toimel tekib keetmisel rodaniid



Rodaan-iooni tõestamiseks hapustatakse lahus ( $H_2SO_4$  või  $HCl$ ) ja tõrjutakse keetmisega  $HCN$  välja. On rodgaan-ioon tekkinud, siis omandab lahus veripunase värvuse, kui sellele lisandada tilk lahj.  $FeCl_3$ -lahust. (Sulfit-ioon seda reaktsiooni ei anna.)

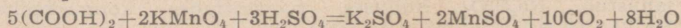
#### Sulfit-iooni lahutamine tiosulfaat-ioonist.

1. Neutraalsele lahusele lisandatakse  $Sr(NO_3)_2$  või  $SrCl_2$ -lahust kuni täielise sadestumiseni: sadestub  $SrSO_3$ . On  $S_2O_3''$  olemas, siis annab filtraat lahj.  $HCl$  toimel (soojendada!)  $SO_2$  (lõhn!) ja kollakasvalge väevli sademe. —  $SrSO_3$  lahustub lahj.  $HCl$ , tekitades  $SO_2$ . (Autenrieth ja Windaus.)

2. Nõrgalt leelisele lahusele lisandatakse tilk fenoolftaleiini-lahust ja juhitakse  $CO_2$  läbi, kuni kaob lahuse roosa värvus. Nüüd võetakse 2—3  $cm^3$  lahust ja lisandatakse sellele 2—3 tilka fuksiin-malahhiitroheline lahust (3 osa fuksiini 0,025% vesilahust + 1 osa 0,025% malahhiitroheline vesilahust). Kaob reaktiivi värvus kohe, siis on  $SO_3''$  olemas; selleiooni puudumisel jääb värvus püsima. — Tiosulfaat-iooni olemasolu võime kindlaks teha, lahust lahj.  $HCl$  keetes: on  $S_2O_3''$  olemas, siis ilmub kollakasvalge väevli sade. (Votoček.)

9.  $(COO)_2''$  — oksalat-ioon (oblikhappe-ioon). Lahustuvad vees ainult leelismetallide soolad. Ba-oksalat lahustub suure hulga äädikhappega keetes.

a) Väevelhappega hapustatud lahusele lisandatakse  $KMnO_4$ -lahust; viimane kaotab oma värvuse, eraldades  $CO_2$ .



b) Neutr. lahus annab  $CaSO_4$ -lahusega (sama suur r-ala) või  $CaCl_2$ -lahusega soojendamisel valge sademe — kaltsiumoksaladi, lahustumatu äädikhappes.

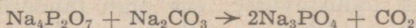
## Oksalat-iooni tõestamine sulfit- ja tiosulfat-iooni juuresolekul.

Neutraalsele lahusele lisandatakse tilgaviisi joodilahust; sulfit-ioon oksüdeerub sulfat-iooniks.  $(\text{SO}_4)''$ . Et aga sel puhul tekib vaba hape, siis neutraliseeritakse see  $\text{NH}_4\text{OH}$  abil ja lisandatakse selle järel lahusele vastav r-ala  $\text{CaSO}_4$ -lahust: kui ilmub sade, mis soojendamisel  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ei lahustu, siis on oksalat-ioon olemas.

F-iooni juuresolekul, mis  $\text{CaSO}_4$ -lahusega ka võib anda sademe, lahustatakse saadud sade väheses  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja katsutakse  $\text{KMnO}_4$ -lahusega; see valastub oksalat-ioonist, eraldades  $\text{CO}_2$ .

**10.  $\text{P}_2\text{O}_7''''$  — pürofosfat-ioon.** Leelismetallide soolad lahustuvad vees, teised aga väga vähesel määral, eriti neljavalentsete kationide soolad. Paljud neist lahustuvad alkaali-pürofosfati külluses.

Pürofosfateid soodaga sulatades muutuvad need ortofosfatiteks:



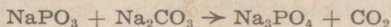
a) **Magneesiumkloriid —  $\text{MgCl}_2$  —** annab valge sademe, mis lahustub äädikhappes. Äädikhappelist lahust pikemat aega soojendades sadestub magneesiumpürofosfat, mis ei lahustu enam äädikhappes, küll aga naatriumpürofosfati lisandamisel.

Analoogselt magneesiumkloriidile suhtub pürofosfatitesse ka  $\text{ZnSO}_4$ .

b) **Ammoonium-molübdat** ei anna külmalt sadet, kuid lahust soojendades tekib pürofosfat-ioonist fosfat-ioon, mis reaktiivi toimetel sadestub kollase ammooniumfosformolübdadina.

**11.  $\text{PO}_3'$  — metafosfat-ioon.** Leelismetallide soolad lahustuvad vees, samuti ka Mg-metafosfat. Kõik teised metafosforhappe soolad lahustuvad vees väga vähesel määral või on selles praktiliselt lahustumatud, kuid lahustuvad nii metafosforhappe kui ka leelismetallide metafosfatite lisandamisel.

Soodaga sulatamisel muutuvad metafosfatid ortofosfatiteks



a) **Albumiin** koaguleerub vaba metafosforhappe või äädikhappes hapustatud metafosfati toimetel.

Püro- ega ortofosforhappe seda ei tee.

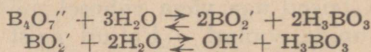
b) **Magneesiumkloriid —  $\text{MgCl}_2$  —** ei anna ka  $\text{NH}_4\text{OH}$  ja  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lisandamisel mingit sadet ei külmalt ega soojalt.

Samuti ei reageeri ammoonium-molübdat.

c) Vasksulfaat —  $\text{CuSO}_4$  — sadestab rohekasvalge vaskmetafosfati, mis lahustub kergesti äädikhappes. Soojendamisel muutub sade äädikhappes raskesti lahustuvaks.

b.  $\text{BaCl}_2$  annab sademe, mis lahustub  $\text{CH}_3\text{COOH}$  toimel.

12.  $\text{BO}_2'$  — metaborat-ioon. Boorhape ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) soolad vastavad kas meta- või püroboorhappele (tetraboorhape). Kuid ka viimane hape annab vesilahuses metaboratioone. Üldiselt tuleb boorhappe soolade vesilahuste puhul arvestada järgmisi tasakaale:



Sadestamisreaktsioonide puhul tekivad peamiselt metaboratiidid.

Mis puutub lahustuvusse, siis olgu tähendatud, et vees lahustuvad hästi vaid leelismetallide soolad; teised soolad lahustuvad raskesti, küll aga kergelt lahj. hapete toimel ja ka kloorammooniumi lisandamisel.

$\text{AgBO}_2$  laguneb soojendamisel hüdrolüüsi tõttu, misjuures tekib pruun  $\text{Ag}_2\text{O}$ .



$\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ -le mõjub  $\text{BaCl}_2$  küllus lahustavalt; vähese leelise hulga juuresolekul sadestub aga  $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$  uuesti. Lahustava toimega on ka  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

a) Segatakse tahke aine konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , lisandatakse mõni  $\text{cm}^3$  metüülalkoholi (või etüülalkoholi), segatakse veel kord ja süüdatakse põlema: boorhappe metüülist (või vastavalt etüülist) värvub leek roheliseks.

b) Kurkuma-paber värvub punakaspruuniks, kui seda kasta soolhappesega nõrgalt hapustatud lahusesse, mis boorhapet sisaldab, ja selle järel kuivatada. Lahj.  $\text{NaOH}$ -lahusega märjastatult muutub paberi värvus hallikassiniseks kuni sinikasmustaks.

Molübdeen-, tantal-, tsirkoonhape reageerivad analoogselt.

13.  $(\text{CHOH} \cdot \text{COO})_2''$  — tartrat-ioon (viinhappe-ioon).

Vees lahustuvad leelismetallide neutraalsed tartratid ja Na-bitartrat; väga vähe lahustuvad K- ja  $\text{NH}_4$ -bitartratid. Teised tartratid on praktiliselt lahustumatud, kuid nad lahustuvad neutraalsete leelismetallide tartratite külluses, andes kompleksühendeid.

Ag-sade läheb soojendamisel mustaks. — Kui Ag-sadet  $\text{NH}_4\text{OH}$  lahustada ja saadud lahust ettevaatlikult soojendada soojas vees (60—70°), ilmub katseklaasil hõbepeegel.

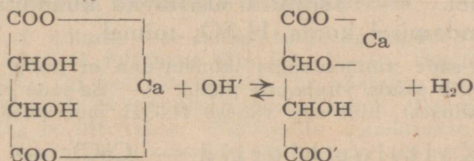
Kuumutamisel süsistuvad tahked tartridid (põleva suhkru lõhn); samuti suhtuvad nad konts. väävelhappesse.

a) Neutraliseeritud ( $\text{NaOH}$  või  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) lahusele lisandatakse  $\text{KCl}$ , hapustatakse  $\text{CH}_3\text{COOH}$  abil, valge sade — kaaliumbitartrat (hõõrumine klaaspulgaga kiirendab sadestumist).

(Boorhape takistab sadestumist.)

b) Kaltsiumkloriid —  $\text{CaCl}_2$  —, kui seda lisandada küllaldaselt, annab valge räitsalise sademe, mis pea kristalliliseks muutub. Mittekontsentreeritud lahustest tekib sade aeglaselt (hõõruda klaaspulgaga).

Sade lahustub äädikhappes (erinevus oblikhappest) ja ka karbonadivabas 20%  $\text{NaOH}$ .



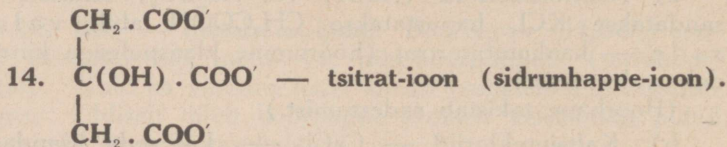
Saadud lahust keetes eraldub mahukas ja sültjas sade (Ca-tartrat), mis jahtumisel uuesti lahustub.

Ammooniumsoolad mõjuvad takistavalt: pikema seismise järel tekib kristalliline sade siiski. (Erinevus sidrunhappest.)

c) Lahusele lisandatakse samasugune ruumala  $\text{NaOH}$ -lahust ja mõni tilk  $\text{CuSO}_4$ -lahust, loksutatakse umbes 5—10 minutit, filtritakse. Harilikult on esimene filtraat segane; see valatakse filtrile tagasi. Selgele filtraadile lisandatakse natuke konts.  $\text{NH}_4\text{OH}$ : sinine värvus (kompleksse vask-tartrat-iooni esinemise puhul) tõestab tartrat-iooni.

$\text{NH}_4$ -soolad,  $\text{AsO}_3'''$  ja mõned orgaanilised ühendid, mis oma ehituselt seisavad viinhappe lähedal, annavad sama reaktsiooni.  $\text{NH}_4$ -soolad kõrvaldatakse  $\text{NaOH}$  abil keetes; As sadestatakse  $\text{H}_2\text{S}$  abil.

c.  $\text{BaCl}_2$  sadet ei anna.



Leelismetallide tsitratid lahustuvad vees. Teised on raskesti või praktiliselt lahustumatud, kuid lahustuvad alkaalitsitratite toimel, tekitades kompleksühendeid, millest rasked metallid ei sadestu leeliste ega lahustuvate karbonatide toimel. — Tsitratid süsistuvad kuumutamisel; samuti ka soojendamisel konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toimel.

Ag-sade ammoniaagis lahustatuna ei anna „peeglit”, nagu seda võib saada viinhappe puhul. — Ba-sade ei ilmu neutraalsest lahusest, küll aga vähese  $\text{NaOH}$  juuresolekul.

a) Kaltsiumkloriid —  $\text{CaCl}_2$  — annab vähese  $\text{NaOH}$  juuresolekul räitsalise sademe (tersiaarne Ca-tsitrat), mis lahustumatu kaaliumhüdrosüüdi-lahuses, küll aga kergesti lahustuv kloorammooniumi-lahuses. Kui keeta  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sisaldavat lahust, siis eraldub Ca-tsitrat kristallilise sademena, mis enam kloorammooniumi toimel ei lahustu.

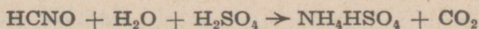
b) Kaltsiumhüdrosüüd —  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — küluses võetuna ei anna külmalt mingit sadet. Keetmisel tekib aga valge räitsaline sade, mis jahtumisel lahustub.

c) Lahusele lisandatakse veidi lahj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  või  $\text{HNO}_3$ , 2—3 tilka 0,5%  $\text{KMnO}_4$ -lahust, soojendatakse lühikest aega 30—40° juures: tekib lahuses atsetoondikarboonhape. Et kõrvaldada liigne permanganat, lisandatakse 1—2 tilka ammooniumoksaladi-lahust ja ligikaudu 1  $\text{cm}^3$  10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , misjuures lahus muutub selgeks. Oli uuritavas lahuses sidrunhappe sool, siis tekib mõne tilga broomvee lisandamisel valge kristalliline pentabroomatsetooni sade. (L. S t a h r e.)

Oluline on selle reaktsiooni juures see, et  $\text{KMnO}_4$  lisandamise järel mitte ei keedeta, sest siis muutub atsetoondikarboonhape atsetooniks, mis ettenähtud reaktsiooni tingimustel ei bromeeru pentabroomatsetooniks.

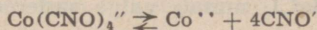
15. CNO' — tsüanat-ioon. Alkaali- ja alkaalimuldmetallide tsüanadid on vees lahustuvad. Lahustumatud on Ag-, Hg<sub>2</sub><sup>••</sup>-, Pb- ja Cu-soolad. Salpeeterhappes lahustuvad nad kõik, eraldades CO<sub>2</sub>.

a) Lahj. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> toimel eraldub CO<sub>2</sub> ja lahusesse tekib ammooniumsulfat.



Samuti reageerib ka konts. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

b) Koobalt-atsetadi lisandamisel tekib sinine värvus [Co(CNO)<sub>4</sub>'']. Suure veehulga toimel kaob värvus



Alkoholi lisandamine soodustab reaktsiooni.

#### Tsüanadi tõestamine tsüaankaaliumis.

30—50 cm<sup>3</sup> külmas vees lahustatakse ligikaudu 3—5 g KCN ja saadud lahusest juhitakse läbi CO<sub>2</sub> (1—1½ tundi), et välja tõrjuda HCN. On see saavutatud, siis võetakse 1 cm<sup>3</sup> lahust, lisandatakse sellele 25 cm<sup>3</sup> absoluutset alkoholi, et sadestada tekkinud K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ja filtritakse. Filtraadile lisandatakse mõni tilk äädikhapet ja siis tilk alkoholilist koobaltatsetadi-lahust. KCNO juuresolekul ilmub sinine värvus. Rodaan-ioon annab analoogse reaktsiooni.

### III.

**AgNO<sub>3</sub> ei anna sadet.**

**BaCl<sub>2</sub> annab valge sademe.**

Rühma kuuluvad:

1. SO<sub>4</sub>''      2. SiF<sub>6</sub>''      3. F'

#### A.

1. SO<sub>4</sub>'' — **sulfat-ioon**. Lahustumatud on: Ca-, Sr-, Ba-, Pb-, Hg<sup>1-</sup>- ja mõned aluselised sulfatid (Hg, Bi, Cr, Sb). Võrdlemisi väikese lahustuvusega on ka Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; sellepärast võib konts. lahuste puhul ilmuda sade AgNO<sub>3</sub> lisandamisel.

a) BaSO<sub>4</sub> ei lahustu hapetes (HCl, HNO<sub>3</sub>).

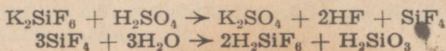
b) Plii-atsetat annab valge sademe PbSO<sub>4</sub>, mis lahustub konts. KOH, konts. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>-tartratis ja Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

c) Tahke aine annab sooda või potasiga sulatamisel (söel, jootetoruga) Na<sub>2</sub>S, mis märjal hõbedal annab musta (või pruunikasmusta) täpi — Ag<sub>2</sub>S (heparreaktsioon).

Hepar-reaktsiooni annavad kõik väävlit sisaldavad ained. Kui peale sulfat-iooni on veel teisi väävelühendeid, siis tehakse see reaktsioon Ba-sademega. (Sadet soolhappe ja dest. veega pesta.)

2. SiF<sub>6</sub>'' — **fluorsilikat-ioon**. Soolad — enamalt jaolt vees lahustuvad. Raskesti lahustuvad K-, Rb- ja Ba-sool.

a) Konts. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> annab (tahke ainega) teravalõhnalise gaasi (HF ja SiF<sub>4</sub>), mis veega märjastatud klaaspulgal annab valge amorfse sademe.



b)  $\text{BaSiF}_6$  on lahustumatu hapetes, nagu  $\text{BaSO}_4$ , kuid annab konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ga HF ja  $\text{SiF}_4$ .

c) Kaaliumsoolad ( $\text{KCl}$ ) annavad valge sademe —  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (sültjas). Sade lahustub  $\text{NH}_4\text{Cl}$  toimel.

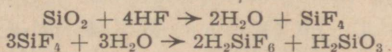
d) Alkaalihüdroksüüd, ka alkaalikarboon, sadestab lahustuvatest fluorsilikatidest sültja ränihappesademe juba külmalt.

Ammooniaak toimib samuti soojendamisel.

## B.

3. F — fluorioon. Lahustuvad vees leelismetallide, hõbeda-, elavhõbeda-, alumiiniumi- ja tina-(Sn-)soolad.

a) Konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  annab (tahke ainega) teravalõhnalise gaasi — HF, mis märja klaaspulgaga reageerib ja sellel annab valge sültja sademe.



Katset on parem korraldada järgmiselt: Noaotsatäis uuritavat ainet segatakse peene liiva (kvartslüiva) 6-kordse osaga. Segu asetatakse plii-kausikesse või -tiiglisse, kuhu lisandatakse konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kuni saadakse poolvedel mass. Nüüd kaetakse plii-nõu uuriklaasiga, mille alumisel poolel ripub veetilk, ja jäetakse seisma. Siis soojendatakse veidi ( $60^\circ\text{C}$ ). Fluori juuresolekul läheb uuriklaasil rippuv veetilk sogaseks sültja ränihappesademe tekkimise tagajärjel.

b)  $\text{BaF}_2$  on lahustuv suures hulgas mineraalhappes. — Õige lahjadest lahustest ei sadestu  $\text{BaF}_2$ .

c)  $\text{CaCl}_2$ -lahus annab hapetes raskesti lahustuva sademe —  $\text{CaF}_2$ .  $\text{FeCl}_3$  ja  $\text{AlCl}_3$  toimel lahustub värskesti sadestatud  $\text{CaF}_2$  võrdlemisi kergesti kompleksühendi tekkimise tagajärjel.

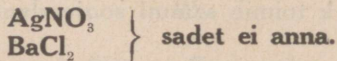
Seejuures tekivad ionid:  $\text{FeF}_6'''$ ,  $\text{AlF}_6'''$ .

d) Küllastatud plii-kloriidi lahus annab alkaali-fluoriididega neutraalses keskkonnas krist. sademe  $\text{PbFCl}$ , mis lahustub sool- ja äädikhappes.

### Fluorsilikat-iooni tõestamine fluor-iooni juuresolekul.

Lahusele lisandatakse  $\text{BaCl}_2$ ; saadud sadet keedetakse soolhappesga (et lõhkuda fluorbaariumi), pestakse dest. veega ja toimitakse siis konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nagu 3 a) on tähendatud.

#### IV.



A. Hapustatud ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ - või  $\text{HCl}$ -) lahus ei valasta indigolahust.

B. Hapustatud ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ - või  $\text{HCl}$ -) lahus valastab indigolahuse.

Rühma kuuluvad:

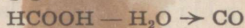
- |                             |                       |
|-----------------------------|-----------------------|
| A. 1. $\text{HCOO}'$        | B. 4. $\text{MnO}_4'$ |
| 2. $\text{CH}_3\text{COO}'$ | 5. $\text{ClO}_3'$    |
| 3. $\text{ClO}_4'$          | 6. $\text{NO}_2'$     |
|                             | 7. $\text{NO}_3'$     |

A. Hapustatud ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ - või  $\text{HCl}$ -) lahus ei valasta indigolahust.

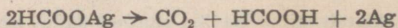
1.  $\text{HCOO}'$  — formiat-ioon. Vaba sipelghape on värvusetu, terava lõhnaga, sööbiva toimega vedelik. Ta keeb  $110^\circ\text{C}$  ja hangub  $8,3^\circ\text{C}$ . Pea kõik formiadid lahustuvad vees. Võrdlemisi vähese lahustuvusega on  $\text{Hg}^{\text{I}}$ -,  $\text{Ag}$ - ja ka  $\text{Pb}$ -sool.

a) Lahj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vabastab formiatidest vaba sipelghappe, mis omab terava lõhna.

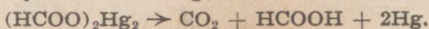
b) Konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lagundab kõik formiadid, andes  $\text{CO}$ , mis põleb sinaka leegiga



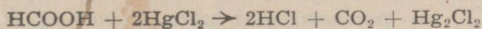
c) Hõbenitrat —  $\text{AgNO}_3$  — annab konts. lahustest valge krist. sademe, mis soojendamisel läheb mustaks ( $\text{Ag}$ ).



d) Merkuuronitrat —  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  — annab valge sademe, mis soojendamisel laguneb, eraldades  $\text{Hg}$  (must).



e) Merkuurikloriid —  $\text{HgCl}_2$  — annab hästilahj. lahustest valge sademe — kalomeli.

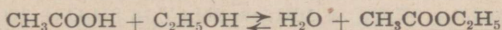


Alkaali-kloriidide juuresolek mõjub takistavalt sellesse reaktsioonisse.

2.  $\text{CH}_3\text{COO}'$  — atsetat-ioon. Kõik atsetadid on lahustuvad vees, Ag- ja Hg<sup>\*</sup>-soolad — raskesti.

a) Lahj. ja konts. anorg. happed annavad soojendamisel vaba  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , mis on tunda lõhnast.

b) Segatult konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (etüül-alkoholiga) annab soojendamisel äädikhapuetüüli, mis on puuvilja lõhnaga.

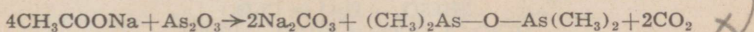


c) Hõbenitrat —  $\text{AgNO}_3$  — annab konts. atsetadilahustest valge kristallilise sademe. Lahj. lahustest sadet ei ilmu.

d)  $\text{FeCl}_3$ -lahus annab atsetat-iooniga punakaspruuni värvusega ühendi, mille värvus on tingitud heksa-atseotriferri-katioonist  $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]'$ . Soojendamisel sadestub aluseline raudatsetat —  $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Seda reaktsiooni segavad:  $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ ,  $\text{CNS}'$ ,  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$

e)  $\text{As}_2\text{O}_3$  annab tahke atsetadiga kuumutamisel äärmiselt vastiku lõhnaga kakodüüloksüüdi —  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$ .



Sarnase reaktsiooni annavad ka mõned teised orgaanilised happed, nagu või- ja palderjanhape.

3.  $\text{ClO}_4'$  — perklorat-ioon. Kõik perkloratid lahustuvad vees, K-sool raskesti.

a) K-soolad annavad — kui lahus mitte liialt pole lahjendatud — valge kristallilise sademe —  $\text{KClO}_4$ .

b) Taandub keetmisel  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -ga ( $\text{FeSO}_4 + \text{NaOH}$ ) kloriidiks; reaktsioon ei tohi leeline olla (neutr.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (klorat-ioon ei taandu sel viisil).

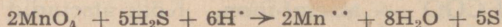
c) Söel kuumutades pahvuvad perkloratid. — Sulatamisel eraldavad nad  $\text{O}_2$ , tekitades kloriidi.

*362.*  
x) Riesenfeldt: frants. num. vorstent!

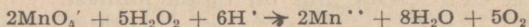
## B. Hapustatud ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ - või $\text{HCl}$ -) lahus valastab indigo- lahuse (soojendamisel).

4.  $\text{MnO}_4'$  — permanganat-ioon. Vees on kõik soolad lahustuvad. Lahuse värvus on lilla.

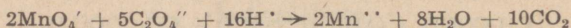
a)  $\text{H}_2\text{S}$  redutseerib permanganat-iooni kahevalentseks Mn-iooniks, mis katioonina sadestub III rühmas.



b)  $\text{H}_2\text{O}_2$  valastab väävelhappega hapustatud permanganadilahuse, misjuures eraldub hapnik.



c) Oblikhape —  $(\text{COOH})_2$  — annab väävelhappega hapustatud lahuses  $\text{CO}_2$ , kusjuures lahus valastub.

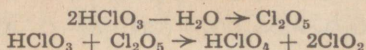


Permanganat-iooni juuresolekul on raske tõestada teisi anioone. Kõrvaldada võib teda alkoholiga (mõni tilk), viimast nõrgalt hapustatud ( $\text{HCl}$  või  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) lahusele lisandades ja kuni keemiseni soojendades. Permanganat-ioon redutseerub seejuures mangaano-iooniks, kuna alkohol oksüdeerub atseetaldehüüdiks ja äädikhappeks.

Ka tselluloosi (paberi) toimel redutseerub  $\text{MnO}_4'$ . Seepärast ei või permanganadilahust filtrida läbi paberi.

5.  $\text{ClO}_3'$  — klorat-ioon. Kõik kloratid lahustuvad vees.

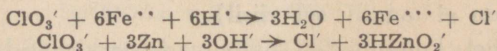
a) Konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  annab tahke ainega kollaka, kloori lõhnaga, kergesti lõhkeva gaasi —  $\text{ClO}_2$ .



b) Soolhape annab soojendamisel vaba kloori —  $\text{Cl}_2$  (lõhn!).

c)  $\text{KJ}$  annab hapustatud lahuses vaba joodi.

d)  $\text{FeSO}_4$  redutseerib  $\text{ClO}_3'$  nõrgalt väävelhappelises lahuses kloor-iooniks, mis  $\text{AgNO}_3$ -lahusega annab valge sademe; nõndasamuti toimib ka  $\text{Zn}$  lahj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Zn}$ -tolm neutraalses, äädikhappelises või leelises ( $\text{NaOH}$ ) keskkonnas.



## Klorat-iooni tõestamine nitrat- ja kloor-iooni juuresolekul.

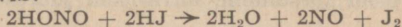
Lahusele lisandatakse  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  ja filtritakse tekkinud  $\text{AgCl}$  ära. Filtraat keedetakse  $\text{KOH}$ -lahusega (et kõrvaldada  $\text{NH}_3$ , kui seda peaks olema), lisandatakse veidi Devarda-sulamit ( $\text{Cu} - 50\%$ ,  $\text{Al} - 45\%$ ,  $\text{Zn} - 5\%$ ) ja keedetakse:  $\text{NO}_3'$  redutseerub ammoniaagiks, mille tekkimist võib tunda juba lõhna järgi,  $\text{ClO}_3'$  aga redutseerub  $\text{Cl}'$ -iooniks. Filtritakse. Filtraat hapustatakse salpeeterhappega ja lisandatakse  $\text{AgNO}_3$ : klorat-iooni redutseerimisel tekkinud kloor-ioon annab valge sademe ( $\text{AgCl}$ ).

**6.  $\text{NO}_2'$  — nitrit-ioon.** Kõik nitritid on vees lahustuvad,  $\text{AgNO}_2$  — raskesti.

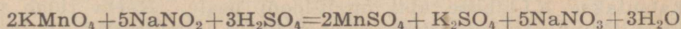
a) Lahj. happed ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  ja ka  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) annavad punakaspruuni gaasi ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ).

b) Võetakse konts.  $\text{FeSO}_4$ -lahus, lisandatakse natuke lahj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja segatakse segi. Saadud lahusele valatakse ettevaatlikult (katseklaasi seinu mööda) uuritavat lahust juurde. On  $\text{NO}_2'$  olemas, siis ilmub lahuste piirpinnal pruun ring. (Salpeeterhape annab selle reaktsiooni vaid konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toimetel.)

c)  $\text{KJ}$ -lahus annab väävelhappega hapustatud lahuses vaba joodi, mis  $\text{CS}_2$  või  $\text{CHCl}_3$  või  $\text{C}_6\text{H}_6$  loksutamisel lillaks värvib.



d) Hapustatud lahus valastab  $\text{KMnO}_4$ -lahuse.



e) Merkuurisalitsüülhape (Hydrarg. salicylic.) annab salpeetrishappega juba nõrgalt happelises lahuses (oblikhappe või lahj.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) punaka värvuse.

Reaktiivi on otstarbekohane kasustada lahj.  $\text{NaOH}$  lahustatuna.

**7.  $\text{NO}_3'$  — nitrat-ioon.** Nitratid on kõik vees lahustuvad, peale mõnede aluseliste soolade.

a) Konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (mitte lahjendatud) annab punakaspruuni gaasi —  $\text{NO}_2$ .

b) Lahusele lisandatakse samasugune ruumala  $\text{FeSO}_4$ -lahust, siis ettevaatlikult konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nõnda et see katseklaasi seinu mööda alla jookseb; ilmub pruun ring:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{NO}$ .

Või paremini: konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  peale valatakse ettevaatlikult  $\text{FeSO}_4$ -lahust, millele analüüsitav lahus on lisandatud. Selle reaktsiooni annab ka  $\text{NO}_2$ -ioon.

c) difenüülamiin —  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  — ja konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  annavad, kui nende segule analüüsitavat lahust ettevaatlikult peale kallata, sinise värvuse.

Kuid sama reaktsiooni annavad ka  $\text{NO}_2^-$ -ioon,  $\text{ClO}_3^-$ -ioon ja paljud teised oksüdeerivad ained.

d) brutsiin ja konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  annavad punase värvuse. Seda reaktsiooni ei sega  $\text{NO}_2^-$ , kui konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on küllaldaselt (ligikaudu  $2 \text{ cm}^3$  konts. väävelhappelise brutsiinilahuse peale 1—2 tilka uuritavat lahust).

e) äädikhapu nitroon annab kollase sademe — salpeeterhapu nitrooni —  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ .

Nitroon annab sademe ka järgmiste ionidega:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

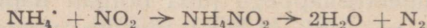
### Nitrat-iooni tõestamine orgaaniliste ainete juuresolekul.

Kui uuritavas aines on orgaanilisi ühendeid, mis annavad konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toimel pruuni värvuse, siis võib salpeeterhappe tõestamiseks kasutada merkuurisalitsüülhapet, mis konts.  $\text{HCl}$  lisandamisel annab soojendamisel salpeeterhappe juuresolekul punase värvuse.

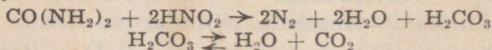
Konts.  $\text{HCl}$  toimel redutseerub osa  $\text{HNO}_3$  salpeetrishappeks (ka nitrosüülkloriidiks), mis reageerib nimetatud viisil. Reaktsioon on tõestav, kui salpeetrishape uuritavas aines puudub. Kui see on olemas, siis tuleb ta enne kõrvaldada.

### Nitrat-iooni tõestamine nitrit-iooni juuresolekul.

a) Lahusele lisandatakse samasugune maht küllastatud  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -lahust ja keedetakse 15—20 minutit. Lahuse osas katsutakse KJ-lahuse abil nitrit-iooni peale. Keeta tuleb nii kaua, kuni see reaktsioon annab eitava resultaadi. On kõik nitrit-ioon sel viisil kõrvaldatud, tehakse katseid nitrat-iooni tõestamiseks.

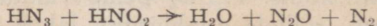


b) Lahusele lisandatakse karbamiidilahust — 6 g  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ , loksutatakse segi ja lisandatakse kõik vähehaaval  $5 \text{ cm}^3$  lahj. väävelhappele: nitrit-ioon laguneb (annab  $\text{N}_2$ ).



Nende mõlemate meetodite rakendamisel võib tekkida salpeetrishapest ka veidi salpeeterhapet. Parimaks viisiks  $\text{HNO}_2$  kõrvaldamiseks loetakse järgmist Sommer'i ja Pincasi meetodit.

c) Neutraalsele või nõrgalt leelisele lahusele lisandatakse külluses naatriumaziidi ja hapustatakse nõrgalt äädikhappega. Salpeetrishape laguneb sellejuures vastavalt reaktsioonivõrrandile



## Mõningaid analüüsi erikäike.

E. Umbliä.

### Katioonide süstemaatilise analüüsi käik Mo ja W juuresolekul.

Kui katioonide süstemaatilise analüüsi juures  $H_2S$  juhtimisel soolhappega hapustatud lahusesse esineb värvuse muutusi, siis võib oletada lahuses kõrgemate oksüüdide ( $Cr^{VI}$ ,  $Mn^{VII}$ ), kompleksüaniidide või Mo ja W olemasolu. Viimasel juhul värvub lahus alul siniseks, läheb siis pruuniks ja lõpuks võib tekkida pruuni sadet ( $MoS_3$ ,  $WS_3$ ). On Mo või W olemas (vt. lk. 37, 50), siis tuleb katioonide analüüsiks kasutada alljärgnevas toodud analüüsi käiku.

Lahusele lisandada lahj. HCl-lahust, kuni veel sadet tekib, keeta ja filtrida. Nii saame filtraadi I ja sademe I.

Filtraadis I võib leiduda molübdeen- ja volframühendeid ning kõiki teisi katioone peale  $Ag^+$  ja  $Hg^+$ .

Sademes I võib olla  $H_2WO_4$ ,  $H_2SiO_3$ ,  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ,  $PbCl_2$ ; erijuhtudel ka As-, Sb- või Sn-sulfiide, kui alglahus sisaldas mainitud metallide sulfosooli; samuti võib sadestuda  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$  või  $(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12MoO_3$ , kui alglahuses oli koos Mo-ühenditega fosfor- või arseenhapet.

**Sademe I analüüs.** Sadet I filtril korduvalt pesta keeva soolhappelise veega, et sealt täielikult välja leotada  $PbCl_2$ . Hiljem pesuvesi aurutada väikese mahuni ja teha erireaktsioon  $Pb^{++}$  peale harilikus korras (vt. lk. 38). Pestud sade filtrilt uhtuda vähese veega portselankaussi, lisandada paar  $cm^3$  broomvett ja digereerida soojalt mõni minut, filtrida ja sadet pesta keeva soolhappelise veega. Nii saame filtraadi II ja sademe II.

Filtraadis II võib olla  $HgBr_2$ . Selle tõestamiseks filtraat II aurutada väikese mahuni, kõrvaldades lahusest sel teel ühtlasi liigse broomvee, ja lisandada  $SnCl_2$ -lahust.  $Hg^{++}$  juuresolekul ilmub valge  $Hg_2Br_2$  või hall  $Hg_2Br_2 + Hg$  sade, mis  $NH_4OH$  toimel muutub mustaks.

Sademes II võib olla  $H_2WO_4$ ,  $H_2SiO_3$ ,  $AgCl$ . Sadet II digereerida portselankausis viinhappe ja  $NH_4OH$  seguga (leeline keskkond!), filtrida ja saadud sadet pesta veega. Nii saame sademe III ja filtraadi III.

Sademes III võib olla ränihapet. Sadet võib proovida leegil fosforsoola helmes. Ränihappe juuresolekul on helmes märgata sulamatu ränihappe-skelett.

Filtraadis III võib olla  $(NH_4)_2WO_4$  ja  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ . Filtraadile III lisandada  $HCl$ -i kuni hapu reaktsioonini, tarbe korral filtrida.  $Ag^+$  juuresolekul peab ilmuma valge sade —  $AgCl$ .  $H_2WO_4$  viinhappe juuresolekul välja ei sadestu ja seda võib filtraadis tõestada järgmise reaktsiooni kaudu: filtraadile lisandada  $SnCl_2$ -lahust.  $H_2WO_4$  juuresolekul ilmub kollane värvus, mis soojendamisel muutub siniseks.

**Filtraadi I analüüs:** Filtraadile I lisandada  $NH_4OH$  kuni neutraalse reaktsioonini, liiaga  $(NH_4)_2S_x$ -lahust, soojendada ja filtrida. Sadet pesta  $(NH_4)_2S_x$ -veega. Nii saame filtraadi IV ja sademe IV.

Sademes IV võib olla vaserühma sulfiide, III kationide rühma sulfiide ja hüdroksüüde, fosfateid, oksalate ja ka alkaalimuldmetallide resp.  $Mg$ -fosfateid ning oksalate. Sade IV lahustada kuningvees, aurutada väikese mahuni, lahjendada vähese veega, tarviduse korral filtrida eraldunud sademest ja analüüsida edasi hariliku süstemaatilise analüüsi käigu järgi.

Filtraadis IV võib olla  $As$ ,  $Sb$ ,  $Sn$ ,  $Mo$  ja  $W$  sulfo-soolade kujul, alkaalimuldmetalle, magneesiumi ja alkaalimetalde. Filtraadile IV lisandada konts.  $HCl$ -i hapu reaktsioonini, soojendada ja filtrida. Nii saame filtraadi V ja sademe V.

Filtraat V võib sisaldada alkaalimuldmetalle, magneesiumi ja alkaalimetalde. Filtraat V aurutada väikese ruumalani, lisandada 10—15  $cm^3$  konts.  $HNO_3$ , aurutada väikesel tulel kuivaks, kuumutada kuivjääki liigsete  $HNO_3$  ja  $NH_4$ -soolade täielikuks kõrvaldamiseks. Läbikuumutatud jääk niisutada paari tilga soolhappega, lahustada väheses keevas vees ja filtrida. Filtraadis proovida IV ja V kationide rühma harilikus korras (vt. lk. 66, 70).

Sademes V võib olla  $As$ -,  $Sb$ -,  $Sn$ -,  $Mo$ - ja  $W$ -sulfiide. Sadet digereerida 20% keeva soolhappega ja filtrida. Nii saame filtraadi VI ja sademe VI. Filtraadis VI võib olla

Sn- ja Sb-kloriide. Nendele teha erireaktsioone harilikus korras (vt. lk. 48).

Sademes VI võib olla As-, Mo- ja W-sulfiide. Sademele VI portselankausis lisandada konts.  $\text{HNO}_3$ , keeta, kuni suurem osa  $\text{HNO}_3$  lendunud, tarbe korral filtrida. Nii saame sademe VII ja filtraadi VII.

Sademes VII on kollane  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Sellele sademele katseklaasis lisandada soolhapet ja paar tükikest metallist tsinki, natuke soojendada. W juuresolekul tekib sinine värvus.

Filtraadis VII võib olla  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ . Filtraadile VII lisandada  $\text{NH}_4\text{OH}$  tugevalt leelise reaktsioonini ja magnesiaalsegu. Katseklaasi seinu hõõruda klaaspulgaga.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  juuresolekul ilmub valge kristalliline sade  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ , lahjadest lahustest mõnikord küll väga aeglaselt. Sade filtrida ja filtraadis proovida Mo peale. Selleks aurutada filtraat kuivaks, lisandada mõni tilk konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kuumutada uuesti kuni väävelhappeaurude ilmumiseni. Mo juuresolekul värvub jahtunud jääk intensiivselt siniseks (vt. lk. 50).

#### Volframi erireaktsioone:

- a) Mineraalhapete toimel sadestub külmalt valge  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , soojalt kollane  $\text{H}_2\text{WO}_4$ .
- b)  $\text{Zn} + \text{HCl}$  toimel värvub  $\text{H}_2\text{WO}_4$  sade siniseks ( $\text{W}_2\text{O}_5$ ).
- c)  $\text{SnCl}_2$  lisandamisel värvub volframadihahus alul kollaseks.  $\text{HCl}$  lisandamisel ja soojendamisel tekib sinine värvus.

## Metallsulamite analüüsist.

Metallsulamite kvalitatiivne analüüs on soolade segust koosneva aine analüüsist lihtsam selle võrra, et ära jääb anioonide süstemaatiline tõestamine. Elektronegatiivseist elementidest võib sulamis esineda süsinik, räni, väävel, fosfor ja boor.

Enne metallsulami lahustamist ja süstemaatilise analüüsi juurde asumist ei ole liigne ette võtta mõningaid eelkatseid. Eelkatseist on soovitatav läbi viia järgmised:

1. Kuumutamiskatse klaastorus.
2. Kuumutamiskatse söel jootetoru abil.
3. Vee toime sulamisse.

Pp. 1 ja 2 mainitud katsete läbiviimist ja sel puhul esinevaid nähteid on ligemalt kirjeldatud katioonide eelkatsete juures (vt. lk. 23, 29). Sooda lisandamine söel kuumutamise juures on siin ülearune.

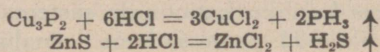
Vee toime kindlakstegemiseks asetada veidi peenestatud ainet katseklaasi, lisandada mõni  $\text{cm}^3$  vett ja, kui ei järgne märgatavat reaktsiooni, soojendada aeglaselt keemiseni. Seejuures võib esineda:

1. Vesiniku eraldumine juhul, kui sulam sisaldab alkaali- või alkaalimuldmetalle. Vesi omandab seejuures leelise reaktsiooni (kontroll lakmuspaberiga).

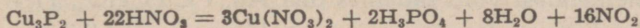
2. Sulami vedeldumine juhul, kui see sisaldab Cd, Pb, Bi või Sn. Mõnede mainitud metalle sisaldavate sulamite sulamistäpp asub madalamal kui  $100^\circ\text{C}$ .

Eelkatsed tehtud, asuda sulami lahustamisele. Lahustajana on otstarbekohane kasutada  $\text{HNO}_3$ . Mõningad sulamid, näit. magnaalium jt., lahustuvad küll kergemalt  $\text{HCl}$ -s, kuid soolhappe kasustamine pole soovitatav seepärast, et fosfiidid, karbiidid, silitsiidid, sulfiidid ja arseniidid soolhappe

toimel laguvad nii, et vastav elektronegatiivne element vesinikühendina täielikult lendub, näit.



Salpeeterhappe toimel need hapenduvad vastavaiks happeiks, näit.



Salpeeterhappes ei lahustu plaatinametallid, Au, Sn, Sb, mõningad ränirikkad sulamid, mõningad happekindlad sulamid (vääristerased jt.). Konts.  $\text{HNO}_3$  toimel „passiveeruvad“ ja ei lahustu ka näiteks Cr, Mn, Fe. Passiivseks muutunud metalle tugevalt kuumutades või asetades neid happes kontakti tsingiga, „aktiveeruvad“ nad jälle ja lahustuvad kergesti lahj. happes. Sn ja Sb kaotavad  $\text{HNO}_3$  toimel oma metallise välimuse, muutudes vastavaiks happeiks (valge sade), ja sel kujul lahustuvad kergesti konts. naatriumsulfiidis või kaaliumsulfiidis. Au, plaatinametallide ja happekindlate sulamite lahustamiseks tuleb kasutada kuningvett, või erijuhul, kui sulam ka seal ei lahustu, tuleb sellesse mõjuda  $\text{Cl}_2$ -gaasiga kõrge temperatuuri juures.

Metallsulami lahustamisel  $\text{HNO}_3$ -s tuleb toimida järgmiselt: 1—2 g peenestatud ainet panna 100 cm<sup>3</sup> mahuga portselankaussi ja talle tõmbekapis lisandada 20—25 cm<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$ ,  $d = 1.25$  (1 r-ala konts.  $\text{HNO}_3$  + 1 r-ala vett). Kui tormiline reaktsioon vaibunud, kauss asetada väikesele tulele ja järjest segades aurutada kausi sisu peaaegu kuivaks (siirupi konsistentsini). Seejuures tuleb hoiduda kausi sisu täiesti kuivaks aurutamast või üle kuumutamast, kuna selle tagajärjel võib tekkida raskelt lahustuvaid aluselisi soolasid. On see siiski juhtunud, tuleb jäägile lisandada veidi konts.  $\text{HNO}_3$  ja hoolega läbi segada. Kausis olevale jäägile lisandada 50 cm<sup>3</sup> vett, soojendada keemiseni, filtrida ja filtril olevat sadet pesta 3—4 korda sooja,  $\text{HNO}_3$  abil hapustatud veega. Kui aine peale  $\text{HNO}_3$ -ga ümbertöötamist lahustub täielikult vees, jääb filtrimine muidugi ära. Nii saadud sadet ja filtraati analüüsitakse edasi alljärgnevas toodud skeemi järgi.

Metallsulami ümbertöötamisel  $\text{HNO}_3$ -ga saame filtraadi I ja sademe I.

Filtraat I võib sisaldada kõiki  $\text{HNO}_3$ -s lahustuvaid metalle,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ja  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Seda filtraati analüüsitakse hariliku katioonide süstemaatilise analüüsi käigu järgi (vt. lk. 37) peale sademe I analüüsi.

Sade I võib sisaldada:  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BiONO}_3$ , jälgedes  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  jt. (Haruldast elemendest võib sademes olla  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ .)

Sademe I süstemaatiline analüüs: Sade uhtuda filtrilt veega portselankaussi, lisandada  $\text{NaOH}$ -lahust leelise reaktsioonini, peale selle veel 5—10  $\text{cm}^3$  konts.  $\text{Na}_2\text{S}$ -lahust, soojendada mõni minut (mitte keeta!) ja filtrida. Nii saame filtraadi II ja sademe II. Filtraat II võib sisaldada:  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ( $\text{Na}_2\text{WS}_4$ ). Filtraati II analüüsitakse edasi siis, kui sademe II analüüs on lõpetatud.

Sade II võib sisaldada:  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , jälgedes  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{PbS}$  jt., sütt, väävlit (ja veel haruldasi metalle).

Sademe II süstemaatiline analüüs: Sadet II digereerida sooja 20%  $\text{HNO}_3$  abil mõni minut ja filtrida. Saadud filtraat lisandada filtraadile I enne selle süstemaatilist analüüsi. Järelejäänud sademes võib leiduda ränihapet, sütt, väävlit ja väärismetalle. Seda sadet analüüsitakse vaid väärismetallide arvatava olemasolu puhul vastava erikäigu järgi.

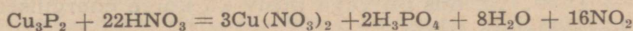
Filtraadi II süstemaatiline analüüs: Filtraadile lisandada lahj.  $\text{HCl}$ -lahust kuni hapu reaktsioonini, soojendada ja filtrida. Nii saame sademe III ja filtraadi III.

Sade III võib sisaldada  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , väävlit ( $\text{WS}_3$ ). Sade III lahustada keevas 20%  $\text{HCl}$ -is, filtrida eraldunud väävlist ja saadud filtraadis teha erireaktsioon  $\text{Sn}$  ja  $\text{Sb}$  tõestamiseks hariliku korra järgi (vt. lk. 48).

Filtraat III võib sisaldada muuseas  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Filtraadist III  $\text{H}_2\text{S}$  välja keeta (kontroll plumbitpaberiga!), lisandada paar  $\text{cm}^3$  konts.  $\text{HNO}_3$ , liiaga  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ -lahust ja soojendada keemiseni.  $\text{PO}_4^{''}$  juuresolekul ilmub kollane sade  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ , lahustuv leelistes. Lahjades lahustes ilmub see alles pikemal seismisel.

## Metallsulameis esinevate elektronegatiivsete elementide tõestamisest.

1. Fosfori tõestamine. Fosfor moodustab paljude metallidega fosfiide. Sulami ümbertöötamisel  $\text{HNO}_3$ -ga fosfiidid lagunevad, kusjuures üheks lagumisproduktiks on fosforhape, näit.



Kui fosfori %%-line sisalduvus sulamis ei ole väga madal, ei tee selle tõestamine raskusi. Eelpooltoodud metallide analüüsi tabelis on ette nähtud  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Paljud sulamid ja metallid, näit. raua- ja terasesordid, sisaldavad fosforit ainult jälgedes (alla 0.1%). Sel puhul on karta, et fosfor jääb süstemaatilise käigu juures kätte leidmata. Fosforijälgede tõestamiseks tuleb toimida järgmiselt:

5—10 g peenestatud ainet asetada 200  $\text{cm}^3$  mahuga portselankaussi, lisandada 50—60  $\text{cm}^3$   $\text{HNO}_3$ ,  $d = 1.25$ , aurutada väikesel tulel kuivaks ja kuiva jääki kuumutada tugevalt, et kõik lämmastikoksüüdid lenduksid, orgaanilised ained ära põleksid ja ränihape muutuks lahustumatuks. Läbikuumutatud jäägile lisandada peale jahtumist 40—50  $\text{cm}^3$  konts.  $\text{HCl}$ , vahetpidamata segades mõni minut tulel keeta, lisandada 100  $\text{cm}^3$  vett, uuesti läbi keeta ja filtrida.

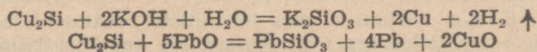
Filtraadis on metallsoolad ja fosforhape. Fosforhapet võib seal tõestada molübdatreaktsiooni abil.

Sa d e m e s on ränihape, mida samuti saab tõestada vastavate erireaktsioonide abil (näiteks ränihappe-skeleti abil).

2. R ä n i t õ e s t a m i n e. R ä n i moodustab metallidega siltsiide, millest osa lagub hapete toimel, kuna teised on täiesti happekindlad.

Räni kindlakstegemine hapete toimel laguvais siltsiidides on kirjeldatud eelpool fosforhappe juures. R ä n i jälgede tõestamiseks tuleb lähtuda suuremast, 5—10 g, ainehulgast.

Happekindlate siltsiidide, näit. mitmesuguste räni- ja vasesulamite, ferrosiliko-alumiiniumi jt. puhul tuleb neid eeskätt sulatada kas hõbetiiglis  $\text{KOH}$ -ga või nikkeltiiglis  $\text{PbO}$ -ga.



Sulatised tuleb siis fosforhappe juures kirjeldatud viisil hapetega ümber töötada ja ränihape eraldada.

3. Väävli tõestamine. Metallides, eriti raua- ja terasesortides võib väävel esineda 4-l eri kujul<sup>1</sup> ja nimelt:

1. Kaugelt suurem osa väävlit eraldub HCl toimel  $H_2S$ -na (sulfiidväävel).
2. Osa väävlit eraldub hapete toimel dimetüülsulfiidina —  $(CH_3)_2S$ , mis on väga püsiv ka kõige energilisemate hapendajate vastu.
3. Osa väävlit ei eraldu küll HCl toimel  $H_2S$ -na, kuid konts.  $HNO_3$  toimel hapendub väävelhappeks.
4. Väga väike osa väävlit ei reageeri ka konts.  $HNO_3$  ega kuningveega, vaid hapendub ainult sulatamisel potasi ja salpetri seguga.

Kuna kõnesolevad väävli hulgad on väikesed, tuleb läh-tuda suuremast ainehulgast (2—10 g).

Väikesi väävli hulki võib määrata järgmise meetodi abil: Peenestatud aine asetada 100 cm<sup>3</sup> erlenmeyer-kolbi, lisan-dada 40—50 cm<sup>3</sup> 20% HCl ja keeta väikesel tulel paar-kümmend minutit, kusjuures kolvi ava on kaetud konts. kadmiumatsetadi-lahuses immutatud filterpaberiga. Keet-misel lenduva  $H_2S$  toimel tekib filterpaberil kollane CdS laik. Kadmiumatsetatpaberi asemel võib kasustada ka plumbitpaberit.

4. Süsiniku, boori ja lämmastiku tões-tamisest. Eriti terases ja rauas leidub vähesel määral süsinikku karbiidide või grafiidi kujul. Karbiidid annavad hapete toimel iseloomuliku lõhnaga ja põlevaid süsivesinikke (metaan, atsetüleen jt.). Mitmesugused süsiniku tõestamise ja määramise viisid põhjenevad süsiniku hapendamisel  $CO_2$ -ks. Ligemaid andmeid tuleb otsida erikirjandusest.

Samuti ei maksa jätta tähele panemata, et metallsulameis ja metallise väljanägemisega segudes võib leiduda bo-riide ja nitriide. Need laguvad hapete toimel, kusjuures võib tekkida boorvesinikke, boorhapet ja ammooniumühen-deid.

Haruldast elementidest võib metallsulameis muuseas veel esi-neda vanaadium ja berüllium.

V a n a a d i u m sarnaneb oma keemiliste omaduste ja reaktsi-oonide poolest molübdeeniga. Süstemaatilise analüüsi käigu juures jääb V alati Mo juurde. Parimaid reaktsioone V tõestamiseks on

<sup>1</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 114 (1897).

see, et hapustatud lahus V juuresolekul värvub  $H_2O_2$  toimel punakaspruuniks.

Berüllium-ioon kuulub  $(NH_4)_2S_x$ -rühma ja omab teatavaid sarnasusi  $Al^{+++}$  ja  $Zn^{++}$ -ga. Nende juurde jääb ta ka süstemaatilise analüüsi käigu juures. Kuna  $Be^{++}$  ei anna iseloomulikke reaktsioone kuival ega märjal teel, on selle tõestamine  $Al^{+++}$  ja  $Zn^{++}$  kõrval raske ( $Be^{++}$  on kergesti eraldatav  $Al^{+++}$ -ist spektraalanalüütiliselt oma iseloomuliku absorptsioon-spektri kaudu).  $Be^{++}$  eraldamiseks muist  $(NH_4)_2S_x$ -rühma katioonest võib teatava eduga kasutada asjaolu, et  $BeCO_3$  on kergesti lahustuv  $(NH_4)_2CO_3$  liias ja lahuse keetmisel sadestub uuesti  $BeCO_3 \cdot Be(OH)_2$  kujul.

## Mineraalide ja rübude analüüsist.

Mineraales ja rübudes tuleb ette kõiki anorgaaniliste ühendite tüüpe; vabu elemente, oksüüde, happeid, lihtsooli, kaksiksooli, aluselisi sooli, sulfo-sooli, hüdraate jt. Koosseisu elementaar-osiste kvalitatiivse tõestamise juures peetagu silmas asjaolu, et harilikult paar-kolm elementi moodustab peaosaks koosseisust ja terve rida lisandeid esineb vaid jälgedena. Nende kätteleidmine on küllaltki raske ülesanne. Nende otsimisel tuleb arvestada asjaolu, et igale mineraalitüübile on omased enam-vähem kindlad lisandid, mis varieeruvad mineraali geoloogilise ja geograafilise päritoluga; rübude juures tuleb silmas pida, missuguseid lähteaineid on kasutatud tolleks metallurgiliseks protsessiks, mille produktiks on räbu.

Enne süstemaatilist analüüsi tuleb

1) tähele panna aine füüsikalisi omadusi — kristallstruktuuri, värvust, kõvadusastet, tihedust jm.

2) teha mõningaid eelkatseid. Eeskätt kuumutada klaasitorus ja jootetoru abil sõel (vt. lk. 23, 29). Samuti tuleb tundma õppida aine suhtumist hapetesse, alustesse ja vette.

3) aine süstemaatiliseks analüüsiks ette valmistada. Seks tuleb aine eeskätt peenestada tolmataoliseks pulbriks (hamba all ei tohi suuremaid terasid tunda olla). Peenestamiseks tuleb kasutada raud- ja ahhaatuhmreid. Aine peenusest sõltub suurel määral selle lahustumis- resp. loistumiskiirus ja -täielikkus. Peenestatud aine lahustamiseks kasutada sama solventide järjekorda, nagu see on kirjeldatud enne katioonide süstemaatilist analüüsi (vt. lk. 32). Ei ole liigne solventidena proovida ka alkaalileelisi ja ammoniaaki, milles lahustub mõningaid Ag-, Cu-, Ni- ja Co-ühendeid. Kui korda ei lähe ainet mainitud solventide ahelikus täielikult lahustada, tuleb jääk resp. aine ise loistada.

Loistamisvahendeist tulevad kõne alla eeskätt järgmised kombinatsioonid:

1. Loistamine sooda ja potasiga plaatinatiiglis (kvarts, silikaadid,  $BaSO_4$  jt.).
2. Loistamine potasi ja salpeetri seguga raudtiiglis (kroomraud, Mn-maagid).
3. Loistamine tahkete alkaalihüdrosüüdidega hõbetiiglis (korund, spinellid,  $SnO_2$ ).

4. Loistamine  $\text{KHSO}_4$ -ga plaatinatiiglis (korund, spinellid, kroomraud, V-, Nb- ja Ta-ühendid).

Alkaalimetallide tõestamiseks loistamist vajavais silikaatides tuleb osa ainet plaatinatiiglis ümber töötada HF ja konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seguga.

## Anorgaaniliste ainete tõestamisest orgaaniliste ainete juuresolekul.

Anorgaaniliste koosseisu-osiste tõestamise juures medikamentides, toitainetes, sisikonnas, taim- ja loomsaadustes avaldab orgaaniliste ainete juuresolek segavat toimet. Lahustes võib tekkida läbipaistmatuid värvusi, need võivad olla oma kolloidaalse iseloomu või limase konsistentsi tagajärjel raskesti filtritavad ja anorgaanilisi elemente ja radikaale võib esineda dissotsieerumatus komplekses, reaktiivele kättesaamatuina. Raamatu piiratud ulatus lubab siinkohal tähelepanu juhtida vaid mõningaile üldisile põhimõttele, mille järgi selliseid aineid ette valmistatakse süstemaatiliseks analüüsiks, jättes üksikuist erijuhulistest olukordadest tingitud meetodiliste iseärasuste leidmise ja väljatöötamise vastava erikirjanduse ja suurel määral analüütiku keemilise mõtlemisvõime ja taibu hooliks.

Analüütiku peamiseks mureks sellistel juhtudel on orgaanilise aine kõrvaldamine võimalikult väikese aja- ja ainelise kuluga, kuid nii, et seejuures kaduma ei läheks kergesti lenduvaid anorgaanilisi ühendeid (As-, S-, P-, Hg-, tsüaanühendid) ja võimaluse piires säiliks või oleks määratav nende ainete ühendusvorm ja oksüdatsiooniaste.

Nii lasevad paljud orgaanilised ühendid (vaigud, rasvad, värvid) endid välja ekstraheerida orgaaniliste solventide abil, nagu eeter, bensool, väävelsüsinik, kloroform jt. Ekstraheerimist toimetatakse jaotuslehtis, kusjuures vesilahuste ekstraheerimiseks tuleb loomulikult valida selline solvent, mis veega ei segune. Harvemini tuleb ekstraheerimiseks kasutada ka Soxhleti aparati. Ei tohi paraku unustada, et mõningad anorgaanilised ained on org. solventides teataval määral lahustuvad. Näiteks lahustub elementaarne väävel bensoolis või väävelsüsinikus koguni väga hästi, fosfor samuti väävelsüsinikus, jne. Sellepärast tuleb peale ekstraheerimise lõpetamist ekstraheerimisvahendit loksutada veega resp. HCl või  $\text{HNO}_3$  abil hapustatud veega, et tagasi saada org. solvendis lahustunud anorgaanilisi aineid.

Ei õnnestu aga reaktsioone segavate orgaaniliste ainete kõrvaldamine ekstraheerimise abil, tuleb selleks kasutada aine tuhastamist või oksüdatsiooni märjal teel.

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

1. Temperatuuri tõstmine toimugu aeglaselt. Umbes  $250^\circ$  juures süttivad org. ained iseenesest põlema ja hõõguvad aeglaselt tuhaks, ilma et  $t^\circ$  oleks tarvis kõrgemale tõsta. Kui  $t^\circ$  tõsta kiil-

reilt kõrgele, ei jõua kogu süsi ära põleda, järelejäänud mass sulaneb ja seguneb põlemata söe osakestega, mida pärast on raske kõrvaldada.

2. Hoolitsetagu küllaldase õhu või hapniku juurdevoolu eest.
3. Õhu juurdevool ei tohi tuhatatava aine pealmist pinda liialt jahutada.

Nii saadud toores tuhk niisutada mõne  $\text{cm}^3$  3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ga, läbi segada, vesivannil kuivaks aurutada ja kuumutada nõrga punase hõõge juures mõnikümmend minutit. Kõrgema  $t^\circ$  tarvitamine söeosakeste kõrvaldamiseks ei anna häid tagajärgi, ainult mõningaid aineid võib lenduda. Otstarbekohasem on mitu korda korrata niisutamist  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ga ja sellele järgnevat nõrka kuumutamist.

Nii või teisiti org. ainetest vabastatud jääki katsutakse lahustada harilikus solventide järjekorras ja saadud lahuseid analüüsitakse hariliku süstemaatilise käigu järgi.

Hapetes lahustumatu jääk on peamiselt  $\text{SiO}_2$  ja liiv. Eriti ränikaste tuhkade puhul tuleb siiski ka see jääk loistamise teel lahusesse viia ja analüüsida.

Kuna tuhatamise juures lenduvad anorg. ühendid lähevad suuremalt osalt kaotsi, siis tuleb nende määramiseks kasustada org. aine oksüdatsiooni märjal teel. Aine segatakse jeena-klaasist kolvis ühega allnimetatud segudest ja, tormilise reaktsiooni lõppedes, soojendatakse tõmbekapis algul väikesel, pärast täiel bunsenleegil, kuni kolvi sisu muutub värvituks. Tarviduse korral lisandatakse hapendavat segu. Niisugustena tulevad kõne alla järgmised kombinatsioonid:

konts.  $\text{HCl} + \text{KClO}_3$

konts.  $\text{HNO}_3 + \text{KNO}_3$

konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  katalüsaatorite ( $\text{Hg}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) juuresolekul

konts.  $\text{HNO}_3 +$  konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Märja oksüdatsiooni tuleb kasustada halogeen-, väävel-, fosfor-, arseen- ja lämmastikühendite määramisel.

Analüüsiks võetava aine hulk on sõltuv koosseisu-osiste %/0/0 sisalduvusest ja võib ulatuda kümnete grammideni.

Lõpuks olgu tähendatud, et erireaktsioon  $\text{NH}_4^+$  peale tehakse ikka algainega vanal tuntud viisil.

Mõningaist kolloidaalse iseloomuga lahustest võib elektrolüüte eraldada ka dialüüsi teel.

# Mõõtanalüüs

**Ants Laur**

Dr. ing.

Tartu Ülikooli keemia eradotsent ja anorgaanilise keemia  
laboratooriumi vanem assistent

## Üldisi juhatusi tööks kvantitatiivses laboratooriumis.

### 1. Töö kord.

**Puhtus ja kord.** Rohkem kui kuskil mujal eeldab tagajärjekas kvantitatiivne töö puhtust ja korda nii töökohal kui eriti mõõtriistade ja kaalude juures. Lohakus ja hoolimatus tasuvad end siin valusasti kätte suurte ja liigsete kulu-  
tustega materjalis ning ajas.

**Töö kava.** Kui on leitud aine kvalitatiivne koostis ja teada kvantitatiivselt määratavad osised, siis tuleb koostada üksikasjaline töökava, milleks tutvuda vastavate ettekirjutustega käsiraamatuis ja võimaluse korral ka originaaltöödega ajakirjades. Enne tööle asumist esitada kava töödejuhatajale.

**Päevaraamat ja protokoll.** Väga tähtis latusaks analüütiliseks tööks on leitud arvude korralik ülesmärkimine. Et nii töötajal enesel kui ka töödejuhatajal võimalik oleks töö käigust ja resultaatidest kiiresti ülevaadet saada, peab kohe alguses muretsema köidetud kaustiku, leheküljed ära nummerdama ja sinna kõik töö juures saadavad andmed (võimalikult tindiga) sisse kandma, varustades neid pealkirjaga ja kuupäevaga. Kasulik on ära märkida ka sissekande kellaaeg. Päevaraamat on ülevaatlikum, kui kõik vaatlused, nagu kaalumise saadused, lugemid bürettidelt, märkused töö kohta jne., kirjutada parempoolsele leheküljele, igasugused arvutused teha aga pahempoolsel leheküljel. Töö äraandmisel esitada tööde juhatajale nii päevaraamat kui ka teises kaustikus puhtalt koostatud töökäigu kirjeldus ühes arvuliste andmetega, mis olgu niivõrd täielikud, et neid oleks võimalik kontrollida.

## 2. Mõningaid ettevalmistavaid toiminguid.

Tööabinõud tähistada etikettide pealekleepimisega või mõnel muul viisil, et neid hoida segi- või kadumaminekust. Korda seada pesupudelid, üks — liitriine — külma vee, teine — veerandliitriine — tulise vee tarvis. Viimase kael ümbritseda vildiga või nõoriga. Kuivati (ekssikaator) varustada värskelt läbikuumutatud ( $\sim 400^{\circ}$ ; raudplekk-kauss) kaltsiumkloriidiga või kange ( $\sim 95\%$ , tehn.) väävelhappega. Kuivati kaas puhastada ja kergelt rasva või vaseliiniga määrada, nii et ta õhukindlalt suleks, kuid mitte ei libiseks.

Vedelikkude segamiseks lahustamistel, sadestamistel jne. valmistada mitmesugustes pikkustes 3—4 klaaspulka ja nende otsad ümmarguseks sulatada. Ühe tugevama pulga ots on kasulik vajutada lamedaks. Sademete üleviimisel keeduklaasist filtrile on otstarbekohane varustada klaaspulga ots  $\sim 1$  cm pikkuse kummitoru tükikesega sademe seintelt eemaldamiseks. Kummiga otsi ei tule aga mitte pikemaks ajaks jätta kuuma lahusesse.

Kateklaaside hoidmiseks väljaaurutamistel tuleb teha mõned klaaskolmnurgad. Kateklaas seatakse neile kumerusega ülespoole, et aurust klaasil pahtuv vedelik mitte tagasi ei tilguks.

## 3. Kaalumine. Vihtide kaliibrimine.

Tähtsaim toiming kvantitatiivses analüüsis on kaalumine. Analüütilise kaalu kirjeldus ja juhatus temaga kaalumiseks leidub E. Kilks on'i raamatus „Füüsika praktikum Tartu Ülikoolis“ (Tartu Üliõpilaskonna toimetised nr. 2, 1931) lk. 23—31, mispärast me siin selle juures lähemalt ei peatu. Olgu vaid tähendatud, et algul, kui veel küllalt kindel ei olda võnkumiste lugemises skaalalt, tuleb täpsalt kinni pidada mainitud raamatus antud ettekirjutisist ja lugeda igal tasakaalutäpi määramisel 5 pööret. Hiljem, kui ollakse juba rohkem vilunud ja eksimise hädaoht väiksem, võib leppida 3 pöörde lugemisega. Edasi võib tasakaalutäppi lihtsamalt väljendada järgmiselt:

lugemid (keskel 100): 62, 125, 64;  
tasakaalutäpp =  $63 + 125 = 188$ .

## Protokolli näide.

### Tiigli nr. 2 kaalumine.

$$\begin{array}{l}
 \text{Nt} \dots\dots (71, 123, 73) = 195 \\
 \text{Tkt } 12.493 (65, 119, 68) = 186 \\
 \text{Tkt } \text{---}4 (43, 98, 45) = 142
 \end{array}
 \quad
 \frac{d = -9}{\tau = 44} = -0.2$$

**Tiigel 2 = 12.4928.**

(Nt = nulltäpp; Tkt 12.493 = tasakaalutäpp vihtidega 12.49 g ja ratsanikuga 3-ndal jaotisel; Tkt ---4 = tasakaalutäpp samade vihtidega, kuid ratsanikuga 4-ndal jaotisel; d = differentis esimese tasakaalutäpi ja nulltäpi vahel;  $\tau$  = kaalu tundlikkus.)

Suuremaid vigu, kui seda kunagi isegi ka päris vilets analüütiline kaal enam-vähem korralikul kaalumistoimingul võib anda, põhjustavad sageli analüütilised vihid, kui neid tarvitada ilma kontrollimata. Eriti võib see ette tulla, kui sama vihtidekasti kasustab mitu isikut. Seepärast, kui tahetakse hoiduda kurbadest kogemustest, on soovitatav, et iga praktikant muretseks endale oma isikliku vihtidekasti (nagu see suuremas osas välismaa ülikooles sunduslikult nõutav) kohe algul ja esimese tööna kaliibriks nad ära. Komplekt ei tarvitse olla kuigi kallis, sest hoolsamal üksikomaniku käsitsusel püsivad odavad vihid kindlasti palju kauem korras kui kalid vihid massilisel kasustamisel.

Kõige lihtsam on kaliibrimist toimetada mõne teise vihtidekasti abil, mis on vaid taaraks ja ei tarvitse ise mitte õige olla<sup>1</sup>. Pahemale kaalukaasile asetatakse taaraviht, paremale aga kordamööda vastavad vihid kaliibritavast kastist ja määratakse igakord tasakaalupunkt. Kui kõik samasuurused vihid on läbi, asendatakse taaraviht järgmise suuremaga ja võrreldakse kal. kasti väiksemate summaga ja siis samanimeliste üksikvihtidega jne., kuni kogu kast on läbi kontrollitud. Teades kaalu tundlikkust, leitakse vahed grammides; lugedes siis mõne suurema vihi (näit. 50, 10 või 1) õigeks, lähtutakse sellest kui alusest ja arvutatakse vahede põhjal parandused kõigile vihtidele. Tähtis on, et kõik sama liiki vihid oleksid võrreldud sama taaraga ühekorraga; teise liigi võrdluse võib ka teisel ajal teha, aga jällegi ühe istungiga. Kaalu nulltäppi pole vaja teada, küll aga tundlikkust. Andmed koostatakse tabelisse.

<sup>1</sup> T. W. Richards, J. Am. Chem. Soc. 22, 144 (1900); Z. phys. Ch. 33, 605 (1900).

Vihidekasti kallibrimistabel.

Kaalu tundlikkus = 50, s. o. 1 üksus tasakaalutäpi arvus = 0.00002 g.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Taarad	Vihid	Tasakaalu- täpid	Vahed tasa- kaalutäpi- des	Vahed g-des	Vihide väärtused, kui ratsa- nik = 0,01 g	Vihide väärtused, kui 1 g võet- ud aluseks	Parandused mg-des/ täpsad	üm- mar- datud
0.01	ratsanik 10-ndal jaotisel	225			0,01000	0,00992	+0,08	+0,1
	0.1	231	-6	-0,00012	0,00988	0,00992	-0,04	0,0
	0.01'	230	-5	-0,00010	0,00990	0,00992	-0,02	0,0
	0.01''	230	-5	-0,00010	0,00990	0,00992	-0,02	0,0
0.02	ratsanik +0.01	231			(0,01988)			
	0.02	238	-7	-0,00014	0,01974	0,01983	-0,09	-0,1
0.05	0.02 + 0.01 + 0.01' + 0.01''	242			(0,04942)			
	0.05	236	+6	+0,00012	0,04954	0,04958	-0,04	0,0
0.1	0.05 + 0.02 + 0.01 + 0.01' + + 0.01''	231			(0,09896)			
	0.1	217	+14	+0,00028	0,09924	0,09916	+0,08	+0,1
	0.1'	220	+11	+0,00022	0,09918	0,09916	+0,02	0,0
	0.1''	222	+9	+0,00018	0,09914	0,09916	-0,02	0,0
0.2	0.1' + 0.1''	216			(0,19832)			
	0.2	218	-2	-0,00004	0,19828	0,19832	-0,04	0,0
0.5	0.2 + 0.1 + 0.1' + 0.1''	212			(0,49584)			
	0.5	216	-4	-0,00008	0,49576	0,49580	-0,04	0,0
1	0.5 + 0.2 + 0.1 + 0.1' + 0.1''	249			(0,99160)			
	1	249	+0	+0,00000	0,99160	0,99160	+0,00	0,0
	1'	248	+1	+0,00002	0,99162	0,99160	+0,02	0,0
	1''	246	+3	+0,00006	0,99166	0,99160	+0,06	+0,1
2	1 + 1'	214			(1,98322)			
	2	179	+35	+0,00070	1,98392	1,98320	+0,72	+0,7
5	2 + 1 + 1' + 1''	174			(4,95880)			
	5	217	-43	-0,00086	4,95794	4,95800	-0,06	-0,1
	5	264			(9,91674)			
10	5 + 2 + 1 + 1' + 1''	301	-37	-0,00074	9,91600	9,91600	+0,00	0,0
	10	300	-36	-0,00072	9,91602	9,91600	+0,02	0,0
	10 + 10'	272			(19,83202)			
20	20	270	+2	+0,00004	19,83206	19,83200	+0,06	+0,1

Märkusi tabeli koostamise ja tarvitamise kohta.

1. Kui taara on pahemal ja kaliibritav viht paremal kaalukausil, siis loomulikult suurem tasakaalutäpp osutab, et viht on kergem ja vahede lahtris tuleb arvule ette miinus.

2. 6-nda lahtri arvud saadakse, kui üks väikseimastest vihtidest (näites ratsanik) on loetud õigeaks ja sellest lähtudes 5-nda lahtri arvud vastavalt juurde arvatud. Sulgudes seisvad arvud on üleminekväärtused järgmisele suuremale vihtideliigile ja saadud 2-ses lahtris nimetatud vihtide 6-nda lahtri väärtuste liitmisel.

3. 7-nda lahtri arvudel on aluseks mõni suurem viht (1, 10, 50; näites 1 g). Kui tahetakse, et vihid oleksid absoluutselt õiged, tuleb see viht enne kaliibrimahakkamist võrdsustada mõne standardiga. Tavalisteks analüütilisteks otstarveteks on aga küllalt, kui vihid antud kastis isekeskis on kokkukõlas. — Selle lahtri arvud leitakse hõlpsasti, kui kirjutatakse välja kõigepealt põhivihi väärtus, nagu ta leitud eelmises lahtris, ja siis temaga kümnendvahekorras seisvate vihtide väärtused (10; 0.1; 0.01). Seejärel korrutatakse ta kahega ja kirjutatakse välja 2, 20, 0.2, 0.02 väärtused. Lõpuks jagatakse ta kahega ja saadakse 0.5, 0.05, 5, 50 väärtused.

4. Parandused leitakse otsekohe õige märgiga, kui 6-nda lahtri väärtustest maha arvata 7-nda lahtri väärtused.

5. Tavalises töös tarvitatakse 9-nda lahtri ümmardatud parandusi. Need kinnitatakse väikese tabelina vihtidekasti kaane sisemisele poolele. Paranduste tegemine on kõige hõlpsam, kui olakse harjunud võtma vihte alati kindlas järjekorras ja mitte tarvitama kaheliste asemel üksikuid vihte. 0.01", 0.1", 1" osutuvad seejuures liigseteks ja on parem nad kastist kõrvaldada<sup>1</sup>.

$$\text{Protokolli näide: Pt-tiigel 14: } 27.2459 + 0.0006 = 27.2465, \\ +0.1 - 0.1 + 0.7 - 0.1 = +0.6$$

6. Ülalkirjeldatud kaliibrimisviisi puuduseks on, et ta ei võimalda kontrolli võimalikkude lugemis- või arvutamisvigade suhtes. Nende ärahoidmiseks tuleb sama paaritunniline protseduur kaalumistega ja arvutustega korrata ja saadud tabelid võrrelda.

Juhul, kui ei ole käepärast teist vihtidekasti, võib talitada P. F. Weatherill'i<sup>2</sup> järgi kahekordse kaalumisega, võrreldes vihte kord pahemal, kord paremal kaalukausil, jagades osutunud vahed pooleks ja koostades leitud arvude põhjal tabeli analoogselt eelmisega. See viis nõuab rohkem kaalumisi ning arvutamisi, võimaldab aga saavutada suurema täpsuse.

<sup>1</sup> Üldse on vihtidekastid senini ebaratsionaalselt koostatud. Parim vihtide liigitus on: 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2 jne. Nendega saab teatava kaalu koostada kõige kiiremini ja väikseima vihtide arvuga. Vt. F. Sartorius, Z. anal. Chem. 91, 344 (1933).

<sup>2</sup> P. F. Weatherill, J. Amer. Ch. Soc. 52, 1938 (1930); Z. anal. Ch. 95, 165 (1933). Vihtide kaliibrimise kohta üldse vt. ka Kohlrusch „Leitfaden der prakt. Physik“, Treadwell „Lehrbuch d. anal. Chemie“ II ja Eaton, J. Amer. Ch. Soc. 54, 3261 (1932).

# Mõõtanalüüs.

## Üldosa.

### 1. Sissejuhatus.

Mõõtanalüüs (volumetria) on kvantitatiivse keemilise analüüsi eriharu. Ta käsitleb meetodeid aine koosseisu määramiseks ainega reageeriva teatud kangusega lahuse ruumala mõõtmise kaudu. Määramiseks tarvitavat lahust nimetatakse mõõtlahuseks, selle kangust väljendavat arvu — tema tiitriks, määramist ennast — tiitrimiseks. Vahendit, mille abil ära tuntakse reaktsiooni lõpp määratava aine ja mõõtlahuse vahel, kutsutakse indikaatoriks.

Mõõtanalüüsis kasustatavad reaktsioonid peavad vastama teatud tingimusile. Nad peavad: 1) kulgema kiiresti; 2) toimuma kindlas reageerivate ainete vahekorras, s. o. praktiliselt vaid ühes suunas; 3) reaktsiooni lõpp peab teravalt märgatav olema. Mitte kõik keemias ettetulevad reaktsioonid ei vasta neile tingimusile. Mõõtanalüüsi kui teaduse ülesanne on seepärast uurida ka, kuivõrd mingi keemiline reaktsioon kõlbab mõõtanalüütilisiks otstarbeiks.

Kuna mõõtanalüütilised meetodid võimaldavad vajaliku resultaadi saavutamist lihtsalt, kiiresti ja küllaldase täpsusega, siis on nad väga suure tähtsuse omandanud paljudel aladel, eriti aga seal, kus järjest tuleb teha suurel arvul sama liiki määramisi, nagu tehnikas tööstuse kontrollimisel, paljudel arstiteaduslikkudel aladel jne.

Mõõtanalüüsi võib liigitada meetodite aluseks olevate reaktsioonide iseloomu järgi kolme suurde liiki:

1. Kesendus- (neutraliseerimis-) meetodid.
2. Sadestus- ja kompleksmeetodid.
3. Hapendus-taandus-meetodid.

Eriti suur ja mitmekesine on kolmas liik. Ta jaguneb terveks reaks alarühmadeks, millest on tähtsaimad: a) j o o d- meetodid ja b) permanganatmeetodid.

Omaette harud mõõtanalüüsis moodustavad potentsiomeetria ja konduktomeetria. Mõlemasse võivad kuuluda peagu kõik hariliku mõõtanalüüsi reaktsioonid, erinevus seisab vaid reaktsiooni lõpp-punkti äratundmise tehnikas. Hariliku mõõtanalüütilise töö juures lõpp-punkti märgatakse vahenditult silmadega kas lahuse enda või juurdelisatud indikaatori värvimuutusest, sademe tekkimisest või mõnest muust säärasest nähust. Potentsiomeetrias ja konduktomeetrias kasustatakse aga lõpp-punkti äratundmiseks silmaga mitte nähtavaid füüsikalisi muutusi (esimeses — reaktsioonisegusse pistetud elektroodi potentsiaal, teises — segu elektrijuhtivuses).

## 2. Mõõtriistad.

Mõõtanalüüsis tarvitatakse lahuste mõõtmiseks: 1) mõõtkolbe, 2) bürette, 3) pipette.

Mõõtkolvid. Need on pika kaelaga seisukolvid, varustatud tavaliselt klaaskorgiga. Kaelal leidub neil ümberringi tõmmatud joon, mis määrab kolvi ruumala. Müügil leidub kolbe ka kahe joonega. Alumine näitab siis kolvi enda ruumala, ülemine aga näitab, kui kõrgele tuleb täita kolb vedelikuga, et väljavalamisel saada kolvil näidatud milliliitrid<sup>1</sup> vedelikku. Kriipsude vahe vastab väljakallamisel kolvi seintele jääva vedeliku hulga.

Mõõtkolbe ei tohi kuumutada. Nende ruumala muutub seejuures ja jahtumisel saabub algväärtus vaid õige aeglaselt tagasi. Kui lahuse valmistamisel on vaja soojendada, siis tuleb aine lahustada esiti mõnes teises nõus, jahutada ja seejärel alles üle loputada mõõtkolbi. Pole soovitatav ka jahutamine tunduvalt alla toatemperatuuri.

Büretid on silindrilised klaastorud jaotistega terveks, poolteks ja kümnendikkudeks milliliitriteks (tähistatud Euroopa päritoluga bürettidel veel ccm, cc, c. c. ehk cm<sup>3</sup>).

<sup>1</sup> Kuna mõõtanalüüsis on ruumala põhimõõtühikuks võetud liiter (lüh. l), see aga veidi erineb kuupdetsimeetrist (on sellest 28 mm<sup>3</sup> suurem), siis on õigem ja loogilisem 0.001 l nimetada mitte kuupsentimeetriks, vaid milliliitriks (lüh. ml), nagu see Ameerikas juba üldiselt viisiks.

Alumine ots on büretil peenemaks tõmmatud ja varustatud vedeliku jaokaupa väljalaskmise abinõuga. Odavam ning lihtsaim sääraste abinõudest on 4—5 cm pikkune kummitorutükike sisseaetud klaashelmega ning otsa seatud peeneotsalise klaastorukesega. Kummitoru pigistamisel helme kohalt tekib helme ja toru seina vahele kanalike, mille kaudu saab vedelikku välja lasta kas joana või tilkhaaval, olenedes sellest, kui tugevalt pigistatakse. Klaashelme asemel tarvitatakse ka vedrunäpitsat, milleks valitakse sujuvalt käsitsetav ja mitte liiga tugev näpits. Kallimad büretid on varustatud tavalisest külgesulatatud klaaskraaniga. Otse büreti pikendusel asuvad rõhtkraanid pole praktilised, sest nad hakkavad kergesti läbi laskma. Paremad on püstkraanid, mille südamik on ühtlasi väljalasketoruks. Neil on lihvitud osal vaid üks avaus, mille tõttu paremini ära hoidub soovimatu iseendast-tilkumine. Kraane määratakse vaseliiniga, kuid õige kergelt, nii et lahus ei rikunduks ega kraani ava ummistuks.

Pipetid on tavalisest lühikesed laiemad klaasilindrid külgejoodetud pika peene imemistoruga ülal ja umbes sama pika ning peene või veel peenema väljatõmmatud otsaga väljalasketoru all. Imemistoru alumisel poolel leidub pipeti ruumala määrav ringjoon.

Pipette valmistatakse 1—2—5—10—20—25—50—100 ml suuruses. Neist kõige rohkem tarvitatakse 20-, 25- ja 50-ml ruumalaga pipette, sest väiksemate juures on suhteline mõõteviga sageli liiga suur (0.2—0.6%). Teatava hoolega saab aga ka väiksema pipeti mõõteviga hoida madalamal kui 0.1%.

### 3. Mõõtriistade käsitlemine.

Puhastamine. Pikema seismise või ka tarvitamise juures koguneb mõõtriistade seintele sageli õhuke rasvakiht, mis takistab seina ühtlast niisutumist vedelikuga. See segab, eriti bürettide ja pipettide juures, vedeliku täpsamat mõõtmist, sest mitteniisutuvate kohtade tõttu voolab vedelikku mõõtriistast välja rohkem kui muidu. Märgata võib seinte ebapuhtust sellest, et seintele jääv vedelik tõmbub tilkadeks.

Kõige mõjuvam abinõu rasvakorra eemaldamiseks nõude seintelt on leeline kaaliumpermanganadi-lahus (näit. 10 g  $\text{KMnO}_4$  + 10 g tehnik. NaOH veerand liitri vee kohta). Nõud

lopütatakse kõigepealt hariliku kraaniveega. Permanganadi-lahus kallatakse mõnda kaussi või keeduklaasi. Bürett pöör-dakse ümber, pannakse ülemise avausega lahusesse ja ime-takse kraani otsa seatud kummitoru abil kuni kraanini täis. Kraan suletakse ja bürett jäetakse väheseks ajaks seisma. Siis lastakse lahus välja, imetakse uuesti sisse ja tehakse nii kolm-neli korda. Lõpuks jäetakse puhastuslahusega täide-tud bürett seisma veidi pikemaks ajaks (üle lõunavaheaja, üle-öö). Pipettidega toimetatakse samuti. Ühte otsa kinni-tatakse seejuures tükk kummitoru ühes näpitsaga; perman-ganadilahust ei tule aga mitte kummiga kokkupuutumisse lasta.

Peale seismist lastakse lahus välja, lopütatakse esiti veega ja siis soolhappega, et kõrvaldada orgaaniliste ainete hapendamisel seintele tekkinud  $MnO_2$ . Seejuures tekkiv kloor toetab omakorda puhastamist. Lopütatakse siis kraani all ja lõpuks paarile korrale mõne ml dest. veega. Büreti puhastamisel tuleb puhastada ka kraan, loputada, pühkida ning määrida õige kergelt vaseliiniga.

Kuivatada bürette ja pipette pole tavaliselt vaja. Enne tarvitamist tuleb aga 3—4 korda loputada paari ml mõõde-tava lahusega. Ka mõõtkolbe tuleb kuivatada vaid enne kaliibrimist. Kuivatamiseks eemaldatakse kõigepealt lopu-tusvesi, niipalju kui võimalik, nõrutamisega ja raputamisega ning imetakse siis vesipumba abil läbi puhast õhku. Alko-holi või eetrit kuivatamiseks tarvitada pole soovitatav, sest har-ilikult sisaldavad nad jälgedes õli, ja nõu määrduv vaid uuesti. Soovitamam on seks otstarbeks atseton. Samuti ei või tarvitada kuivatamiseks kompressorist tulevat õhku, sest see toob õli kaasa. Tuleb hoiduda ka suuga õhu läbipuhu-misest, hingeõhus leiduvate higijälgede tõttu. Küll võib aga suuga õhku läbi imeda, kui vesipumpa pole käepärast.

**T ä i t m i n e.** Lahuste valmistamisel mõõtkolbides ooda-takse enne lõplikku täitmist, kuni lahus saavutanud toatem-peratuuri (15—20°). Erilist tähelepanu tuleb pöörda kor-ralikule läbisegamisele. Pika ja kitsa kaelaga mõõtkolvis ei toimu segunemine sugugi mitte kergesti. Täidetuks loe-takse mõõtkolb, kui kolvi rõhtpinnal seistes ja vedeliku kol-vi kaelalt ning korgilt alla nõrgunud olles, meniski kõige alumine punkt kolvi kaelal oleva ringjoonega asub ühel ta-sapinnal.

Büretid täidetakse lehtri abil üle ülemise kriipsu. Väljalasketorusse jäänud õhu mullid eemaldatakse kraani või näpitsa äkiliste lühikeste avamistega, helmessulu puhul tugevate pigistustega, nii et väljavoolav juga viiks õhumullid kaasa. Valvatakse, et kummitorusse ei jääks pidama ühtki mulli. Täidetakse uuesti, eemaldatakse lehter ja lastakse lahus ülemisele kriipsule. Seismisel kaitstakse büretti kummuli pealepandud katseklaasiga.

Pipetid täidetakse imedes. Et vedelik mitte suhu ei sauks, imetakse ettevaatlikult ja valvatakse, et pipeti alumine ots vedelikust välja ei tuleks, mille tagajärjeks oleks osa vedeliku suhu kargamine. Kõige kindlam on kohe algul seada pipeti ots küllalt sügavale ja pahema käega hoida pipetti ülestõstmise eest imemisel.

Väljalaskmine. Kuna vedeliku väljalaskmisel osa vedelikku jääb seintele ning sealt aegamööda järele jookseb, siis võib see asjaolu põhjustada nn. järeljooksu vea. Seda viga saab vältida, kui täpsalt ühteviisi vedelikku välja lasta mõõtriista kaliibrimisel ja hiljem tema tarvitamisel. Bürettide juures tuleb mõlemal juhul lasta suurem osa vedelikku kaunis kiirelt, lõpp (1—2 ml) aga tilkhaaval umbes 1 minuti sees. Kogu vältus oleks umbes 2 minutit, nagu seda nõuab harilikult ka iga üksik tiitrimine.

Iga väljalasu järel mitte unustada puudutada väljalasketosa klaasi seinaga või segamispulgaga, rippuma jäänud vedeliku reaktsioonisusse viimiseks.

Pipettide juures on kõige kindlam, otstarbekohasem ning kiirem talitada järgmiselt: hoida pipett otse püsti, väljajooksu-avaus panna vastu klaasi või kausi seina, lasta vedelikul vabalt välja joosta ja niipea kui vaba jooks lõppenud, pipett otsekohe ära võtta. Ei pea mitte püüdma pipetti jäävat tilka välja saada raputamise või puhumisega, sest sellega on tingimata seotud teatav ebatäpsus. Samuti pole mõtet hoida pipetti peale väljajooksu lõppu mõnda aega (10"—15") vastu seina, nagu seda sageli soovitatakse, sest kui seda teha, peab see alati ühteviisi toimuma, seda on aga tegelikult kaunis raske täpsalt läbi viia.

Lugemine. Bürettide ja pipettide lugemisel hoitakse silm meniskiga samal kõrgusel. Pipettide ja bürettide juures, millel kriipsud tõmmatud ümberringi, on kerge seada silm õigele kõrgusele; tuleb vaid vaadata, et kriipsu ees- ja

tagaosa kokku langeksid. Bürettide juures, millel kriipsud ei ole tõmmatud ümberringi, on see raskem. Säärastelt bürettidelt lugemise hõlbustamiseks ja kindlustamiseks on esitatud mitmesuguseid abinõusid<sup>1</sup>, nagu väikest peeglit, letrit, ringjoonega varustatud läbipaistvat tselluloidvõru jne. Teatava vilumuse juures tunneb silm aga ka ilma mingi abinõuta paraja kõrguse.

Läbipaistvate vedelikkude juures loetakse ikka meniski kõige alumine punkt. Hästi teravalt on näha meniski allapoole kumer joon, kui büreti vastu tagant hoida tükk pool-läbipaistvat valget (näit. filter-) paberit ja vaadata vastu valgust. Tumedate vedelikkude (permanganadilahus; joodilahus) puhul on parem lugeda vedeliku ülemist äärt. Peasi on, et loetaks tiitrimise algul ja lõpul ühte viisi.

Harilikult büretilt loetakse terved ning kümnendikud kriipsude järgi ja sajandikud hinnatakse silmaga. Teatava vilumusega saavutatakse hõlpsasti lugemistäpsus  $\pm 0.02$  ml. Sellest on küllalt, kuna iga tiitrimise enda täpsus piirdub umbes ühe tilgaga. Tilga suurus tuleb igal büretil määrata kohe algul, lastes välja aeglaselt 20 tilka ja mõõtes büretil nende ruumala. Kui tilk on liiga suur, siis tuleb büreti väljalaskeava veidi vähendada. Paras on ava, millega ühest milliliitrist saab umbes 25 tilka.

#### 4. Mõõtriistade kaliibrimine.

Täpsamad mõõtriistad on ostes õige kallid ja ometi ei või neid sellegipärast alati usaldada. Keemialaboratooriumis tuleb seepärast tarvitada omakaliibritud riistu. Seega langeb ära olenevus vabriku andmeist, harjutatakse end täpsas töös ja hoidutakse ka isiklikust omapärast tingitud veast töö juures.

Kaliibrimist on kõige soovitamam toimetada kaaluliselt, teatava temperatuuri juures hoitava veega.

Aluseks mõõtriistade ruumala määramisel on nn. „tõeline“ liiter, s. o. ruumala, mille omab 1 kg vett õhuvabas ruumis suurima tiheduse ( $+4^{\circ}$ ) juures. See on iseendast täiesti muutumatu suurus. Kuna aga klaasi soojuspaisumise tõttu klaasnõu ruumala temperatuuri muutumisega muutub, siis on võimatu säärane mõõtriist, mis iga temperatuuri juu-

<sup>1</sup> Vt. näit. Keemia teated 1, 76 (1932).

res näitaks „tõelist“ ruumala. Tuleb leppida sellega, et ta teatava kraadi juures seda teeb, madalama või kõrgema temperatuuri juures aga näitab vastavalt vähem või rohkem. Praegusel ajal on üldiselt selleks temperatuuriks, mille juures 1-liitiline kolb tõesti 1 l ruumala omab, valitud 20°.

Iga kraad temperatuurimuutumist muudab klaasnõu ruumala umbes  $\frac{1}{40\,000}$  tema algväärtusest. Me võime seega, kui soovime, arvutada antud nõu tõelise ruumala ka mõne muu temperatuuri juures valemi abil:

$$V_{t'} = V_t \left( 1 + \frac{t' - t}{40\,000} \right).$$

Näit., kui meil  $t = 20^\circ$  juures kolvi ruumala on 1000.00 ml, siis 15° juures on ta  $V_{15^\circ} = 1000.00 \left( 1 + \frac{15 - 20}{40\,000} \right) = 1000 \cdot \frac{39\,995}{40\,000} = 999.875$  ml.

Kui me tahaksime vahenditult kontrollida oma liitrilist kolbi, siis peaksime õhuvabas ruumis sinna sisse kaaluma 1 kg 4-kraadilist vett, kuna kolvi enda  $t^\circ$  peaks olema 20°. Kuna see pole läbi viidav, siis tegelikult tehakse teisiti. Töötatakse harilikku tingimuste juures, leitakse aga arvutuse teel, arvesse võttes vee, õhu ja vihtide erikaale ning klaasi soojuspaisumistegurit, kui palju vett antud tingimusil tuleb sisse kaaluda, et kolvi ruumala 20° juures oleks tõeliselt 1 l (või teiste riistade juures vastav osa või kordne sellest). Kuidas neid arvutusi läbi viia, seda võib mõnest suuremast raamatust järele vaadata, me anname siin aga säärase arvutuste põhjal saadud arvud väikese tabelina. Tabel (lühendatult ning muudetult I. M. Kolthoff'i raamatust „Die Massanalyse“ II) näitab grammides, kui palju tuleb 1 kg-st vähem vett sisse kaaluda 1-liitrilisse kolbi  $t^\circ$  juures, et see kolb 20° juures omaks ruumala täpsalt 1 l.

Tabel mõõtriistade kaliibrimiseks.

t	g	t	g	t	g
9	1.563	16	2.200	23	3.407
10	1.614	17	2.341	24	3.618
11	1.685	18	2.492	25	3.839
12	1.766	19	2.653	26	4.070
13	1.857	20	2.824	27	4.311
14	1.958	21	3.005	28	4.562
15	2.069	22	3.196	29	4.823

Arvud on saadud, lugedes baromeetri rõhuks 760 mm, välisõhu temperatuuri võrdseks vee temperatuuriga, õhuniiskuse keskmiseks ning valgevask-vihtide erikaaluks 8.4. Pole tegeliku kaliibrimise juures õhurõhk mitte 760 mm, siis iga mm kohta alla selle tuleb ülaltoodud arve vähendada 1.4 mg võrra, üle selle — suurendada. Erineb vee temperatuur õhu temperatuurist, siis iga kraadi kohta, mille võrra õhu temperatuur on vee omast kõrgem, tuleb tabeli arve vähendada 4 mg võrra ja vastupidi. Õhuniiskuse mõju võib täiesti tähele panemata jätta, samuti ka võimalikud väiksemad eri-

nevused vihtide erikaalus. Harilikult jäetakse tähele panemata ka ülalmainitud erinevused õhurõhus ja temperatuuris, sest nende väärtus on harilikult alla muude vigade piiri.

**Mõõtkolbide kaliibrimine.** Kolb olgu täiesti kuiv ja puhas ning pikemat aega seisnud samas ruumis, kus seisab kaliibrimiseks tarvitatav destilleeritud vesi. Kolb asetatakse paremale kaalukaasile ja tareeritakse kõigepealt tühjalt. Siis pannakse taarale juurde nii mitu grammi, kui mitu ml kolb peab mahutama; kolvile aga lisandatakse vee temperatuurile vastav tabelist võetud arv vihte, silmas pidades muidugi, et tabeli arvud käivad 1 l kohta. Näit., kui kaliibritakse 250 ml-list kolbi 17<sup>o</sup>-lise veega, siis pannakse kolvi poolele

$$\frac{2.341}{4} = 0.585 \text{ g.}$$

Edasi kallatakse kolbi vett, kuni kaal jõuab tasakaalu. Valvatakse, et vesi ei satuks kolvi kaelale. Sinna sattunud tilgad eemaldatakse filterpaberiga. Täppis tasakaalustamine toimub vee lisandamisega või äravõtmisega kapillaartorukese abil.

Niipea kui on korda läinud saavutada tasakaal, võetakse kolb, pannakse seisma rõhtpinnale ja kleebitakse kaela ümber mitmekordse kihina sirge äärega pabeririba nii, et paberi äär ja meniski kõige madalam punkt oleksid ühes tasapinnas. Nüüd kallatakse vesi välja ja kaetakse paberi äär ning juuresolev kaelaosa ühtlaselt vahaga või parafiiniga. Peale jahtumist asetatakse kolvi suu mõnele kohasele alusele, millel on võimalik kolvi mõnusamalt pöörda, seatakse noatera vastu paberi äärt ja pöördakse kolb oma telje ümber kord ringi, nii et paberi ääre vastu tekiks ühtlane terav ringjoon. Sule või pintslikesel abil pannakse sellele joonele tilk kanget fluorvesinikhapet ja veetakse see tilk, kolbi küliti hoides ja pöördes, üle kogu joone, tähele pannes, et hape joont üleni niisutaks. Paari minuti pärast loputatakse hape tugeva veejoaga minema, kuivatatakse kael, soojendatakse, pühitakse kuivatuspaberiga vaha või parafiin ära ja kolb on valmis. Igaks juhuks tuleb ta veel kontrollida: täita kuni kriipsuni veega, asetada kaalule ja vaadata, kas tasakaal on endiselt püsimas. Kui mitte, siis vihtide äravõtmisega või juurdepainemisega määratakse vajalik parandus.

Täpsalt samuti kontrollitakse juba enne kriipsuga varustatud kolvid.

**Pipettide kaliibrimine.** Pipette, samuti kui bürette, ei kaaluta endid, vaid kaalutakse neist väljalastud vesi.

Korralikult puhastatud pipeti ülemisele torule kleebitakse kitsas riba millimeeterpaberit ja määratakse kõigepealt umbkaudu kriipsu asukoht, kas sulgedes alt näpuga ja ülalt büretist vett sisse lastes, või jälle imedes sisse tarviliku hulga vett mõnest väiksemast mõõtsilindrist.

Kui palju vett  $t^0$  juures peab välja laskma  $v$  ml-line pipett, et ta oleks kokkukõlas  $20^0$  peale kaliibritud mõõtkolvi?

Kui tähistame küsimuse all oleva hulga  $p$ -ga, tabelis  $t^0$ -le vastava arvu  $a_t$ -ga, siis leiame vastuse järgmise lihtsa valemi abil:

$$p = v - \frac{a_t \cdot v}{1000} \text{ grammi.}$$

Näide: Kaliibrime 25 ml-list pipetti 18<sup>0</sup>-lise veega. Pipetist väljalastud vesi peab siis kaaluma

$$25 - \frac{2.492 \cdot 25}{1000} = 25 - 0.0623 = 24.9377 \text{ g.}$$

Imeme nüüd kaliibrimisvett veidi kõrgemale märgist, suleme pealt näpuga, kuivatame alumise otsa väljastpoolt ja, hoides pipeti otsa vastu klaasi seina, laseme kuni märgini välja joosta. Laseme siis vee nii, nagu lk. 130 juhatatud, kaalutud suuremasse kaaluklaasi, paneme kaane peale ja kaalume. Leidsime, ütleme, 24.8564 g. Pipett on seega  $24.9377 - 24.8564 = 0.0813$  g võrra väike. Mõõdame pipeti ülemise toru siseläbimõõdu ja arvutame juuresoleva tabeli põhjal, kui mitu mm tuleb märk kõrgemale panna.

On pipeti toru  $\varnothing$  näit. 6 mm, siis tuleb märk teha  $\frac{35 \cdot 8}{100} = 2.8$  mm ülespoole. Talitame endiselt ja leiame nüüd

Tabel.

$\varnothing$ mm	1 ml = mm	$\varnothing$ mm	1 ml = mm
3	141	5.5	42
3.5	104	6	35
4	79	6.5	30
4.5	62	7	26
5	51	7.5	22.5

24.9400 g. Kuna lahkumine on arvutatud väärtusest alla 5 mg, siis seda märki võib lugeda heaks. Lõikame nüüd pabeririba täpsalt märgi kohalt läbi, eemaldame ülemise osa

ja etsime ringjoone samuti, nagu mõõtkolbide juures kirjeldatud. Kontrollime siis kolmekordse kaalumise teel ja võtame keskmise. See ei tohi erineda arvutatud suurusest üle  $\pm 0.1\%$ , suurematel pipetidel peaks viga olema aga alla  $\pm 0.05\%$ .

**Bürettide kaliibrimine.** Büretil tuleb määrata kõigepealt väljajooksu kestus täiesti avatud kraani või näpitsa puhul. Väljajooksu-ava olgu niivõrd kitsas, et 50-ml bürett tühjeneks umbes poolteise minutiga.

Edasi kontrollitakse büretti samuti, nagu see kirjeldatud pipettide puhul, vahemikkudes 0—5, 0—10, 0—15 jne. kuni 50 ml. (Ka igat üksikut tiitrimist edaspidi tuleb alustada ikka nullpunktilt.) Välja tuleb lasta täpsalt, nagu hariliku tiitrimise juures (vt. lk. 130). Määramisi korratakse, kuni vahe vastavate kaalumiste vahel ei ületa 10 mg.

Kui büreti vead ületavad  $\pm 0.03$  ml, tuleb neid arvestada ja valmistada korrekturetabel. Tabelis pahempoolsesse püstlahtrisse kantakse büreti ml-id: 0—5—10—15 jne., parempoolsesse lahtrisse vastavad parandused. Võib anda korrekturetabelile ka diagrammi kuju, mis on eriti näitlik, kui püstteljele ülalt alla kanda büreti ml-id, rõhtteljestikku vastavalt büreti vead 0.01 ml-tes ja leitud punktid ühendada. Saadud kõver näitab suurendatult büreti seinte kõrvalekaldumisi silindri kujust ja võimaldab otsekohe leida paranduse igale kohale büretil.

Korrekturetabel ja bürett varustatakse mingi ühise määrgiga ja tabel riputatakse kõige parem sama statiivi külge, kuhu on kinnitatud bürett.

## 5. Mõõtanalüütilised lahused.

Nagu algul juba mainitud, tarvitatakse mõõtanalüüsiks täpsalt määratud kangusega (kontsentratsiooniga) lahuseid. Lahuste valmistamisel lähtutakse peaaesjalikult kahest seisukohast, olenevalt lahuse otstarbest. Kui lahust tarvitatakse mitmesuguste ainete määramiseks, siis tehakse nn. normaallahused, kui aga lahust vajatakse mingi ühe aine määramiseks, siis on kasulikum teha nn. empiirilise lahuse.

Normaallahus sisaldab ühes liitris („töelises“) 1 grammekvivalenti ainet. Grammekvivalent (lühil-

dalt vaal) on aine ekvivalentkaal grammides. Ekvivalentkaalu leiame, kui jagame aine molekulaalu tema väärisusega, s. o. ioonlaengute ehk elektronide arvuga, millega aine reaktsioonist aktiivselt osa võtab. See on, tähendab, ühele ioonlaengule ehk „aktiivsele“ elektronile vastav ainehulk.

Nimetades molekulaalu grammides lühidalt „mooliks“ ja tähistades väärisuse  $n$ -ga, võime kirjutada: vaal =  $\frac{\text{mool}}{n}$ .

### Näited.

Kesendusreaktsioonid tähendavad oluliselt vesinikja hüdroksüül-iooni ühinemist veeks:  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ . Mõlemad on ühelaengulised ioonid; seega, kui näiteks hape saadab reaktsiooni ühe vesinik-iooni, siis tema ekvivalentkaal on sama, mis molekulaal; saadab ta neid kaks, on ekvivalentkaal pool molekulaalust; kui ta saadab kolm, —  $\frac{1}{3}$  jne.

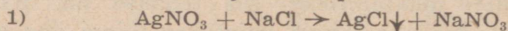
Ühealuselistel hapetel ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ ) on ekvivalentkaal alati võrdne molekulaaluga. Mitmealuselistel hapetel ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) ei ole see aga mitte nii. Väävelhape reageerib harilikult mõlema vesinikuga, tema ekvivalentkaal on seepärast  $\frac{98.08}{2}$ , ühenormaalne väävelhappelahus (lühendatult:  $1nH_2SO_4$ ) sisaldab seega liitris 49.04 g  $H_2SO_4$ . Fosforhape võib aga reageerida kolmiti:

- 1)  $H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$ ;
- 2)  $H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$ ;
- 3)  $H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$ .

Kesendades fosforhapet indikaator metüüloranži (vt. lk. 159) abil, toimetame reaktsiooni esimese võrrandi järgi. Tarvitades indikaatoriks fenoolftaleiini, viime reaktsiooni läbi teise võrrandi järgi. Kolmanda võrrandi järgi pole reaktsioon aga ühegi indikaatori abil läbiviidav.

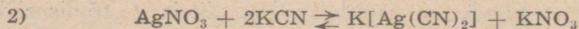
Õeldu põhjal võib ühenormaalset fosforhapet valmistada kahe-  
suguse kangusega: esimese võrrandi järgi sisaldusega 98.04 g  $H_3PO_4$  liitris, teise võrrandi järgi —  $\frac{98.04}{2} = 49.02$  g  $H_3PO_4$  liitris. Nagu näha, täiesti erineva kangusega lahused, ometigi aga mõlemad normaalsed. Peab seepärast säärase lahuste juures, mis võivad mitmeti reageerida, normaalsust mainides tingimata juurde lisama, missuguseks reaktsiooniks nad on tehtud.

### Sadestus- ja kompleksreaktsioonid.



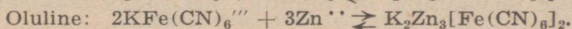
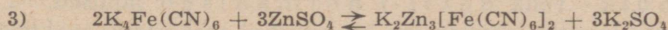
Oluline on reaktsioonis:  $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ .

Esinevad ühelaengulised ioonid, seega ekvivalentkaal võrdub molekulaaluga nii hõbenitratil kui ka naatriumkloriidil.



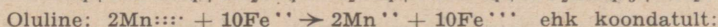
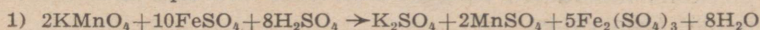
Oluline:  $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$ .

Siin võib reageerivate lahuste normaalsus tugineda kas hõbeioonile või jälle tsüaan-ioonile. Esimesel juhul sisaldab  $1n\text{AgNO}_3$  ühes liitris ühe mooli  $\text{AgNO}_3$  ja  $1n\text{KCN}$  kaks mooli  $\text{KCN}$ . Teisel juhul sisaldab  $1n\text{AgNO}_3$  liitris pool mooli  $\text{AgNO}_3$  ja  $1n\text{KCN}$  ühe mooli  $\text{KCN}$ . Niisugustel puhkudel, nagu siin, peab normaalsuse määramisel peale reaktsiooni ka ära tähendama, missuguseiooni suhtes normaalsus on arvatud.

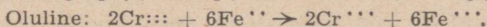
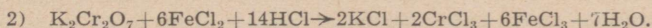


Iga  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -molekuli juures tuleb siin arvestada 3 laengut,  $n\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  sisaldab seega liitris  $\frac{368,30}{3} = 122,77$  g  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Iga  $\text{ZnSO}_4$  juures tuleb arvestada 2 laengut,  $n\text{ZnSO}_4$  sisaldab seega  $\frac{161,44}{2} = 80,72$  g  $\text{ZnSO}_4$  liitris.

### Hapendus-taandus-reaktsioonid.

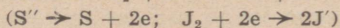
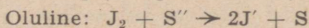
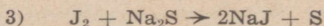


Reaktsioon seisab nähtavasti selles, et iga raua-aatom annab ära ühe elektroni ( $\text{Fe}'' \rightarrow \text{Fe}''' + e$ ), iga mangani-aatom võtab juurde 5 elektroni ( $\text{Mn}::: + 5e \rightarrow \text{Mn}''$ ). Sääraseid ülehüppavaid elektrone mõistsimegi eelpool „aktiivsete“ elektronide all. Kaaliumpermanganadi ekvivalentkaal on seega  $\frac{1}{5}$  molekulkaalust ja  $1n\text{KMnO}_4$  sisaldab  $\frac{158,03}{5} = 31,606$  g  $\text{KMnO}_4/\text{l}$ . Ferrosulfati ekvivalentkaal on aga samane molekulkaaluga, sest iga molekul reageerib siin vaid ühe elektroniga;  $1n\text{FeSO}_4$  sisaldab seega 151,9 g  $\text{FeSO}_4/\text{l}$ .



Iga kroomi-aatom saab siin raua-aatomeilt 3 elektroni, 2 Cr saavad 6 elektroni,  $1n\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sisaldab seega  $\frac{294,23}{6} = 49,038$  g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{l}$ .

Raua kohta maksab sama, mis öeldud eelmise näite puhul.



$n\text{J}_2 = 126,93$  g  $\text{J}_2/\text{l}$ ;  $n\text{Na}_2\text{S} = \frac{78,05}{2} = 39,025$  g  $\text{Na}_2\text{S}/\text{l}$ .

Normaallahuste vooruseks, mille tõttu neid üldiselt tarvitama on hakatud, on see, et nad samalaadsete reaktsioonide juures on samaväärsed, ekvivalentsed. Näit. 10 ml ükskõik missugust normaalset hapet tarvitab kesendamiseks ka just 10 ml ükskõik missugust normaalset alust. Tege-

likkudeks otstarveteks on täisnormaalsed lahused harilikult liiga kanged; väiksemate ainehulkade määramisel kulub neid vähe, suhteline mõõtmisviga on seetõttu suur. Tarvitatakse seepärast lahjemaid lahuseid: 0.5n, 0.1n, 0.05n, 0.01n; kõige sagedamini leiavad tarvitamist 0.1n, nn. kümnendik- (ehk detsi-) normaalsed lahused. Lahjemate lahuste tarvitamine on piiratud raskustega reaktsiooni lõpp-punkti äratundmises.

Empiirilised lahused leiavad sagedat tarvitamist tehnikas, kus tegemist järjest ühe ja sellesama aine määramisega. Need on lahused, mille 1 ml vastab täpsalt mingile ümmargusele hulgale määratavast ainest, näit. 1 mg-le. Siis kaalutise juures 0.1 g näitab tiitrimiseks kulunud ml arv otsekohe määratava sisuosa  $\% \%$ , ilma et oleks enam vaja mingit lisaarvutust.

Mõnikord leiavad tarvitamist veel nn. molaarsed lahused. Need on lahused, mis ühes liitris sisaldavad ühe mooli ainet. 2m-lahus sisaldaks siis liitris 2 mooli, 0.1m-lahus ühe kümnendiku mooli jne. Üldse on soovitatav eksituste vältimiseks mitmeti reageerivate ainete lahuste kangust väljendada normaalsuse kõrval ka molaarsuses, siis on otsekohe näha, millise reaktsiooni suhtes on arvatud normaalsus.

## 6. Mõõtlahuste valmistamise tegelik läbiviimine.

### 1. Täpsa normaalsusega lahus otse kaaludes.

Kaunis tülikas ülesanne. Tasub end vaid ainete juures, mis täiesti puhtad ja muutumatud nii tahkelt kui lahustunud (näit.  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KBrO_3$ ,  $KH(JO_3)_2$ ,  $Na_2C_2O_4$ ,  $NaCl$  ja mõned vähesed muud ained; mingil tingimusel mitte aga näit. jood). Kaalutud või tareeritud klaasi kaalutakse nõutav hulk ainet 0.1 mg täpsusega. Igal aine juurdelisamisel või äravõtmisel tuleb kaal areteerida ja klaas kaalukapist välja võtta. Valvatagu, et näpud seejuures oleksid puhtad ja kuivad. Kaalutis viiakse leetri abil kaliibritud mõõtkolbi; see on asetatud suuremale musta läikpaberi poognale, et tähele panna ja ära hoida võimalikku ainekadu. Klaasi ja leetri külge jäänud osakesed loputatakse destilleeritud veega kolbi ja lahustatakse aine kolvis täielikult. Kontrollitakse lahuse temperatuuri, oodatakse, kuni saavutatud harilik toatemperatuur, nagu seda omab pikemat aega toas seisnud dest. vesi, loputatakse pritspudeli abil termomeeter ja täidetakse kolb, kogu aja liigutades, kuni kaelani. Kuivatatakse siis klaaspulgale keeratud filterpaberiga kael, mis muidugi vaid dest. veega tohib koos olla, ja täidetakse pipeti abil kolb lõplikult kuni kriipsuni. Pannakse kork peale ja segatakse korralikult. Kontrollitakse veelkord temperatuuri ja märgitakse pudelile, milles lahust alal hoitakse. Kolvist pudelisse ülekallamisel loputatakse pudel enne 3—4 korda mõne ml valmistatud lahusega.

### 2. Täpsa normaalsusega lahus arvutatud veehulga juurdelisamise teel.

On hõlpsam ja mõnusam viis kui eelmine. Võetakse apteegikaalul veidi rohkem ainet kui vaja, kaalutakse võetud hulk analüütilisel kaalul 0.1 mg täpsusega, lahustatakse

mõõtkolvis samuti kui eelmise viisi juures ja lisatakse siis büretist proportsionaalselt kaalutise liiale vett juurde. Liig peab muidugi olema nii väike, et vesi ära mahuks kolbi. Eriti otstarbekohased on siin kolvid laiendusega kaelas.

Näide:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ekv.-kaal on 52.98. 1 l 0,1n $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tarvis tuleks seega võtta 5.298 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Meie kaalutis oli aga 5.3234 g, seega 0.0154 g rohkem.  $5.298 : 0.0154 = 1000 : x$ . Vastavalt sellele tuleb li-

sandada  $\frac{1000 \cdot 0.0154}{5.298} = 2.9$  ml vett.

### 3. Ligikaudse normaalsusega lahuse faktoriga täpsa normaalsuse peale ümberarvutamiseks.

Lihtsaim ja kergeim viis; leiab kõige üldisemat kasustamist. Kaalutakse aine ligikaudselt apteegikaalul, lahustatakse otsekohe pudelis nõutavas veehulgas, mida rahulikult mõõtsilindriga võib mõõta, filtritakse, kui vaja, sest siin ei tarvitse aine tavalisest sugugi olla eriti puhas) ja määratakse peale segamist ning toatemperatuuri saavutamist lahuse tiiter kohase „põhiaine“ abil. Leitud tiitri suhet ekv.-kaalust tuletatud teoreetilise tiitriga nimetatakse lahuse faktoriks. Temaga lahuse ml korrutades leiame otsekohe, kui mitmele täpsa normaalsusega lahuse ml-le vastab meie lahuse äratarvitatud ml-te arv.

Näide: 0,1nNaOH sisaldab 4.000 g NaOH/l; meie lahuses osutus aga 3.946 g NaOH/l. Lahuse kanguse suhe 0,1nNaOH kangusega on seega  $3.946 : 4.000 = 0.9865$ . Kui korrutada selle arvuga meie lahuse ml-eid, leiame 0,1n-lahuse vastava ruumala. Näit. 10.00 ml meie lahusest vastab  $10.00 \times 0.9865 = 9.86$  ml 0,1nNaOH.

## 7. Põhiained.

Soovitav on kõiki lahuseid, olgu nad valmistatud kuis tahes, enne tarvitamist nende kanguse suhtes kontrollida. Tingimata tarvilik on see aga sääraste lahuste puhul, mis pikemat aega on laboratooriumis seisnud tarvitamata. Paljud töölahused ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  jne.) muutuvad ka hoolsa valmistamise ja hoidmise juures aja jooksul veidi iseendast. Kõik lahused aga võivad muutuda auramise või hooletu käitlemise tagajärjel. Seetõttu tuleb aeg-ajalt kontrollida ka alalises tarvituses olevaid lahuseid. Seismajäänud lahuste jääke bürettidest ei maksa kunagi tagavaralahustesse tagasi valada.

Mõõtlahuste tiitri täpsaks kontrollimiseks kasustatakse nn. „põhiaineid”. Nõudmised, millele kõlvuline põhiaine peab vastama, on järgmised: 1) aine peab laskma end kergesti puhtalt valmistada; 2) tema puhtus peab olema tundlikkude kvalitatiivsete katsete abil kergesti tõestatav; 3) aine peab muutumatult alal hoiduma; 4) ta ei tohi hügrokoopiline olla, vähemalt mitte kaalumisel märgatavalt niiskust juurde tõmmata; 5) ta peab vastava mõõtlahusega ladusalt reageerima.

Lahuse tiitri kontrollimisel põhiainega on kõige kindlam kaaluda vähemalt kolme keeduklaasi igäühte niipalju põhiainet, et igaks tiitrimiseks küluks 25—45 ml mõõtlahust. Vajalik hulk tuleb muidugi enne umbkaudu arvutada. Kaalumisi on kõige mõnusam toimetada niimoodi, et võetakse kaaluklaasi teatav tagavara põhiainet, kaalutakse anal. kaalul täpsalt, raputatakse osa esimesse klaasi, valvates, et ainet kuskile mujale ei satuks, kaalutakse uuesti, raputatakse järgmine osa teise klaasi jne. Kaalumiste vahedest leiame võetud kaalutiste suurused. Tiitrida tuleb täpsalt vastavate eeskirjade järgi.

Kuna kaalutised on mitmesugused, siis tarvitavad nad ka erinevaid hulki mõõtlahuseid. See on hea, sest sel teel hoidutakse nn. subjektiivse vea eest alateadlikult püüda järgnevate tiitrimiste puhul tarvitada sama arvu ml-eid, mis kulus esimesel tiitrimisel. Siinjuures aga ähvardab teisest küljest hädaoht teadmata arvu ml-te juures üle tiitrida, s. o. rohkem kui vaja lisandada lahust. Selle kartuses juba varakult tilgutama hakates, venib aga katse väga pikale; sel korral on soovitav enne tiitrimist õige umbkaudselt (peast) arvutada, kui palju umbes võiks lahust minna võetud kaalutisele. Tiitrimistulemuste põhjal arvutatakse lahuse faktor.

Näide. Määrata 0.1nHCl tiiter soodaga.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ekv.-kaal on 52.98, 10 ml 0.1n-lahust vastavad seega 0.05298 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 50 ml ~0.25 g. Kaalutised peavad nähtavasti olema umbes 0.15 g ja 0.25 g vahel. Võtsime g: 0.2245; 0.2491; 0.1716. Tiitrimisel kulus ml: 43.73; 48.53; 33.44.

Faktori, s. o. arvu, millega korrutada meie happe ml-eid, et saada täpsalt 0.1n-happe ml-te arvu, leiame järgmiselt. Tähistame faktori f-ga, määratava happe ml-te arvu a-ga, normaalse happe ml-te arvu b-ga. Siis

$$a \cdot f = b.$$

b me leiame sooda kaalutiste põhjal, kuna eeskätt juba teame, et 1 ml 0.1nNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sisaldab 0.005298 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, seega ka 1 ml 0.1nHCl vastab sellele hulgale. Tähistades kaalutist üldiselt k-ga, normaalse lahuse 1 ml-le vastavat ekvivalentväärtust üldiselt e-ga, tuletame üldise valemi kõikideks säärasteks arvutusteks:

$$b = \frac{k}{e}; \quad a \cdot f = \frac{k}{e}; \quad f = \frac{k}{a \cdot e}$$

Praegusel juhul leiame faktorid: 0.9687; 0.9687; 0.9685.

Keskmine: 0.9686. Kuna keskmine erinevus on vaid 0.01<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, siis katselist kokkukõla toodud näites tuleb lugeda väga heaks.

Üldiselt võib eelistada ülaltoodud tiitri kontrollimise viisi. Võib ju ka veel nii talitada, et võtame ühe suurema kaalutise põhianet, lahustame mõõtkolvis ja tarvitame kontrolltiitrimisteks pipetiga võetud hulki. Kuna aga siin on vea võimalusi rohkem, siis pole see viis üldiselt soovitatav. Küll aga tuleb viimast viisi kasutada, kui sunnitud ollakse kas põhiaine vähese ekvivalentkaalu või lahja mõõtlahuse tõttu võtma väga väikesi kaalutisi. Sel korral harilik kaalumisi viga ±0.1 mg võib palju kahjulikumalt mõjuda kui kõik eelpoolmainitud veavõimalused mõõtriistade juures kokku.

Kui üks töölahus on korras, siis sellega määratakse ka kõikide teiste sama rühma kuuluvate lahuste tiitrid või faktorid.

On rida põhiaineid olemas, mis kõlbavad kahes rühmas tarvitamiseks ja võimaldavad seega kõiki mõõtanalüüsi lahuseid üksteisega ühendusse viia. Näit., oblikhappega võime määrata KMnO<sub>4</sub>-lahuse tiitri, samuti aga ka NaOH-lahuse oma. Esimesega võime määrata üle KJ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-lahuse tiitri, viimasega soolhappe tiitri. Soolhappega võime edasi määrata AgNO<sub>3</sub> tiitri, ja seega oleksidki meil kõik tähtsamad lahused tiitritud. Kuigi säärased võimalused suurt mugavust pakuvad, siis ometigi on kindlam tarvitada igas rühmas oma põhianet, sest iga tiitrimine on paratamatult seotud teatava veaga; halvemal juhul võivad need vead ühes suunas liituda ning minna üle lubatava piiri. Kõige parem on, kui põhiaine valitakse vastavalt otstarbele, milleks lahust kõige sagedamini kasustatakse. Näit., kui KMnO<sub>4</sub>-lahust peaasjalikult raua määramiseks tarvitatakse, siis on kõige õigem võtta tema tiitri määramiseks puhast metallilist rauda; KBrO<sub>3</sub>-lahuse tiiter, kui seda lahust vajatakse Sb määramiseks, kontrollida puhta antimoniga jne.

## 8. Temperatuuri mõjust mõõtlahuste tarvitamisel.

Olgugi et meie riistad on 20° peale kaliibritud, siis ometigi ei tarvita me neid pea kunagi tegelikult selle temperatuuri juures. Meie oludes harilik töötemperatuur kõigub vahest kõige rohkem nii umbes 17° ümber. Kas ei oleks siis kõige õigem kaliibrida oma riistu selle kraadi peale?

Selle küsimuse üle lähemalt juureldes selgub meile varsti, et tõesti meie kitsamalt seisukohalt oleks see otstarbekohane. Teisest küljest aga isoleeriksime me endid seega muust maailmast, kus laiemate temperatuuri-erinevuste tõttu oldi sunnitud kompromiss-kokkuleppena valima 20°. Sellest erine misega me raskendaksime endile rahvusvahelise kirjanduse ja tabelite tarvitamise jne. Edasi on ka peagu kõik müügil leiduvad riistad praegusel ajal kaliibritud 20° peale. Seda kõike arvestades tuleb meilgi jääda 20° juurde.

Milliseid vigu tuleb meil aga nüüd arvestada?

Võtame näiteks 1nNaOH-lahuse. 20° juures valmistult sisaldab see 1 liitris 40.00 g NaOH. Kui me aga samas kolvis tegime selle lahuse 17° juures, siis 20° juures on vedelik rohkem paisunud kui klaas, ja meil 40.00 g NaOH ei sisaldu enam 1000 ml-is, vaid 1000.5-es (vrd. tabel lk. 144), kui meil oleks puhas vesi; kuna aga 1nNaOH paisub veel tugevamini (vt. tabel lk. 144), siis on lahuse ruumala 1000.8 ml. Lahuse tiiter on seega ligi 0.1% väiksemaks muutunud. Kui me nüüd selle lahusega määrame mõnd hapet, mille temperatuur pipetiga võtmisel on 17°, siis kulutame muidugi oma soojemat lahjenenud alust 0.1% rohkem ja teeme vea +0.1%. Kui aga hape oli valmistatud 17° juures ja happe temperatuur tiitrimiseks võtmisel on 20°, siis on hape ka paisunud ning lahjenenud ja me kulutame õige, ekvivalentse hulga mõõtlahusest ning ei tee mingit arvessetulevat viga. (Täpsamalt: teeme vea niivõrd,

Tabel t<sup>o</sup> juures klaasriistadega mõõdetud lahuste ruumala ümberarvutamiseks normaaltemperatuuri (20<sup>o</sup>) peale.

(K o l t h o f f i raamatu järgi.)

Allpooltoodud arvud on ml-id iga lahuse 1000 ml kohta t<sup>o</sup> juures.

t <sup>o</sup>	Vesi; 0.01n- lahused; 0.1nHCl	0.1n- lahused	0.5nHCl	1nHCl	0.5n- NaOH	1nNaOH
5	+1.5	+1.7	+1.9	+2.3	+2.35	+3.6
6	1.5	1.65	1.85	2.2	2.25	3.4
7	1.4	1.6	1.8	2.15	2.2	3.2
8	1.4	1.55	1.75	2.1	2.15	3.0
9	1.4	1.5	1.7	2.0	2.05	2.7
10	1.3	1.45	1.6	1.9	1.95	2.5
11	1.2	1.35	1.5	1.8	1.8	2.3
12	1.1	1.3	1.4	1.6	1.7	2.0
13	1.0	1.1	1.2	1.4	1.5	1.8
14	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.6
15	0.8	0.9	0.9	1.0	1.1	1.3
16	0.6	0.7	0.8	0.8	0.9	1.1
17	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.8
18	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6
19	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
20	0	0	0	0	0	0
21	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.3
22	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.6
23	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8	0.9
24	0.8	0.9	0.9	1.0	1.0	1.2
25	1.0	1.1	1.1	1.2	1.3	1.5
26	1.3	1.4	1.4	1.4	1.5	1.8
27	1.5	1.7	1.7	1.7	1.8	2.1
28	1.8	2.0	2.0	2.0	2.1	2.4
29	2.1	2.3	2.3	2.3	2.4	2.8
30	2.3	2.5	2.5	2.6	2.8	3.2

kui võrd happe paisumine erineb 1nNaOH-lahuse paisumisest; see viga on aga harilikult oludes liiga väike, et teda oleks vaja arvestada. Järelikult, kui lahused on valmistatud sama temperatuuri juures ja neid tarvitatakse küll mõne muu, kuid ikkagi ühesuguse temperatuuriga, siis pole vaja korrekture. On aga lahkumineku temperatuurides suured (>5<sup>o</sup>, nagu võib juhtuda talvel, kui lahused ajutiselt kütmata ruumi seisma jäävad), siis tuleb teha vastavad parandused.

Hariliku töö juures, kus töötatakse enam-vähem püsiva toatemperatuuriga, mida omavad ka kõik lahused ning mõõtriistad, eriti veel 0.1n-lahuste puhul, mille soojuspaisumine on väiksem võrreldes

kangemate lahustega, võib temperatuuri mitte arvestada, kui pole vaja eriti suurt täpsust ( $\pm 0.1\%$ ). Kuidas seda teha, kui eriti täp-  
pis soovitakse olla, selgugu näitest.

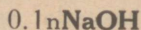
Meil on  $18^\circ$  juures tiitritud  $0.1n\text{KMnO}_4$  ja me oleme sunnitud sellega määrama rauda  $14^\circ$  juures. Me kulutasime tiitrimiseks 33.25 ml. Tabelist lk. 144 näeme, et 1000 ml kohta tuleks käesoleval juhul teha parandus  $1.0 - 0.4 = +0.6$  ml, ehk meie hulga kohta  $30 \times$  vä-  
hem, s. o.  $+0.02$  ml, seega tuleks raua hulk arvutada 33.27 ml-ga. Muidugi, kui  $\text{KMnO}_4$  tiitri määramisel olime jätnud tegemata üm-  
berarvutuse  $20^\circ$  peale. Olime aga eriti pedantsed ja tegime selle, siis tuleb meie parandusele veel  $+0.01$  ml juurde ja peame arvu-  
tama 33.28 ml-ga.

Viga, mille me siin ära hoiame, pole nähtavasti mitte suurem kui vaid 0.06 resp.  $0.09\%$  ja langeb õieti harilikku tilgavea ( $+0.03$  ml) piiridesse, nii et polegi eriline õnnetus, kui me selle paranduse jä-  
tame tegemata.

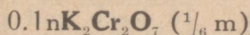
## Pealkirjad mõõtlahuste pudelite siltidel.

Eksituste ärahoidmiseks ja aja kokkuhoiu mõttes olgu ju-  
hitud tähelepanu otstarbekohasele pealkirjale pudelitel. Seal  
leidugu: 1) lahuse nimetus, 2) normaalsus, 3) faktor ühes  
logaritmiga, 4) faktori määramise kuupäev ja temperatuur.  
Mitmeti reageerivate lahuste juures (vrd. lk. 136) tähistada  
ka molaarsus. Etiketil ruumi jätta järjekordsete kontroll-  
tiitrimiste tulemuste ülesmärkimiseks.

Näited:



$$\log 0.9687 = \underline{1.9862} \text{ (20. 9. 33; } 18^\circ)$$



$$\log 1.007 = 0.0029 \text{ (12. 10. 33; } 17^\circ)$$

## 9. Mõõtanalüüside läbiviimine.

Tiitrimisviga. Viga võib tekkida kahte liiki põhjustel. Ühed on tehnilist laadi, põhinedes puudustel meie mõõtmisvõimes, meie mõõtriistades, muutliku temperatuuri mõjus, lahuste erinevas viskoossuses ja sellest tingitud erinevas järelejooksus. Need nn. tehnilised vead on ühiselt iseloomustatud sellega, et neid on võimalik mitmesuguste tehniliste täienduste abil (näit. kaalubürettide tarvituselevõtmisega) vähendada miinimumini, nii et nad ka kõige täpsamatel määramistel enam arvesse ei tule. Iga tahes aga kannatab seejuures töö lihtsus ja kiirus.

Teised vead on sisemist laadi, olenevad reaktsiooni keemilisest iseloomust, tema tasakaalukonstandist, täpsusest, millega indikaator ekvivalentstäppi näitab. Neist asjaoludest tingitud viga on hakatud Bjerrumi järgi nimetama tiitrimisveaks. See viga ei olene katselistest abinõudest, ta ei lase end ka meie soovi järgi vähendada. Tiitrimisviga selles kitsamas mõttes on igal tiitrimisreaktsioonil eriline. Ta laseb end matemaatiliselt käsitada, samuti lasevad end sel teel tuletada soodsaimad tingimused vea võimalikuks vähendamiseks. Tema üksikasjalise käsitluse võib leida raamatust: I. M. Kolthoff, Die Massanalyse I, kus muide peale selle käsitletud pikemalt ka igasugused muud mõõtanalüüsi teoreetilised alused. Olgu siinkohal vaid nüpalju mainitud, et tiitrimisviga harilikult kasvab lahuste lahendamisel.

Mõlemaid vea liike tuleb silmas pidada mõõtanalüüsi töökava koostamisel. Tiitrimisviga tuleb arvestada meetodi valikul, tehnilisi vigu aga tiitritava lahuse hulga või kaalutise suuruse valikul.

### Tegelik analüüs.

Tiitrimisi toimetatakse tavaliselt jeenaklaasist laiakaelalistes erlenmeyer-kolbides või keeduklaasides, kogu aja hästi segades. Värvimuutuse paremaks jälgimiseks asetatakse

nõu mõnele valgele pinnale (piimklaasplaat; valge paberileht); võib tiitrida ka valges portselankausis. Tähtis on kohane valgustus. Kõige parem on hele hajunud päevavalgus (mitte aga otse päike); järgmisena valge, küllalt hele kunstlik valgustus. Võib vaadelda nii pealelangevas kui ka läbivas valguses.

On analüüsida lahus, siis võetakse sellest pipetiga või büretiga parajad hulgad ja tiitritakse otsekohe. Tahkeist aineist kaalutakse paras hulk, lahustatakse, lahjendatakse mõõtkolvis teatud ruumalani ja võetakse siis saadud lahusest kohased hulgad tiitrimiseks, olles lahuse muidugi enne mitmesuguste eeloperatsioonidega (kesendamine, hapustamine, keetmine, jahutamine jne.) tiitrimiskõlvuliseks teinud.

Harilikult lastakse mõõtlahusel büretist analüüsitava lahusele juurde voolata, mõnikord on aga parem vastupidi talitada, mis oleneb sellest, kuidas tiitrimise lõpp on selgemiini märgatav.

Tuleb ette, et otsene tiitrimine ei anna teravat lõpppunkti; siis võib tarvitada nn. tagasitiitrimist: lisada mõõtlahust teatava liiaga ja määrata siis liig mõne teise mõõtlahusega. Seda meetodit tuleb tarvitada ka näit. neil puhkudel, kus on karta määratava aine lendumist tiitrimistingimuses, või kus tiitrimisreaktsioon toimub kiiresti ja täielikult vaid mõõtlahuse ülihulga juuresolekul.

Kuna säärastest võtetest tuleb juttu üksikute reaktsioonide juures, siis pole siinkohal tarvis neil pikemalt peatuda. Küll aga on vaja veel puudutada küsimust, mida mõista eelpoolmainitud „parajate“ hulkade all.

„Paras“ on analüüsiks säärane hulk, mille suhtes möödapäasmatu analüüsiviga moodustab võimalikult väikese protsendi. Siin tuleb muidugi silmas pidada, kui suurt täpsust analüüsi kohta nõutakse ja kui suure sisuosa kogu ainstest kujutab määratav aine. Kui soovitakse, et kümnendikud protsendid oleksid õiged ja määratav sisuosa koguainstest kujutab ~1%, siis, oletades, et iga üksiku tiitrimisega seotud tehniline viga võib olla kuni 0.1 ml, rahuldab mainitud täpsusnõuet küllaldaselt juba kaalutis, mille tiitrimiseks lub vaid 5 ml mõõtlahust. On sisuosa % aga suurem, tuleb kaalutis nii valida, et kuluks rohkem mõõtlahust, sest muidu annab end tehniline tiitrimisviga resultaadis tunda. Näit.

~10% puhul samuti vaid 5 ml tarvitades, tähendaks see resultaadis juba vea võimalust  $\pm 0.2\%$ , 50% puhul —  $\pm 1\%$ , 100% puhul —  $\pm 2\%$ ! Et tehn. viga resultaadis moodustaks ülimalt  $\pm 0.1\%$ , tuleb kaalutis valida nähtavasti nõnda, et ~10% sisuosaga mõõtlahust kuluks vähimalt 10 ml, 50% puhul 50 ml, 100% puhul 100 ml jne. Kuna aga harilikud büretid on 50-ml-lised, teiskordne täitmine aga tähendab uut tiitrimist, mis võib endisele lisaks tuua sama suure (0.1 ml) vea, siis tavaliselt püütakse mõõtlahuse kulutamiseks mitte minna üle 50 ml.

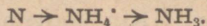
Näiteid. 1) Määrata  $H_2SO_4$  % tehnilises väävelhappes (eri-kaal 1.5; ~60%). Kuna % on suur, siis valime kaalutise nii, et kuluks ~45 ml 0.1nNaOH. 1 ml mõõtlahust vastab 0.004904 g  $H_2SO_4$ , 45 ml = ~0.22 g ehk ~0.35 g 60% hapet. Kaalume (0.35×5) ~1.7 g, lahustame 250 ml mõõtkolvis ja võtame igaks määramiseks 50 ml.

2) Määrata raua % raudpaos (umbes 20% Fe). Väiksema protsendi tõttu võime arvutada kaalutise siin umbes 30 ml 0.1nKMnO<sub>4</sub> peale. 1 ml mõõtlahust vastab 0.0056 g Fe, 30 ml = 0.17 g Fe ehk 0.85 g maaki. Kaalume ~4.2 g, lahustame, lahjendame kuni 250 ml. Igaks tiitrimiseks võtame 50 ml.

### Mõõtanalüüside arvutamine.

Kui normaalseid lahuseid tarvitatakse, siis arvutatakse ikka vaalidega. Tiitrimisel äratarvitatud mõõtlahuse hulk annab meile otsekohe määratava aine vaali vastava osa, isegi siis, kui mõõtlahus mitte otse määratava ainega ei reageerinud, vaid tuli kasustada tervet rida vahepealseid reaktsioone.

Võtame näiteks lämmastiku määramise orgaanilistes ainetes Kjeldahli järgi. N viiakse siin kõigepealt väävelhappesega üle ammoniumsulfatiks, siit aetakse ta naatriumhüdrosüüdi abil ammoniaagina tiitritud väävelhappesse ja tiitritakse liigne väävelhape naatriumhüdrosüüdiga tagasi. Vahest leiame, kui palju väävelhapet kesendas üleaeatud ammoniaak. Lämmastiku protsendi arvutamisel ei ole nüüd sugugi vaja enne arvutada, kui palju meil oli ammoniaaki, vaid arvutame otsekohe lämmastiku protsendi, silmas pidades reaktsioone:



### Arvutus.

Üldiselt: g grammi aine kohta kulus m ml n-normaalset hapet. 1 liiter hapet vastab n vaalile lämmastikku, 1 ml — n millivaalile. Lämmastiku protsent on seega  $\frac{m \cdot n \cdot N \cdot 100}{1000 \cdot g}$ , kus N tähistab lämmastiku vaali, mis käesoleval juhul on võrdne gramm-aatomiga.

Arvuliselt: Olgu  $g = 0.3536$  g,  $m = 27.32$  ml,  $n = 0.1$ , faktori logaritmiga 9934. Kirjutame:

log 27.32	4365
log f	9934
log N	1461
t log 0.3536	4515
	<hr/>
	0275 = log 10.65% N.

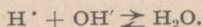
Koma koha leiame, korrutades peast ümmardatult: happe ml arv  $\times$  lämmastiku detsimillivaal =  $30 \times 0.001 = 0.03$  g N, s. o. kaalutise 0.3536 g suhtes  $\sim 10\%$ .

Analüüside arvutamistel tuleb silmas pidada võimalikke töövigude, et resultaadis mitte suuremat täpsust väljendada, kui töö tegelikult on võimaldanud. Ülaltoodud näites viga  $\pm 0.1$  ml suuruses tähendab 27-ml-lise mõõtlahuse kulu juures 10%-lises resultaadis  $\sim 0.03\%$  ebakindlust. Seega on õigustatud sajandikprotsentide andmine. Oleks aga leitud % olnud näiteks 80, siis ebakindlus oleks olnud juba  $\sim 0.3\%$ , ja sajandikprotsentide kirjutamine seega täitsa vale. Mõtetu täpsusepüüdmine ühes sellega seotud asjatu ajakuluga on tavaliselt ka viiekohaliste logaritmide tarvitamine analüüside juures, nagu seda kahjuks ikka veel õige sagedasti võib näha.

## Kesendusmeetodid.

### 1. Vesinik-ioonide kontsentratsioon. pH.

Oluline igas kesendusreaktsioonis on



Kesenduskäiku on seega kõige parem kirjeldada, jälgides  $H'$  ja  $OH'$  kontsentratsioonide muutumist. Äsjatoodud võrrand on aga ühtlasi vee dissotsiatsiooni võrrand. Massitoime seaduse põhjal võime kirjutada

$$\frac{[H'] \cdot [OH']}{[H_2O]} = k,$$

kus nurksulud tähendavad kontsentratsioone gramm-iooni-des ja moolides liitri kohta. Kuna vee vähese dissotsiatsiooni tõttu  $[H_2O]$  võrreldes  $[H']$ - ja  $[OH']$ -ga on väga suur (vt. allpool) ja viimaste muutumisega vaevalt muutub, siis võib teda jäädavaks lugeda ja saame

$$[H'] \cdot [OH'] = k[H_2O] = K.$$

Selle võrrandi põhjal võime arvutada  $[OH']$ , lähtudes  $[H']$ -st (ja vastupidi), kui meil vaid on teada  $K$  (nn. vee dissotsiatsioonikonstant).

Seega mingi lahuse iseloomustamiseks tema happesuse ja ka aluslikkuse suhtes on küllalt anda tema vesinik-ioonide kontsentratsiooni  $[H']$  suurus.

Hariliku toatemperatuuri juures  $K$  on ümmarguselt  $10^{-14}$ . Seega võime kirjutada

$$[H'] \cdot [OH'] = 10^{-14}.$$

See võrrand on maksev nii puhta vee kui ka kõikide vesilahuste kohta. Puhtas vees on  $[H'] = [OH']$ . Siit järgneb, et nad mõlemad on siis  $10^{-7}$  (s. o. 1 g vesinik-ioone ja 17 g hüdroksüül-ioone 10 miljoni liitri vee kohta). Hapestes on  $[H'] > 10^{-7}$ , alustes  $[H'] < 10^{-7}$ , keskses lahustes

$[H^+] = 10^{-7}$ . Nii on näiteks 0.1nHCl-s, oletades HCl täielikku dissotsiatsiooni,  $[H^+] = 10^{-1}$ . Harilik temperatuuri juures peab selle happe OH'-ktsentratsioon olema  $10^{-14} : 10^{-1} = 10^{-13}$ . 0.01nHCl-l on  $[H^+] = 10^{-2}$  ja üldse  $(0.1)^{pn}$  happel täielise dissotsiatsiooni puhul  $[H^+] = 10^{-p}$ .

Kuna arvutamine otse arvudega tülikas ja eriti graafiline kujutus mm-paberil võimatu, siis on üldiselt hakatud Sørenseni järgi vesinik-ioonide ktsentratsioone ehk, teiste sõnadega, lahuste happesust väljendama astmenäitajaga p, miinuse ära jättes. Nimetatakse teda vesinik-eksponentendiks, ja kirjutatakse  $p_{H^+}$ , ehk  $p_{H^+}$ , ehk  $p_H$ , ehk kõige paremini **pH** (lugeda pe-ha).

pH on seega vesinik-ioonide ktsentratsiooni negatiivne logaritm (muidugi harilik, dekaadiline):  $pH = -\log[H^+]$ . Ja vastupidi  $[H^+] = 10^{-pH}$ .

#### Arvutusnäiteid:

- 1)  $[H^+] = 10^{-4.0}$ ;  $pH = 4.0$
- 2)  $[H^+] = 5 \cdot 10^{-5} = 10^{(\log 5) - 5} = 10^{0.7 - 5} = 10^{-4.3}$ ;  $pH = 4.3$
- 3)  $[H^+] = 5.8 \cdot 10^{-14} = 10^{(\log 5.8) - 14} = 10^{-13.24}$ ;  $pH = 13.24$
- 4)  $[H^+] = 1.0 = 10^0$ ;  $pH = 0$
- 5)  $[H^+] = 4.0 = 10^{\log 4} = 10^{0.6}$ ;  $pH = -0.6$
- 6)  $pH = 5.5$ ;  $[H^+] = 10^{-5.5} = 10^{0.5 - 6} = 3.2 \cdot 10^{-6}$
- 7)  $pH = 0.63$ ;  $[H^+] = 10^{-0.63} = 10^{0.37 - 1} = 2.3 \cdot 10^{-1}$

pH abil saab lahust iseloomustada järgmiselt:

- 1)  $pH = 7$ ; lahus on keskne;
- 2)  $pH > 7$ ; lahus on leeline;
- 3)  $pH < 7$ ; lahus on hapu.

Alguses pakub teatavat raskust harjuda pH-mõistega, sest tal on see halb omadus, et ei näita happesuse muutumist mitte päripidiselt, vaid vastupidiselt: happesuse suurenedes pH väheneb, ja ümberpöördukt.

pH arvutamine mitmesugustel erijuhtudel.

Kui on teada hapete ja aluste dissotsiatsioonikonstandid siis on võimalik arvutada nii nende eneste kui ka nende vastastikusel kesendamisel tekkivate soolade vesilahuste vesinik-ioonide ktsentratsiooni ehk pH-d. Toome siinkohal ligikaudsed valeimid mõnedeks säärasteks arvuta-

misteks; nende tuletamise kohta vaadatagu järele lähemalt suuremaist käsiraamatuid<sup>1</sup>.

Lühendid:  $K_v$ ,  $K_h$ ,  $K_a$ ,  $pK_v$ ,  $pK_h$ ,  $pK_a$  — vee, happe ja aluse dissotsiatsioonikonstandid ja nende negatiivsed logaritmid;  $c$  — üldkontsentratsioon.

1. Tugev hape; tugev alus; nende sool.

Esimestel võib lugeda dissotsiatsiooni täielikuks ja seega järgneb lahuse pH otsekohe nende kontsentratsioonist. Sool ei hüdrolüüsu ja ei muuda praktiliselt mitte neutraalse vee pH-d.

2. Nõrk hape ( $[H'] < 5\%$  c-st).

$$[H'] = \sqrt{K_h \cdot c}; \quad pH = \frac{1}{2}pK_h - \frac{1}{2}\log c.$$

3. Nõrk alus.

$$[OH'] = \sqrt{K_a \cdot c}; \quad [H'] = \frac{K_v}{[OH']} = \frac{K_v}{\sqrt{K_a \cdot c}}.$$

$$pH = pK_v - \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log c$$

4. Nõrga happe ja tugeva aluse sool.

$$[H'] = \sqrt{\frac{K_v \cdot K_h}{c}}; \quad pH = \frac{1}{2}pK_v + \frac{1}{2}pK_h + \frac{1}{2}\log c.$$

5. Nõrga aluse ja tugeva happesool.

$$[H'] = \sqrt{c \cdot \frac{K_v}{K_a}}; \quad pH = \frac{1}{2}pK_v - \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log c.$$

6. Nõrga happe ja nõrga aluse sool.

$$[H'] = \sqrt{\frac{K_v \cdot K_h}{K_a}}; \quad pH = \frac{1}{2}pK_v + \frac{1}{2}pK_h - \frac{1}{2}pK_a.$$

7. Nõrk hape segus oma soolaga.

$$[H'] = \frac{c_{h(ape)}}{c_{s(sool)}} K_h; \quad pH = pK_h - \log c_h + \log c_s.$$

8. Nõrk alus segus oma soolaga.

$$[H'] = \frac{K_v}{K_a} \cdot \frac{c_s}{c_a}; \quad pH = pK_v - pK_a - \log c_s + \log c_a.$$

<sup>1</sup> Näit. I. M. Kolthoff, Die Massanalyse I, ehk samalt autorilt: Der Gebrauch von Farbindikatoren.

9. Kahealuseline hape või kahe erineva tugevusega nõrga happe segu; hapu sool.

Esimeses ekvivalentspunktis, s. o. kus on kesendatud tugevam hape, on

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}; \quad pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2).$$

$K_1$  ja  $K_2$  on vastavad dissotsiatsioonikonstandid.

Kui hapete kontsentratsioonide suhe ei ole ligikaudu 1, vaid tunduvalt erineb sellest ja on üldiselt  $r$ , siis maksavad järgmised valemid:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2}{r}}; \quad pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) + \frac{1}{2}\log r.$$

Näiteid. 1) Kui suur on  $0.1nCH_3COOH$   $[H^+]$  ja  $pH$ ?

$$c = 0.1; \quad K_h = 1.86 \cdot 10^{-5}; \quad pK_h = 4.73;$$

$$[H^+] = \sqrt{1.86 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1} = 1.36 \cdot 10^{-3};$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 4.73 - \frac{1}{2}\log 0.1 = 2.37 + 0.5 = 2.87$$

2) Kui suur on  $1nNH_4Cl$   $pH$ ?

$$c = 1; \quad pK_a = 4.76;$$

$$pH = \frac{1}{2} \cdot 14 - \frac{1}{2} \cdot 4.76 - \frac{1}{2}\log 1 = 7.00 - 2.38 = 4.63$$

3) Kui suur on  $[H^+]$  segus  $0.05nCH_3COOH + 0.05nCH_3COONa$ ?

$$c_h = 0.05; \quad c_s = 0.05; \quad K_1 = 1.86 \cdot 10^{-5};$$

$$[H^+] = \frac{0.05}{0.05} \cdot 1.86 \cdot 10^{-5} = 1.86 \cdot 10^{-5}$$

4) Kui suur on  $pH$   $NaHCO_3$ -lahuses?

$$pK_1 = 6.52; \quad pK_2 = 10.35;$$

$$pH = \frac{1}{2}(6.52 + 10.35) = 8.44$$

## 2. Kesenduse käik.

Kui mingi happe kesendamisel alusega teatavate vahe-aegade järel kannaksime lahuse vesinik-ioonide kontsentratsiooni mm-paberile, märkides näit. abstsissile leelise ml-d, ordinaadile vastavad  $[H^+]$ -d, saaksime nn. kesenduskõvera. Kuna aga näit.  $1nHCl$  kesendamisel  $1nNaOH$ -iga  $[H^+]$  muutub  $10^0$  ja  $10^{-14}$  vahel, siis ei mahutaks me seda kõverat kuidagi ära. Võimalikuks saab säärane diagramm vaid, kui me  $[H^+]$  asemel kasustame  $pH$ -d.

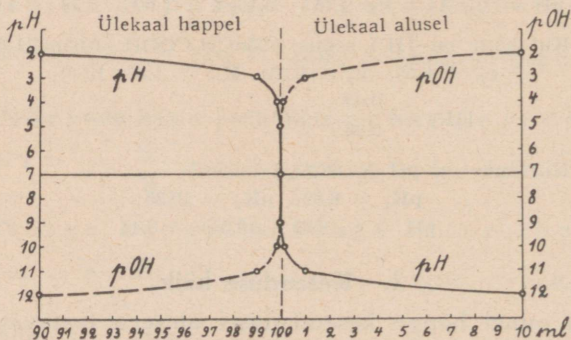
Vaatleme lähemalt juhtusid, kus kesendatakse 1) tugevat hapet tugeva alusega, 2) nõrka hapet tugeva alusega (või ümberpöörduvalt), 3) nõrka hapet nõrga alusega.

# Tugeva happe ja tugeva aluse kesenduskõver.

Olgu meil kesendada 100 ml 0.1nHCl 0.1nNaOH-ga. Oletame arutluse lihtsustamiseks, et lahuse üldruumala kesendamisel ei muutu ja et hape kui ka alus on täiesti dissotseerunud. Näeme siis kesendamisel järgmist:

100 ml 0.1nHCl kesendamine 0.1nNaOH-ga.

Kesendatud ml 0.1nHCl	[H <sup>+</sup> ]	pH	pOH
0	10 <sup>-1</sup>	1	13
90	10 <sup>-2</sup>	2	12
99	10 <sup>-3</sup>	3	11
99.9	10 <sup>-4</sup>	4	10
99.99	10 <sup>-5</sup>	5	9
100	10 <sup>-7</sup>	7	7
Liialt leelist ml			
0.01	10 <sup>-9</sup>	9	5
0.1	10 <sup>-10</sup>	10	4
1	10 <sup>-11</sup>	11	3
10	10 <sup>-12</sup>	12	2



Joonis 1. 0.1nHCl kesendamine 0.1nNaOH-ga.

Nii arvudest kui ka eriti diagrammilt (joonis 1) on näha suur hüpe pH suuruses ekvivalentspunkti lähikonnas. Vaevalt mõõdetav vahe happe ja aluse hulgas (0.02%) põhjustab pH muutuse 4 üksuse võrra, s. o. üle 30%. Selle asjaolu tõttu on kerge suure täpsusega määrata tugeva happe ja tugeva leelise kesenduslõpppunkt. Iseloomulik on veel, et pH joon lõikab ekvivalentsjoont (s. o. joont, kus happe ja aluse

hulgad ekvivalentseid) just puhta vee neutraalpunkti ( $pH = 7$ ) ja jaguneb ses punktis kaheks kongruentseks osaks.

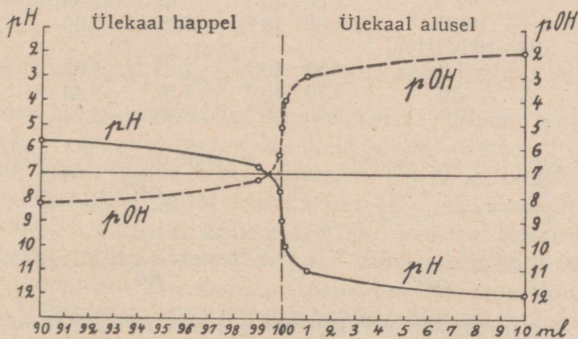
Olgu mainitud, et hüppe järskus oleneb vee dissotsiatsioonikraadist. Kuna näit. 100° juures vesi rohkem on dissotsieerunud, nii et  $pH = 6$ , siis hakkab kõver ennem allapoole kalduma ja see osa, mis ekvivalentsoonega peagu kokku langeb, lüheneb ligikaudu poole peale. Seetõttu ei ole kesenduslõpp kõrgemal temperatuuril mitte nii terav kui madalama juures.

Nõrga happe ja tugeva aluse (resp. nõrga aluse ja tugeva happe) kesenduskõver.

Võtame näiteks 0.1n-äädikhappe kesendamise 0.1nNaOH-ga. Siin ei saa enam täielikuks lugeda happe dissotsiatsiooni. Just vastupidi. 0.1n $CH_3COOH$  on vaid ~1% ulatuses ioonideks lagunened. Kui nüüd arvutada  $[H^+]$  kesenduskäigul (kuidas seda tehakse, vt. Kolthoff, Massanalyse I), siis saame järgmise tabeli ja kõvera:

100 ml 0.1n $CH_3COOH$  kesendamine 0.1nNaOH-ga.

Kesendatud ml 0.1n $CH_3COOH$	$[H^+]$	pH	pOH
0	$1.35 \cdot 10^{-3}$	2.87	11.13
10	$1.6 \cdot 10^{-4}$	3.80	10.20
50	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.75	9.25
90	$2.0 \cdot 10^{-6}$	5.70	8.30
99	$1.8 \cdot 10^{-7}$	6.75	7.25
99.9	$1.8 \cdot 10^{-8}$	7.75	6.25
100	$1.35 \cdot 10^{-9}$	8.87	5.13
Leelist liialt ml			
0.1	$10^{-10}$	10.0	4.0
1	$10^{-11}$	11.0	3.0
10	$10^{-12}$	12.0	2.0



Joonis 2. 0.1n $CH_3COOH$  kesendamine 0.1nNaOH-ga.

Võrreldes saadud kõverat (joonis 2) eelmisega, näeme kõigepealt, et langus happe poolel on aeglasem ja hüpe palju väiksem, kuna aga peale kesendust pH-joon endisega ühtib. Iseloomulik on siinjuures, et pH-joon läbib vee neutraaljoone enne stõhhiomeetrist kesenduslõpptäppi, s. o. kohta, kus pH-joon ja ekvivalentsjoon lõikuvad; ekvivalentsed hulgad hapet ja alust ei anna siin nähtavasti mitte neutraalse ( $\text{pH} = 7$ ), vaid aluselise lahuse ( $\text{pH} = \sim 9$ ). Seda on väga tähtis tähele panna, sest mõõtanalüütiliselt huvitavad meid olud just ekvivalentspunktis.

Täitsa analoogiline on lugu nõrga aluse ja tugeva happega, selle vahega vaid, et ekvivalentspunkt asub siis hapus keskkonnas.

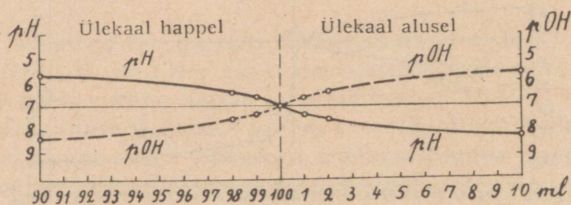
Põhjuseks sellisele kõrvalekaldumisele on tekkiva soola hüdrolüüs (vt. lk. 16). Üldse, mida väiksem on happe (või aluse) dissotsiatsioon, mida suurem seega hüdrolüüs, seda lamedam ja lühem on hüpe ekvivalentspunktis ja seda kaugemal asub ta aluselises (või happelises) piirkonnas.

### Nõrga happe ja nõrga aluse kesendus- kõver.

Näitena vaatleme 0.1n-äädikhappe kesendamist 0.1n-ammoniaagiga.

0.1n-äädikhappe kesendamine 0.1n-ammoniaagiga.

Kesendatud ml 0.1n $\text{CH}_3\text{COOH}$	$[\text{H}']$	pH	pOH
90	$2.00 \cdot 10^{-6}$	5.70	8.30
98	$3.70 \cdot 10^{-7}$	6.43	7.57
99	$2.20 \cdot 10^{-7}$	6.65	7.35
100.0	$1.00 \cdot 10^{-7}$	7.00	7.00
Liialt $\text{NH}_4\text{OH}$ ml			
1.0	$4.50 \cdot 10^{-8}$	7.35	6.65
2.0	$2.70 \cdot 10^{-8}$	7.57	6.43
10.0	$5.00 \cdot 10^{-9}$	8.30	5.70



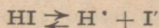
Joonis 3. 0.1n $\text{CH}_3\text{COOH}$  kesendamine 0.1n $\text{NH}_4\text{OH}$ -ga.

Siin pH-kõver lõikab ekvivalentsjoont veejoone lähikonnas (käesoleval korral täpsalt veejoonel ammoniaagi ja äädikhappe dissotsiatsioonikonstantide võrdsuse tõttu), hüpe on aga väike ja lame. Kesenduse lõpp seega ei saa olla terav ja seepärast selline reaktsioon pole mõõtanalüütiliselt mitte kasustatav; selleks pole õnneks ka vajadust, sest võime mõõtlahusena tarvitada alati tugevat hapet või alust.

### 3. Indikaatorid.

Indikaatoritena kesenduslõpppunkti äratundmiseks kasustatakse harilikus mõõtanalüüsis orgaanilisi aineid, mille värvus hästi märgatavalt muutub ühes lahuse pH muutumisega. Need ained on ise ka kas nõrga happe või aluse iseloomuga. Wilhelm Ostwaldi järgi nende värvusemuutus tuleb sellest, et nad mittedissotsieerunud olekus on teisi värvitud kui ioonidena. Hiljem tõestati (Hantsch, Stieglitz), et värvusemuutus ei olene mitte otsekohe dissotsiatsioonist, vaid selle eel või kaasas käivast konstitutsiooni muutusest (näit. nn. pseudohappe või -aluse üleminekust tõeliseks happeks või aluseks). Kolthoff definib kesendusanalüüsi indikaatoreid praegusel ajal järgmiselt: „Indikaatorid on happed või alused, millede ionogeenne kujud teissuguse värvuse ja ehituse omab kui pseudo- või normaalne kujud.“ Mõõtanalüütilis arutlusis on aga küllaldane ja lihtsuse mõttes parem Ostwaldi definitsioon.

Happelise indikaatori HI (analoogselt järgnevale võib käsitleda ka mõnd aluselist indikaatorit I. OH) lahuses peab seega leiduma tasakaal



ja maksma võrrand  $\frac{[H^+] \cdot [I^-]}{[HI]} = K$ , ehk  $[H^+] \cdot [I^-] = K \cdot [HI]$ .

Kui indikaatori vesilahusele juurde lisada hapet, suureneb  $[H^+]$ , peab seega suurenema ka  $[HI]$  ja vähenema  $[I^-]$ . Lisandatakse alust, s. o.  $OH^-$ , väheneb  $[H^+]$ , ja peab vähenema järelikult  $[HI]$  ning suurenema  $[I^-]$ . Seega  $[HI]$  tingib indikaatori värvuse hapus,  $[I^-]$  — leelises keskkonnas. Enam-vähem puhta „hapuvärvuse“ saame vaid suurema happeliiaga, samuti kui puhta „leelivärvuse“ suurema aluseliiaga. Värvuse muutus ei toimu silmapilkselt, vaid aegamööda. Iga  $[H^+]$  juures on teatav osa indikaatorit lahuses

hapu värvusega ja ülejäänud osa leelise värvusega. Piirkonda kahe pH vahel, millede juures indikaatori erinevad värvused on selgesti nähtavad, s. o. ala, kus indikaator „pöördub“, nimetatakse tema „pöördealaks“. Selle asukoht kui ka ulatus pole mitmesugustel indikaatoritel mitte samad, vaid nad olenevad indikaatori dissotsiatsioonikonstandist ning tema kummagi teisendi I' ja Hl värvuse iseloomust. Näiteks, mingi happeline indikaator võrdlemisi suure dissotsiatsioonivõimega ja tugevavärvuselise aniooniga näitab juba puhtas vees oma leelisvärvust, kuna mõni teine väiksema dissotsiatsioonivõimega, kuigi sama tugeva värvusega indikaator oma leelisvärvust avaldab alles peale OH' juurdelisamist, esilekutsutud dissotsiatsiooni suurenemise tagajärjena. Viimasel puhul asub aga indikaatori pöördeala muidugi kõrgemate pH-de juures kui eelmisel juhul.

Pöördeala ulatus on indikaatoreil tavaliselt umbes kaks pH üksust.

Värvustelt on indikaator seda parem, mida kergem on tema hapuvärvust eraldada leelisvärvusest. Siin mängib muide suurt osa valgustus ja silma värvusetundlikkus, mis üksikül vaatlajail erinev.

Anname järgnevas tabelis mõningad andmed tähtsamate kesendusindikaatorite kohta.

### Märkusi tabeli kohta.

1. Suurest arvust senituntud indikaatoreist on välja valitud kõige paremad kogu tavalise pH skaala tarvis. Varemadel aegadel laialt tarvitusel olnud lakmus on välja jäetud, sest loodusliku produktina, koosnedes mitme värvaine segust, on tal liiga lai pöördeala (punane pH 4.8, sinine pH 8 juures) ja seetõttu leiab ta kasutamist veel vaid kvalitatiivseteks otstarveteks. Kuigi tegelikult kõiki tabelisse võetud indikaatoreid alati tarvis ei ole, harilikult saab läbi paari-kolmega, siis ometigi on parem, kui on veidi suurem väljavalik, eriti aga antud lahuse pH määramisel või teatava pH peale tiitrimisel, kui meil, näit., ekvivalentspunkti pH teada on ja tahame seda täpsalt tabada.

2. Tavalise nimetuse juures on sulgudes näidatud, kas on tegemist aluse (A) või happega (H).

3. Kuna indikaatorite pöördeala teataval määral oleb temperatuurist, siis on toodud teadaolevad andmed ka

### Tähtsamad kesendusindikaatorid.

Lühendid: a = alkohol; (A) = alus; h = hapu; (H) = hape; ko = kollane; l = leeline; li = lilla; pr = pruun; pu = punane; pur = purpurine; ru = ruuge; si = sinine; vtu = värvitu; v = vesi.

Tavaline nimetus	Lühend	Keemiline nimetus	Pöördeala pH		Värvus h → l	Valmistamis- g ainet: ml lahustajat	Tarvita- mine: tilka 100 ml kohta	Tundlikkuss: ml 0.1n
			18°	100°				
Tropeoliin 00 (A)	t00	Difeniülaminoazo- p-bensoolsulfo- hapu-Na	1.3—3.3	0.8—2.2	pu-ko	0.1:100v	2	1.2
Metiülkold (Di- A)	mk	Dimetiülamino- azobensool	2.9—4.0	2.3—3.5	pu-ko	0.1:100a(90%)	2	0.1
Metiüloranž (A)	mo	Dimetiülamino- azobensoolsulfo- hapu-Na	3.1—4.4	2.5—3.7	pu-ru-ko	0.1:100v	2	0.08
Broomfenool- sini (H)	bfs	Tetrabroomfenool- sulfofaleiin	3.0—4.6	3.0—4.5	ko-si	0.1:20a+80v	3	0.1
Broomkresool- rohe (H)	bkr	Tetrabroom-m-kre- soolsulfofaleiin	4.0—5.6	4.0—5.6	ko-si	0.1:20a+80v	3	0.02
Metiülpuna (H)	mp	Dimetiülamino- azobensool-0- karbonhape	4.4—6.2	4.0—6.0	pu-ko	0.1:60a+40v	3	0.01
Broomkresool- purpur (H)	bkp	Dibroom-0-kre- soolsulfofaleiin	5.2—6.8	5.4—6.8	ko-pur	0.1:20a+80v	3	0.01
Broomtümoolsini (H)	bfs	Dibroomtümool- sulfofaleiin	6.0—7.6	6.2—7.8	ko-si	0.1:20a+80v	3	0.00
Neutraalpuna (A)	np	as-Dimetiüldiami- nofenaziinkloriid	6.8—8.0	—	pu-ko	0.1:60a+40v	2	0.00
Fenoolpuna (H)	fp	Fenoolsulfofaleiin	6.8—8.4	7.0—8.4	ko-pu	0.1:20a+80v	3	0.00
Kresoolpuna (H)	kp	Orto-kresoolsulfo- faleiin	7.2—8.8	7.6—8.8	ko-pu	0.1:20a+80v	3	0.00
Tümoolsini (H)	ts	Tümoolsulfofaleiin	8.0—9.6	8.2—9.4	ko-si	0.1:20a+80v	3	0.02
Fenoolfaleiin (H)	ff	—	(1.2—2.8)	—	(pu-ko)	—	—	—
Tümoolfaleiin (H)	ff	—	8.2—10.0	8.0—9.2	vtu-pu	1:60a+40v	2	0.02
Alisariinkold (H)	ak	p-Nitraniliinazo- saltsüülhapu-Na	9.4—10.6	8.9—9.6	vtu-si	0.1:100a(90%)	3	0.06
Tropeoliin 0 (A)	t0	Sulfaniilhapu-azo- resortsüin-Na	10.1—12.1	—	ko-li	0.1:100v	3	0.6
			11.0—13.0	—	ko-ru-pr	0.1:100v	3	1.3

100<sup>o</sup> kohta. Mitte iga indikaator ei lase end ühteviisi kasustada külmalt ja tuliselt.

4. Indikaatori lahuse valmistamiseks on antud kohane kontsentratsioon ja lahustaja. „0.1 : 20a + +80v“ tähendab, et tuleb võtta 0.1 g värvainet (muidugi puhast, vastasel korral puhastada ümberkristallimisega), lahustada esiteks 20 ml piirituses (soojendada, kui muidu ei lahustu) ja lisandada siis 80 ml vett.

5. Tiitrimise resultaat on olemas mõningal määral indikaatori kontsentratsioonist lahuses. Tuleb hoiduda liiga suurest hulgast, tarvitada vaid niipalju, et värvusemuutus oleks selgesti märgatav. Tabelis näidatud tilkade arvust (à ~0.04 ml) 100 ml lõppruumala kohta tavaliselt jätkub.

6. Viimases lahtris on näidatud, kui palju 0.1n-hapet või -leelist on vaja, et esile tuua indikaatori värvusemuutust 100 ml puhtas vees. Nagu näha, indikaatoreil vee pH = 7 lähedusest kulub selleks õieti lõpmata vähe, kaugemalt aga vajavad nad juba tunduval hulki.

Millist indikaatorit kunagi tarvitada?

Kesendusanalüüsi ülesandeks on leida analüüsiks antud ainele ekvivalentne mõõtlahuse hulk. Ses mõttes on kesendus lõppenud, kui tiitrimissegus katioone ja anioone on ekvivalentsetes hulkades; nagu võib näha diagrammist (joonis 2, lk. 155), ei tarvitse lahus aga seejuures olla sugugi „keskse“ puhta vee reaktsiooniga, s. o. omada pH = 7. Keske harilikus mõttes on lahus vaid tugeva happe ja aluse puhul; juhtumisi võib-olla ka siis, kui mõlemad on ühteviisi nõrgad; kunagi aga mitte, kui üks on nõrk ja teine tugev. Hüdrolüüsi tõttu võib lahuse reaktsioon (pH) viimasel juhul ekvivalentspunktis keskest reaktsioonist, nagu eelpool nägime, õige kaugel olla.

Kesendusanalüüsis peab indikaator järelikult osutama mitte puhta vee keskest punkti, vaid soolalahuse stöhhiomeetrilist keskpunkti. Nüüd on aga otsekohe selge, missugune indikaator mingil juhul on otstarbekohasem; nimelt see, mille pöördeala ühtib antud paari kesenduskõvera (praktiliselt) vertikaalse osaga (nn. hüppega).

Näiteid. 1) Tugev hape ja tugev alus. Diagrammilt (joonis 1, lk. 154) näeme, et hüpe antud juhul

0.1n-lahuste juures on peaaegu pH 4 kuni pH 10. Seega on kasustatavad kõik indikaatorid, mille pöördeala langeb sellesse vahemikku, alates metüülkollast ja lõpetades tümoolftaleiiniga. Kuna aga ometi mitmesugused, eriti üksteisest eemal seisvad indikaatorid tiitrimisel annavad väikesi lahukuminekuid, siis on soovitatav tarvitada mõõtlahuse tiitri määramisel sama indikaatorit, mida hiljem kasustatakse määramisteks.

2) Nõrk hape ja tugev alus, nagu äädikhape ja naatriumhüdrosüüd (joonis 2, lk. 155). Hüpe pH 8 kuni pH 10. Kasustatavad vaid indikaatorid pH-ga üle 7, käesoleval juhul eriti kohased on tümoolsini ja fenoolftaleiin.

3) Tugev hape ja nõrk alus, nagu soolhape ja ammoniaak. Hüpe ~pH 4 — pH 6. Kasustatavad on vaid indikaatorid pH-ga alla 7; antud konkreetsel juhul eriti metüülpuna.

4) Mitmealuselised happed või alused. Kohase indikaatori valik oleneb siin üksikute dissotsiatsioonistmete konstantidest. Kui nad kõik on suured, nagu vävelhappel või baariumhüdrosüüdil, siis saab neid tiitrida nagu tugevaid ühealuselisi või -happelisi ühendeid ja tiitrimise lõpp osutab keskse soola tekkimist. Kui teine või kolmas dissotsiatsioonikonstant on tublisti väiksem esimesest, võib valida indikaatoreid, mis osutavad primaarse või sekundaarse, või koguni tertsiarse soola tekkimist. Nii näit. saab fosforhapet tiitrida metüüloranžiga kui ühealuselist, fenool- või parem tümoolftaleiiniga kui kahealuselist hapet.

Ajaloolisest arenemiskäigust olenedes, leiavad senini kõige rohkem kasustamist metüüloranž nõrkade aluste ja fenoolftaleiin nõrkade hapete tiitrimisel. Tavaliseks tööks piisabki neist küllaldaselt. Kuna aga mitmesugustel erijuhtudel teisest indikaatoritest nii mõnigi võimaldab hõlpsamat ja ühtlasi täpsamat määramist, siis nende kasustamine levib järjest.

Tiitrimise lõpu kindlamaks ja selgemaks äratundmiseks on sageli kasulik valmistada võrdluslahus (võrdse indikaatorihulgaga võrdses ruumalas), mis näitab indikaatori värvigut reaktsiooni ekvivalentspunktis.

Uuemal ajal on teravamalt värvusemuutuse saavutamiseks esitatud mitmeid väga huvitavaid sega-indikaatoreid, mille

värvusepööre piirdub vaid pH mõne kümnendikuga. Toome mõningad näited Kolthoffi poolt koostatud pikemast tabelist<sup>1</sup>:

- 1) 1 osa metüüloranži (0.1:100v) + 1 osa indigokarmiini (0.25:100v); hoida tumedas pudelis; pT (= pH, mille juures värvus järsku pöördu) = 4.1; hapuvärvus (h) lilla, leelisvärvus (l) roheline. Soovitav eriti kunstliku valgustuse juures.
- 2) 1 osa neutraalpuna (1 : 100a) + 1 osa metüleensini (1 : 100a); hoida tumedas pudelis; pT = 7.0; h (pH = 7.0) — sinililla, l — roheline. Väga hea indikaator.
- 3) 1 osa neutraalpuna (0.1 : 100a) + 1 osa broomtümoolsini (0.1 : 100a); pT = 7.2; h — roosa, l — roheline. Pööre: pH = 7.4 — hallikasroheline, 7.2 — roosakas, 7.0 — selgesti roosa.
- 4) 2 osa fenoolftaleiini (0.1 : 100a (50%)) + 1 osa *a*-naftoolftaleiini (0.1 : 100a (50%)); pT = 9.6; h — nõrkroosa; l — lilla. Väga hea.

Segaindikaatorid on eriti otstarbekohased seal, kus pH kõver ekvivalentpunktis on lame. Nii saab näit. nr. 2 abil tiitrida äädikhapet ammoniaagiga, isegi ilma võrdluslahusega.

Ülesanne. Arvutada umbkaudu (indikaatorite tabeli ja diagrammi arvude alusel): 1) kui suurte vigadega on seotud ühe või teise ebakohase indikaatori tarvitamine; 2) kuidas oleneb tiitrimisresultaat tiitrimisjärjekorrast; 3) kui suur on vahe, kui tiitrida ühe ja sama indikaatori pöördeala alg-, kesk- ja lõppvärvuseni; 4) kui võrd võib avalduda resultaadis vahe tiitrimisel 18° ja 100° juures.

---

<sup>1</sup> I. M. Kolthoff, Die Massanalyse II, 64—65 (1931).

#### 4. Mõõtlahused.

1. **0.1nHCl.** 1 l = 3.647 g HCl. Umbes 8.5 ml puhast 36%-soolhapet ( $d = 1.19$ ) lahjendatakse t õ m b e all kuni liitrini.

2. **0.1nNaOH.** 1 l = 4.01 g NaOH.

Kuna mitmeks otstarbeks on soovitamam võimalikult karbonadivaba lahus, siis tuleb karbonat kõrvaldada. Kaks lihtsamat viisi selleks on järgmised: 1) ~5 g NaOH loputatakse kiiresti veega pinnapealse karbonadikihi kõrvaldamiseks ja lahustatakse 500 ml vees. Lisandatakse siis selget  $Ba(OH)_2$ -lahust, kuni  $BaCO_3$ -sadet enam ei teki. Liigne  $Ba^{++}$  kõrvaldatakse samuti  $Na_2SO_4$ -lahusega. Lastakse selgida, kallatakse 1-l mõõtkolbi ja täidetakse värskest keedetud ja jahutatud veega. 2) ~4.5 g NaOH lahustatakse väikeses kinnises pudelis samas veehulgas (ettevaatust; läheb tuliseks), filtritakse sadestunud  $Na_2CO_3$  läbi kaetud klaasfiltritiigli ja lahjendatakse keedetud veega kuni liitrini.

Peale siin valitud mõõtlahuste tarvitatakse sageli veel 0.1n $H_2SO_4$ , 0.1n-oblikhapet, 0.1nKOH, 0.1n $Ba(OH)_2$ . Nende valmistamine ja tiitri määramine toimub analoogselt siintoodutega.

#### Põhiained ja mõõtlahuste tiitri määramine.

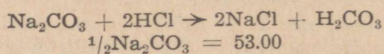
Tegelikult määratakse harilikult ühe töölahuse tiiter (faktor) põhiaine abil ja teine tiitritakse siis esimesega. Harjutuseks määrame aga mõlemad põhiainetega ja kontrollime vastastikku.

Põhiaineid nii happe kui aluse tarvis on soovitatud terve rida. Kõige laiemalt kasustatakse happe tiitrimiseks veevaba soodat  $Na_2CO_3$ , mis saadud kas Na-bikarbonadi või -oksaladi kuumutamisel, ja booraksit  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ; aluse

tiitrimiseks aga oblikhapet  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , bensoehapet  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$  või kaaliumbiodatit  $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ .

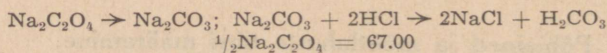
Missugune neist valida, on ükskõik.

### 1. Happe tiitri määramine soodaga.



~3 g analüütilist  $\text{NaHCO}_3$  kuumutatakse  $\frac{1}{2}$  tundi portselan- või plaatinatiiglis alumiiniumploki abil  $270^\circ$ — $300^\circ$  juures, aegajalt Pt- või Ni-traadiga segades ( $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ). Lastakse siis veidi jahtuda, kallatakse veel soojalt kaaluklaasi ja pannakse 1 tunniks ekssikaatorisse. Kaalutised võetakse, nagu lk. 141 juhatatud, lahustatakse 50–100 ml vees, lisandatakse 2 tilka mo (võib tarvitada ka mk või bfs) ja tiitritakse kuni selgelt punaseni. Viimane on vajalik, sest muidu süsihappe tõttu kuluks lahuses hapet liiga vähe. Kui tahetakse süsihappe mõju täiesti kõrvaldada, lastakse soolhapet kuni nõrgalt roosani, eemaldatakse lühikese keetmisega süsihappe, jahutatakse ja tiitritakse kuni algava pöördeni. Säärane viis on eriti tarvilik, kui kasustatakse indikaatorina mp või teisi kõrgemal seisvaid. Ff-ga tuleb esiteks hapet liialt lisandada, ~5 min. keeta, jahutada ja siis NaOH-ga tagasi tiitrida. Väga teravalt ja täpsalt toimub tiitrimine keetes fp-ga (kvarts-, Pt- või jeenaklaasnõu; hapet valatakse korraga kuni kollaseni; keedetakse, kuni ilmub tagasi punane, kaotatakse see jälle happega jne., kuni punane värvus ühe tilga osakese lisandamise järel 3' keetmisel enam ei ilmu).

### 2. Happe tiitri määramine naatriumoksaladiga (Sörenseni j.).

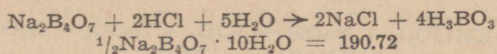


Võetakse analüütilisest preparaadist paras täppis kaalutis (kui soovitakse erilist täpsust, kuivatatakse aine enne niiskuse kõrvaldamiseks  $240^\circ$  juures; harilikult loobutakse sellest) Pt-tiiglis, kuumutatakse kaetult algul õige väikese leegiga  $\frac{1}{4}$  tundi, hiljem tugevamini pooleldi kaetult, kuni süsi ära

<sup>1</sup> Analüütiliseks nimetame suuremate firmade (Kahlbaum, Merck Saksamaal, U. S. Bureau of Standards Ameerikas jt.) eriliselt analüütilisteks otstarveteks puhastatud preparaate.

põleb ja karbonat hakkab sulama. Lahustatakse siis vees ja tiitritakse nagu eelmiselgi juhul.

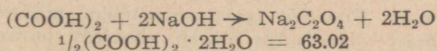
### 3. Happe tiitri määramine booraksiga.



Kuna boorhappe end tugevamast happest laseb välja tõrjuda, siis saab booraksit tiitrida kui alust. Boorhappe juuresolek aga, võiks öelda, „nõrgendab“ alust niivõrd, et ekvivalentspunkt ei asu enam pH 7, vaid pH ~5 juures. Seetõttu ei saa indikaatorina siin kasutada näit. ff, vaid tuleb võtta, mis olekski kõige parem, mp.

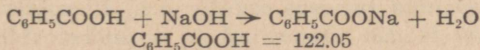
Kaalutised võetakse otsekohe analüütilisest ilusakristal-  
sest preparaadist, mis püsib hästi ega ole hügrokoopne. Lahustatakse 50 ml vees, lisandatakse 1—2 t. mp ja tiitritakse kuni punakaskollaseni.

### 4. NaOH tiitri määramine oblikhappega.



Oblikhappe mõlema dissotsiatsiooni-astme konstandid on kaunis lähedal teineteisele ( $5.7 \cdot 10^{-2}$  ja  $6.1 \cdot 10^{-5}$ ). Kesen-  
damisel ei saa neid küllaldaselt eraldada ja hapet tuleb tiitrida seepärast kuni keskse soolani. Et aga teine konstant on võrd-  
lemisi väike, siis asub ekvivalentspunkt juba 7-st tublisti suu-  
rema pH juures (pT ~8.5). Seega pole mp, mo jt. enam tar-  
vitavad, tuleb võtta kas ts või ff. Juures ei tohi siin olla  
süsihapet, — muidu tiitritakse ühtlasi ka see. — Parajad kaa-  
lutised (muidugi kõige puhtamast analüütilisest preparaadist)  
lahustatakse CO<sub>2</sub>-vabas vees, lisandatakse 2 t. ff ja tiitritakse  
kuni punaseni.

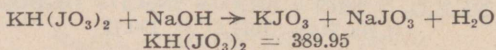
### 5. NaOH tiitri määramine bensoehap- pega.



Bensoehape (K =  $6.86 \cdot 10^{-5}$ , pT ~8.5), mida tarvita-  
takse kalorimeetrite kaliibrimiseks ja selleks otstarbeks väga  
puhtalt müügil leidub, lahustatakse parajate kaalutistena al-  
koholis (à ~10 ml; proovida kesksuse peale!) ja tiitritakse.  
Indikaatoriks 2 t. ff. Kui on nõutav eriline täpsus, kuivata-  
takse preparaat ettevaatliku kuumutamise teel ~125°-ni kae-

tud Pt-tiiglis Al-plokis ja tiitrimist toimetatakse CO<sub>2</sub>-vabas õhuvoolus.

6. NaOH tiitri määramine kaaliumbijo-datiga.



Selle põhiaine voorusi: kõrge ekv.-kaal — kaalumisvead ei avalda toimet; veevaba, mitte hügrokoopne, püsiv; laseb end kergesti ümberkristallimise kaudu puhastada, on aga müügil ka anal. preparaadina täitsa puhtalt. Hoidub lahuse-ena väga püsivalt. Kuna joodhape on tugev hape, siis võib tarvitada peaaegu kõiki indikaatoreid.

Kaalutised lahustatakse CO<sub>2</sub>-vabas vees ja tiitritakse mk või mo juuresolekul kuni kollaseni (nn. vesivärvuseni, tarvitades võrdluslahuseks vett sama hulga indikaatoriga). Võib samas kohe ka ff peale edasi tiitrida (muidugi, kui pole juba üle tiitritud).

U l e s a n n e. Ühe või teise põhiainega määratud töölahused (kui faktor ühest väga palju erineb, soovitav parandada ja uuesti määrata) üksteisega võrrelda, vahetades järjekorda ja tarvitades kord mo, kord ff. Lahjendada siis kümnekordselt CO<sub>2</sub>-vaba veega ja teha sama saadud 0.01n-lahustega. (Väga õpetlik on teha mõned katsed ka kõrgema t<sup>0</sup> juures ja teiste indikaatoritega.)

## 5. Mõningaid rakendusi.

### 1. Leelishüdroksüüdid ehk söötleelised.

Vedelikkudel määratakse erikaalu järgi umbkaudne kangus ja lahjendatakse. Tahketest ainetest kaalutakse 1—5 g ja lahustatakse (CO<sub>2</sub>-vabalt) 250 ml. Nüüd võib määrata antud aine a) üldleelise hulga ja b) karbonadisisalduse vaba hüdroksüüdi kõrval.

#### a. Üldleeline.

Tiitritakse otsekohe happega (mo, mk) või jälle lisandatakse hapet liiaga, keedetakse, jahutatakse ja tiitritakse NaOH-ga tagasi (ff jt.).

#### b. Leeliskarbonat ja vaba leeline kõrvuti.

Määratakse ühes osas üldleeline nagu a all (mk). Kulub  $\ddot{u}$  ml. Teises osas sadestatakse karbonat 10% BaCl<sub>2</sub>-lahusega liias (peale sadestamist olgu lahus veel vähemalt 0.1n Ba-soola suhtes) ja tiitritakse sealsamas, kogu aja liigutades, soolhappega, kuni ff parajasti valastub. Kulub  $l$  ml. See annab meile vaba leelise,  $\ddot{u} - l$  aga karbonadi hulga.

Lihtsamalt saab talitada, kui karbonati on vähe. Võetisele lisandatakse ff ja tiitritakse segades kuni valastumiseni ( $a$  ml = hüdroksüüd +  $\frac{1}{2}$  karbonati, sest ff valastub, kui  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3$ . Lõpp pole küll terav, kuid väikeste CO<sub>3</sub>'' hulkade juures on viga tähtsusetu). Edasi tiitritakse sealsamas mk peale, mil teel kesendatakse ka teine pool karbonadist. Ff ja mk vahel kulub  $b$  ml. Siis on karbonat  $2b$  ja hüdroksüüd =  $a - b$ .

## 2. Leeliskarbonat ja bikarbonat kõrvuti.

Üldleeline määratakse ühes osas, nagu 1-a all ( $= \ddot{u}$  ml). Teisele osale lisandatakse NaOH liiaga ( $n$  ml) ja määratakse vaba liig, nagu 1-b all juhatatud ( $l$  ml). Siis annab  $n - l$  meile bikarbonadi ja  $\ddot{u} - (n - l)$  karbonadi.

## 3. Ammoniaak ja ammooniumsoolad.

Ammoniaagi dissotsiatsioonikonstant on  $1.75 \cdot 10^{-5}$  (haril.  $t^0$  juures). Vastavalt sellele on tema kesenduskõvera hüpe soolhappega hapus piirkonnas ( $pT \sim 5$ ). Ammoniaagi otsetiitrimisel HCl-ga võetakse seepärast indikaatoriks kõige paremini mp või bkr. Sooladest destillitakse  $NH_3$  ettepanud mõõdetud happesse (vt. lk. 148) ja liigne hape tiitritakse leeliselega.

$NH_3$  lenduvuse tõttu on üldse täpsam ka vaba leelise määramisel tarvitada tagasitiitrimist. — Väga huvitavalt lasevad ammooniumsoolad end tiitrida NaOH-ga formaliini juuresolekul. Kolthoff<sup>1</sup> annab seks järgmise eeskirja: 25 ml  $\sim 0.1m$ -ammooniumsoolalahusele + 5 ml formaliini (mis enne kesendatud ff vastu) + + 2–3 t. ff; 1' seismise järel tiitritakse  $0.1n$ NaOH-ga nõrgalt roosani. 1 ml  $0.1n$ NaOH = 1.8 mg  $NH_4$ . Soolalahus olgu enne kesendatud mp (tugevad happed) või np (nõrgad happed) peale.

## 4. Leelismuldmetallide oksüüdid, hüdroksüüdid ja karbonadid.

Lahustatakse liiges HCl-s ja tiitritakse liig NaOH-ga tagasi. (Indik.: kõik pT-ga 4 kuni 9.)

## 5. Vee kalkuse määramine.

Vee kalkus oleneb magneesiumi-, peamiselt aga kaltsiumisooladest vees. Tehakse vahet mõõduva kalkuse ja püsiva kalkuse vahel. Esimene on tingitud Ca- ja Mg-bikarbonatidest, teine aga muudest Ca- ja Mg-sooladest ( $CaSO_4$ ,  $MgCl_2$  jne.). Üldkalkus on mõõduva ja püsiva kalkuse summa. Kalkust väljendatakse kraadides, mis aga kahjuks nii sakslastel kui ka inglastel ja prantslastel on igäühel erinevad. 1 inglise kraad tähendab 1 osa  $CaCO_3$  70 000 osas vees, 1 prantsuse kraad 1 osa  $CaCO_3$  100 000 osas vees, 1 saksa kraad 1 osa CaO 100 000 osas vees.

<sup>1</sup> I. M. Kolthoff, Pharm. Weekblad 58, 1463 (1921); Die Massanalyse II, 168 (1931).

1 saksa kraad = 1.25 ingl. kraadi = 1.79 prants. kraadi.  
Sääraseid mitmesugused kraadid pole otstarbekohased.  
On ette pandud ja ka tarvitama hakatud kalkuse väljendust millivaalides, millega ühineme ka meie. 1 millivaal (lüh. mv) =  $\frac{1}{2} \cdot 56$  mg CaO liitris = 2.8 saksa kraadi.

Vee kalkuse määramine on väga suure praktilise tähendusega. Tavaliselt kasustatakse kas Wartha-Pfeiferi või Blacheri meetodit.

#### a. Wartha-Pfeiferi meetod<sup>1</sup>.

**Mööduv kalkus.** 100 ml vett tiitritakse 0.1nHCl-ga. Indikaator: mk või mo. Äratarvitatud milliliitrid 0.1nHCl = mööduva kalkuse millivaalidega.

**Üldkalkus<sup>2</sup>.** Eelmine tiitritud lahus kallatakse kõrgesse mõõtsilindrisse ja lisandatakse vähemalt kahekordse liiaga (25 ml) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaOH-lahust (~2.5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2.5 g NaOH : 1 l). Segatakse ja lastakse settida järgmise päevani. Võetakse siis teatav osa selget vedelikku ja tiitritakse liigne leeline 0.1nHCl tagasi. Indikaator sama, mida tarvitati segu tiitri määramisel (mk). Vahe 0.1nHCl milliliitrites 100 ml kohta = üldkalkuse millivaalidega. Kolthoff<sup>3</sup> soovib teha resultaadis paranduse +0.3 ml (= 0.3 mv) iga 100 ml vee kohta CaCO<sub>3</sub> ja Mg(OH)<sub>2</sub> lahustuvuse arvel.

Kui ei taheta oodata järgmise päevani, keedetakse vett peale karbonat-hüdroksüüd-segu lisandamist lühemat aega, jahutatakse, viiakse üle 200-ml mõõtkolbi, täidetakse dest. veega kriipsuni, filtritakse läbi kuiva filtri (võib tarvitada muidugi ka klaas- või ports.-filtertüglit), heidetakse filtraadi esimene osa kõrvale ja tiitritakse siis 100 ml filtraadis liigne leeline tagasi.

**Püsiv kalkus.** See on vahe üldkalkuse ja mööduva kalkuse vahel.

<sup>1</sup> Pfeifer, Z. ang. Ch. 15, 198 (1902).

<sup>2</sup> L. W. Winkler, Z. ang. Ch. 34, 115, 143 (1921).

<sup>3</sup> Massanalyse II, 183 (1931).

## b. Blacheri meetod<sup>1</sup>.

Blacher tarvitab leelismuldmetallide sadestamiseks 0.1n-kaaliumpalmitadilahust. Selle valmistamiseks lahustatakse 25.6 g puhast palmitiinhapet vesivannil soojendades 400 ml 95% alkoholis ja 250 ml glütseriinis, lisandatakse ff, kesendatakse täpsalt alkoholse KOH-ga (7—8 g peenekshöörutud KOH: ~50 ml soojas alkoholis), lastakse jahtuda ja täidetakse siis alkoholiga liitrini. Tiiter määratakse lubjaveega, mille Ca-sisaldus enne määratud 0.1nHCl tiitrides (mo). Võib tarvitada ka CaCl<sub>2</sub>-lahust, mis valmistatud puhtast soolast ja mille Ca-sisaldus määratud Mohri järgi (lk. 180 ja 182) Cl kaudu.

Kõigepealt määratakse mööduv kalkus nagu a all. CO<sub>2</sub> kõrvaldatakse kas mõneminutilise tugeva õhuvoolu läbijuh-timisega või keemaajamisega ja jahutamisega. Lisandatakse siis 0.5 ml 1% ff ja tilgakaupa 0.1nNaOH, kuni lahus muutub tugevasti ja püsivalt punaseks. Puna kaotatakse parajasti 0.1nHCl-ga ja lastakse 1 tilk 0.1nHCl liialt, et ära hoida edaspidisel 0.1n-kaaliumpalmitadi juurdelisamisel muidu liiga vara esiletikkuvat punakat värvust. Palmitadilahust li-sandatakse tugevasti segades niikaua, kuni Ca-palmitadist algul piimvalge vedelik mitte ainult märgatavalt, vaid sel-gelt ja püsivalt punaseks muutub. Parandus: —0.3 ml. Korrigeeritud palmitadi ml arv = mv üldkalkust.

Ülalkirjeldatud viiside järgi saab määrata leelismuldme-talle ja ka teisi niimoodi kvantitatiivselt sadestatavaid me-talle (Pb, Zn, Hg<sup>II</sup>) mitte ainult vees, vaid muidugi ka muu-des lahustes. On võimalik isegi Mg ja Ca kõrvuti määrata, kui ühes võetises määrata nende summa, teises aga Mg, peale Ca sadestamist oksaladina.

## 6. Vabad happed.

Tugevad ja keskmise tugevusega ühe- ja kahealuselised happed (diss.-konst. > 10<sup>-2</sup>) lahjendatakse vajaliselt peale umbkaudset kanguse määramist erikaalu järgi ja tiitritakse NaOH-ga. Indikaatoriks võib kasustada kõiki neid, mille pT asub 4 ja 9 vahel.

<sup>1</sup> C. Blacher, P. Grünberg ja M. Kissa, Ch. Z. 37, 56 (1913), parandatud L. W. Winkleri, Z. anal. Ch. 53, 409 (1914) jt. järgi.

## 7. Fosforhape $H_3PO_4$ .

Nagu eelpool mainitud (vt. lk. 136 ja 161), võib tiitrida fosforhapet NaOH-ga kui ühealuselist hapet ( $pT \sim 4.5$ ; mk või mo kuni selgelt kollaseni; veel parem bfs — kuni siniseni). Võib tiitrida aga ka kui kahealuselist hapet ( $pT \sim 9.6$ ). Ff värvub liiga vara; õigema resultaadi annab tf tiitrimisel siniseni. Harjutuseks tiitrida esiti mk-ga, lisandada siis tf ja tiitrida edasi kuni roheliseni (kollane + sinine  $\rightarrow$  roheline).  $CO_2$ -vabade lahuste puhul on esimene NaOH-kulu täpsalt pool kogu kulust.

Analoogselt fosforhappesega lasevad end tiitrida arsenhape, fosforishape, väävlishape ja kroomhape (võrdluslahus!).

---

Toodud näidete najal ja raamatu lõpul antud tabelite alusel mitmesuguste hapete ja aluste dissotsiatsioonikonstantide ning ekvivalentspunkti vesinik-ioonide kontsentratsiooni kohta (vt. ka lk. 151) võib nüüd igaüks ise igaks antud juhuks tuletada kõige kohasema tiitrimisviisi ja valida parima indikaatori.

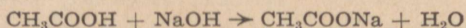
## pH kolorimeetriline määramine.

### 1. Puhverlahused.

On võimalik valmistada lahuseid, mis omavad teatava vesinik-ioonide kontsentratsiooni ja säilitavad selle mõne happe või aluse juurdelisamisel praktiliselt (muidugi teatavalt piires) endises suuruses. Näiteks äädikhappe ja naatriumatsetadi lahuste segu ekvivalentseis hulkades ei muuda oma pH-d teatava hulga soolhappe juurdelisamisel peaaegu sugugi, sest toimub reaktsioon:



mille juures soolhappe  $\text{H}^+$  liitub atsetat-iooniga vähe dissotsieeruvaks äädikhappeks ja ei saa seega suurendada tunduvalt lahuse vesinik-ioonide kontsentratsiooni. Samuti vähe mõjustab selle lahuse pH-d ka naatriumhüdrosüüdi juurdelisamine reaktsiooni tõttu:



Üldse kõikide nõrkade hapete või aluste segud oma sooladega avaldavad vastupanu hapustamisele või leelistamisele. Neid nimetatakse seepärast puhversegudeks või lahusteks või lihtsalt puhveriteks.

Puhverlahuse pH oleneb vastava happe või aluse dissotsiatsioonikonstandist. Ta laseb end kergesti arvutada. Näit. võtame eelmainitud äädikhappepuhvri. Äädikhappe dissotsiatsioonikonstant  $25^\circ$  juures on

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.86 \cdot 10^{-5}$$

Kui nüüd oletame, et lahus on 0.1n äädikhappelt ja 0.1n ka naatriumatsetadilt, ja et naatriumatsetat on täielikult dissotsieerunud, äädikhape aga dissotsieerumata, jätame seega tähele panemata ülemisele valemile vastava praktiliselt tähtsusetu dissotsieerunud osa, siis saame:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot 0.1}{0.1} = 1.86 \cdot 10^{-5}; [\text{H}^+] = 1.86 \cdot 10^{-5}; \text{pH} = 4.73.$$

1) Kuidas muutub selle lahuse pH, kui lahjendame ta, ütleme, kahekordselt?

$$\frac{[H'] \cdot 0.05}{0.05} = 1.86 \cdot 10^{-5}; [H'] = 1.86 \cdot 10^{-5}; \text{pH} = 4.73.$$

Nähtavasti see ei muutu märgatavalt.

2) Kui palju muutub selle lahuse pH, kui lisandame talle, ütleme, iga 100 ml kohta 10 ml 0.1nHCl?

Lahjendust tähele panemata jättes võime kirjutada:

$$\frac{[H'] \cdot 0.09}{0.11} = 1.86 \cdot 10^{-5}; [H'] = \frac{1.86 \cdot 0.11}{0.09} \cdot 10^{-5}; \text{pH} = 4.64.$$

pH muutub vaevalt ühe kümnendiku võrra, kuna aga juhul, kui me sama happe oleksime lisandanud samale hulga puhtale veele või NaCl-lahusele, oleksime saanud pH muutuse umbes 5 üksuse võrra ( $\text{pH} = 7 \rightarrow \text{PH} \sim 2$ ).

Puhverlahuste puhverdusvõime ei ole muidugi piiritu. Ülaltoodud arvutustega analoogselt võiks näidata, et see on oleneb puhverlahuste üldkontsentratsioonist ja samuti ka vaba happe ja soola kontsentratsioonide suhtest. Kangeimate lahuste juures on ta suurem ja maksimaalne on ta antud kanguste puhul, kui segu on valmistatud ekvivalentsetest happe ja soola hulkadest (vt. tabel ja diagramm lk. 155). Nõrkade aluste segusid nende sooladega tegelikult ei tarvita, sest nende pH on kaunis tunduvalt temperatuurist, kuna aga hapete puhul see olenevus on väike.

Puhverlahuste tähtsus seisab selles, et nende abil on võimalik saada püsiva pH-ga lahuseid. Sääraseid lahuseid on tarvis antud ainete või vedelikkude pH kolorimeetrilisel määramisel. Nimelt etendab pH suurt osa nii analüüsis kui ka paljudes protsessides mitmesuguseis keemiatööstusis (toitainete, suhkru-, õlle-, paberi-, naha-, tekstiil- jm.), edasi aga ka arstiteaduses, põllumajanduses ja paljudel muil teadusaladel. Selle teadmine ning määramine on seepärast väga suure ja laialdase praktilise tähendusega.

## 2. Teatava pH-ga puhverlahuste valmistamine.

Massitoime seaduse põhjal reaktsiooni  $\text{Hh} \rightleftharpoons \text{H}' + \text{h}'$

kohta võime kirjutada:  $\frac{[H'] \cdot [h']}{[Hh]} = K$ . Siit  $[H'] = \frac{[Hh]}{[h']} \cdot K$ .

Kui  $[Hh] = [h']$ , s. o. kui happe ja tema soola hulgad on ekvivalentsed, siis  $[H']$  on võrdne happe dissotsiatsioonikonstan-

diga. Seega üks lihtne võimalus nõutava pH-ga puhvri valmistamiseks on otsida hape, mille dissotsiatsioonikonstant oleks võimalikult lähedal antud vesinik-ioonide kontsentratsioonile, ja segada ekvivalentsed hulgad seda hapet ja mõnd tema soola. Puhvrid pH-dega saadud lahuse pH läheduses saadakse, kui segatakse hape ja sool mõnesuguses teises vahekorras. Kuigi sääraste lahuste puhverdusvõime ei ole nii suur kui ekvivalentsetest hulkadest valmistatu oma, siis ometigi on nad veel kaunis hästi kasustatavad, kui hape ja soola kontsentratsioonide vahekord asub piirides 10:1 kuni 1:10, s. o. kui

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1.$$

Tähendab, hape, mille  $K = 10^{-5}$ , võimaldab puhverlahuseid pH-dega 4—6, mille  $K = 10^{-7}$  — puhvreid pH-dega 6—8 jne. Need piirid pole muide mitte päris kindlad; näiteks kui puhvreid kasustatakse otsekohe peale valmistamist, võib lubatav piirkond vabalt laieneda ka kuni

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 2.$$

Näide. Valmistada puhvrid pH-dega 4—6. Tabelist lk. 258—259 näeme, et harilikumaid happeid pK-ga sellest piirkonnast on äädikhape ( $\text{pK} = 4.73$ ). Olgu meil  $0.1\text{nCH}_3\text{COOH}$  ja tahke  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Arvutame, kui palju võtta naatriumatsetati, et saada 1 l lahust pH-ga 4.

$$[\text{H}'] = \frac{[\text{Hh}]}{[\text{h}']} \cdot K; \quad 10^{-4} = \frac{0.1}{[\text{h}']} \cdot 10^{-4.73}; \quad [\text{h}'] = \frac{10^{-1} \cdot 10^{-4.73}}{10^{-4}} = 10^{-1.73} = 10^{-2+0.27} = 1.86 \cdot 10^{-2} = 0.0186.$$

Lahus peab seega atsetadi suhtes olema 0.0186n, s. o. 1 l kohta tuleb võtta  $136.07 \cdot 0.0186 \text{ g} = 2.53 \text{ g CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Analoogselt võib arvutada tarviliku atsetadi hulga ka iga muu pH tarvis. Kuna arvutused pole mitte päris täpsad, siis tuleb saadud puhvrite pH-d kontrollida potentsiomeetriselt (vt. II osa).

Kirjanduses (vt. lk. 264) võib leida andmeid terve hulga puhverlahuste kogude kohta nii lühemate kui ka pikemate pH piirkondade tarvis. Näitena olgu toodud siin andmed Clark ja Lubs'i puhvrite kohta, mis end võrdlemisi lihtsalt teha lasevad ja oma kindlate pH vahedega = 0.2 on praktiliselt mõnusasti kasustatavad.

Lähtelahustena tuleb siin kõigepealt valmistada: 1)  $0.2\text{nHCl}$ ; 2)  $0.1\text{nHCl}$ ; 3)  $0.1\text{nNaOH}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ -vaba!); 4)  $0.2\text{nKCl}$  ( $14.912 \text{ g KCl} : 1 \text{ l}$ ); 5)  $0.1\text{mKHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (K-bifalati);

20.42 g  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  : 1 l); 6) 0.1m $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (K-primaarfosfat; 13.62 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  : 1 l); 7) 0.1m $\text{H}_3\text{BO}_3$  (krist., õhus haril. t<sup>o</sup> juures kuivatatud boorhape; 6.20 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 7.46 g  $\text{KCl}$  : 1 l).

Puhverlahuste tegemisel võetakse lahustest 4, 5, 6 ja 7 vajalised hulgad pipetiga, kuna aga lahused 1, 2 ja 3 lastakse bürettidest. Tabelis näidatud segud lahjendatakse kõik veega (20<sup>o</sup>) 100 ml-ni.

0.2nHCl ml	0.2nKCl ml	pH	0.1nHCl	0.1m- K-bift.	pH
47.50	25	1.0	46.70	50	2.2
32.25	"	1.2	39.60	"	2.4
20.75	"	1.4	32.95	"	2.6
13.15	"	1.6	26.42	"	2.8
8.30	"	1.8	20.32	"	3.0
5.30	"	2.0	14.70	"	3.2
3.35	"	2.2	9.90	"	3.4
			5.97	"	3.6
			2.63	"	3.8

0.1nNaOH	0.1m- K-bift.	pH	0.1nNaOH	0.1m- K-pr.-fosf.	pH
0.40	50	4.0	5.70	50	6.0
3.70	"	4.2	8.60	"	6.2
7.50	"	4.4	12.60	"	6.4
12.15	"	4.6	17.80	"	6.6
17.70	"	4.8	23.45	"	6.8
23.85	"	5.0	29.63	"	7.0
29.95	"	5.2	35.00	"	7.2
35.45	"	5.4	39.50	"	7.4
39.85	"	5.6	42.80	"	7.6
43.00	"	5.8	45.20	"	7.8
45.45	"	6.0	46.80	"	8.0

0.1nNaOH	0.1m- $\text{H}_3\text{BO}_3$ + +KCl	pH	0.1nNaOH	0.1m- $\text{H}_3\text{BO}_3$ + +KCl	pH
2.61	50	7.8	21.30	50	9.0
3.97	"	8.0	26.70	"	9.2
5.90	"	8.2	32.00	"	9.4
8.50	"	8.4	36.85	"	9.6
12.00	"	8.6	40.80	"	9.8
16.30	"	8.8	43.90	"	10.0

### 3. pH kolorimeetriline määramine.

pH määramine pole mitte tiitrimine. Indikaatoreil on siin ka koguni teissugune ülesanne. Nad ei pea näitama siin oma värvipöördega mõne reaktsiooni ekvivalentspunkti, vaid

näitama uuritavale lahusele juurdelisatuna mingit värvust, mis peab olema vahepealne selle indikaatori happe- ja leelisvärvuse vahel. Võrreldes seda värvust värvustega, mis saadud samadele hulkadele vastavaile puhvreile sama hulga indikaatori lisandamisel, on selge, et uuritav lahus ja sama värvusega puhver omavad ka sama pH. Puhvri pH on teada, seega on leitud ka antud lahuse pH.

Näide. Olgu meile antud tundmatu pH-ga lahus. Kõigepealt määrame ligikaudu tema pH piirkonna. Võtame väikese osa ja lisandame tilga ff. Lahus jääb värvituks, tähendab,  $\text{pH} < 8$ . Järgmisele osakesele lisandame mo. Lahus värvub kollaseks;  $\text{pH} > 4.4$ . Paar katset bts ja fp-ga osutavad, et lahuse pH on kukkil 7 ja 8 vahel. Võtame siis pipetiga 3, 5 või 10 ml uuritavat lahust katseklaasi, või kui lahust on väga vähe, siis 1—5 tilka tilkplaadile, ja lisandame 1—5 tilka indikaatorit, antud juhul fenoolpuna. Täpsalt samuti talitame puhverlahuste vastavate hulkadega piirkonnast pH 7—8. Värvusi võrreldes leiame, et uuritava lahuse värvus on punakam kui  $\text{pH} = 7.6$ , oranžikam aga kui  $\text{pH} = 7.8$ . Antud lahuse pH on seega 7.7.

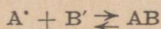
Üksikasjust ülalkirjeldatud ja mitmesuguste muude pH määramise viiside kohta vaadatagu järele kirjanduse ülevaates loendatud eriraamatuid (vt. lk. 264).

## Sadestus- ja kompleksmeetodid.

### 1. Teoreetiline alus. Lahustuvuskorrutis.

Teoreetiline alus sadestus- ja kompleksmeetoditel on väga sarnane kesendusmeetodite omaga. Nagu kesendusmeetodid põhjenevad kõik reageerivate ainete  $H^+$  ja  $OH^-$  ühinemisel veeks, nii sadestus- ja kompleksmeetodid põhjenevad reageerivate ainete — ühe katioonide, teise anioonide — ühinemisel kas sademeks või kompleks-iooniks. Vahe on muidugi selles, et seal oli tegemist oluliselt vaid kaht liiki ( $H^+$ - ja  $OH^-$ ) ionidega, siin aga ionid igas reaktsioonis on isesugused.

Kui üldiselt ühinevaid üheväärseid katioone ja anioone tähistame tähtedega  $A^+$  ja  $B^-$ , siis võime siin põhivõrrandina kirjutada:



Tasakaalu puhul on  $\frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} = K$ , ehk, kuna tahke aine kontsentratsioon on püsiv,

$$[A^+] \cdot [B^-] = K \cdot [AB] = L.$$

$L$  nimetatakse lahustuvuskorrutiseks ja on püsivais tingimuses muutumatu suurus. Niipea kui  $[A^+]$  ja  $[B^-]$  korrutis suuremaks läheb kui  $L$ , peab osa  $A^+$  ja  $B^-$  ühinema ja välja sadestuma; muutub ta vähemaks, lahustub sademest osa üles, kuni korrutis uuesti saab võrdseks  $L$ -ga. (Kompleksi tekkimine on analoogne sademe tekkimisega ja arutus samalaadne.) Ioonide  $A^+$  ja  $B^-$  kontsentratsioonid on seega kindlas seoses üksteisega. Teades  $L$ -i ning ühte neist, võime otsekohe lihtsa jagamisega leida teise. See asjaolu võimaldab jälgida sadestuskäiku analoogselt kesenduskäiguga ja nagu seal, konstruuda ka siin igale reaktsioonile oma kõver, mida siin võib nimetada sadestuskõveraks.

N ä i d e. Hõbenitrati sadestamine naatriumkloriidiga.

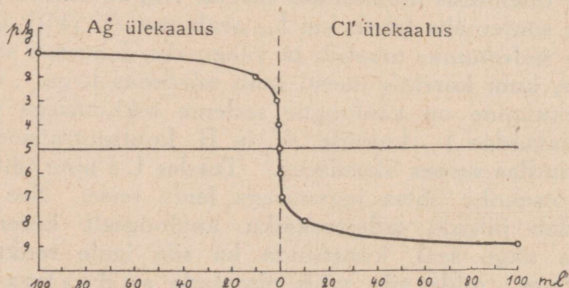
Kuna nitrat-ioonid ja naatrium-ioonid kõrvalseisjatena olulist osa ei mängi, siis on reaktsioon väljendatav võrrandiga:  $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$ . Küllastatud lahuses on:  $[Ag^+] \cdot [Cl^-] = L = 10^{-10}$ , ehk ekvivalentspunktis:  $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ . On hõbeioone  $10^{-3}$ , peab kloor-ioone olema  $10^{-7}$  jne.

Ka siin on otstarbekohane kontsentratsioone ja konstante väljendada negatiivsete logaritmid, ioon- ja lahustuvuseksponentide abil ja kirjutada:  $pA + pB = pL$  küllastatud lahuse kohta ja  $pA = pB = \frac{1}{2}pL$  ekvivalentsuse puhul selles lahuses. Või hõbekloriidi juures:  $pAg + pCl = 10$ ;  $pAg = pCl = 5$ ;  $pAg = 3$ ;  $pCl = 7$ .

Vaatleme lähemalt sadestuskäiku  $0.1nAgNO_3$  ja  $0.1nNaCl$  vahel. Arutluse lihtsustamiseks oletame ka siin, et üldruumala on kogu aja 100 ml, et meil juba algul oli  $AgCl$  sade põhjas ja et soolade dissotsiatsioonid on täielikud; suurt lahkuminekut tõelisest pildist see ei tekita. Me näeme siis järgmist:

Kui on sadestamata:	$[Ag^+]$	$pAg$	$pCl$
100 ml $0.1nAgNO_3$	$10^{-1}$	1	9
10 " "	$10^{-2}$	2	8
1 " "	$10^{-3}$	3	7
0.1 " "	$10^{-4}$	4	6
0.01 " "	$10^{-5}$	5	5
Ekvivalentspunkt!			
Lisandame liialt:			
0.1 ml $0.1nNaCl$	$10^{-6}$	6	4
1 " "	$10^{-7}$	7	3
10 " "	$10^{-8}$	8	2

Ehk graafiliselt:



Joonis 4.  $0.1nAgNO_3$  tiitrimine  $0.1nNaCl$ -ga.

Nagu näha, teeb kõver ka siin samasuguse hüppe kui kesendamise juures. Lähemal juurdlemisel, mida igaüks võib teha ise, selgub, et see hüpe on seda suurem, mida väiksem on pL, s. o. sademe lahustuvus, ja vastupidi. Mida suurem hüpe, mida väiksem pL, seda paremini ja teravamini saab reaktsiooni ekvivalentspunkti ära tunda, seda kõlvulisem on reaktsioon mõõtanalüütiliseks sadestusmeetodiks.

Reaktsiooni lõppu sadestustiitrimise juures saab mitmeti tähele panna, mingeid üldisi indikaatoreid aga, nagu neid kesendusteks tundma õppisime, ei ole. Mõnikord võib lõppu määrata ilma mingi muu abinõuta lihtsalt sellest, et mõõtlahuse lisandamisega ei teki enam sadet. Kompleksmeetodite juures võib kasustada sageli ka vastupidist viisi: tiitrida kuni sademe tekkimiseni. Enamalt jaolt tarvitatakse aga indikaatorit, mis mõne kõrvalreaktsiooni kaudu osutab kas määratava iooni kadu mittetõestatava määrani või mõõtlahuse iooni väikest liiga. Kuna tekkiv sade aga mõnikord indikaatoriga ise võib reageerida, siis välditakse seda nn. tilkkatsega, s. o. võetakse reaktsioonisegust üks selge tilk ja proovitakse indikaatoriga.

Sagedamini tarvitavate sadestusmeetodite arv ei ole suur. Kõige harilikumad on tiitrimised hõbenitratiga (nn. argentomeetria), millega siinkohal ka piirdume.

## 2. Mõõtlahused.

1.  $0.1n\text{AgNO}_3$ . 1 l = 16.989 g  $\text{AgNO}_3$ .

Lahustatakse 17 g harilikku  $\text{AgNO}_3$  liitri peale.

2.  $0.1n\text{NH}_4\text{CNS}$ . 1 l = 7.611 g  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .

Kuna  $\text{NH}_4\text{CNS}$  on tavaliselt niiske, siis võetakse teda liitri kohta ~8 g.

3.  $0.1n\text{NaCl}$ . 1 l = 5.845 g  $\text{NaCl}$ . ~5.85 g puhast  $\text{NaCl}$  lahustatakse liitri peale.

### Põhiained ja tiitrite määramine.

Hõbenitratit tiitri võib kõigepealt määrata eelmisest rühmast pärit oleva täpsa  $0.1n\text{HCl}$ -ga. Soovitavam (vt. lk. 142) on aga tarvitada siin omaette põhinaena keedusoola  $\text{NaCl}$ .

## Hõbenitratilahuse tiitri määramine keedusoolaga. (NaCl = 58.454)

Analüütiliselt puhas NaCl (~1 g) kuumutatakse portselan- või Pt-tiiglis 500—600° juures püsiva kaaluni (piirituslamp; elektriahi; gaasipõletil kaitsta tiigel S sisaldavate gaaside eest, asetades ta kalduseatud asbestpapi tüki auku).

### 1. Mohri meetod<sup>1</sup>.

Parajad kaalutised lahustatakse nii suures vee hulgas, et saadakse ~0.1n-lahus. Lisandatakse niipalju 5% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-lahust, et lõpul iga 100 ml kohta oleks teda 1—2 ml. Tiitritakse hõbenitratiga, kuni ka tugeva segamise järel punakas värvus jääb püsima.

Vaatleme lähemalt, kuidas on see võimalik, et mõlemaist raskesti lahustuvaist aineist — AgCl ja Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> — viimane saab tekkida alles siis, kui esimene välja on sadestunud. See oleneb nende lahustuvusest ja kontsentratsioonide vahekorradest. Nimelt maksab AgCl kohta:

$$[\text{Ag}'] \cdot [\text{Cl}'] = L_{\text{AgCl}}; \quad [\text{Ag}'] = \frac{L_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}']}. \quad \text{Ja Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ kohta:}$$

$$[\text{Ag}']^2 \cdot [\text{CrO}_4''] = L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}; \quad [\text{Ag}'] = \sqrt{\frac{L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{CrO}_4'']}}$$

Siit järgneb tasakaalu puhuks ühes ja samas lahuses:

$$\frac{L_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}']} = \frac{\sqrt{L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}}{\sqrt{[\text{CrO}_4'']}}; \quad \frac{[\text{Cl}']}{\sqrt{[\text{CrO}_4'']}} = \frac{L_{\text{AgCl}}}{\sqrt{L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}}$$

Ehk vastavad arvud asemele pannes

$$\frac{[\text{Cl}']}{\sqrt{[\text{CrO}_4'']}} = \frac{10^{-10}}{\sqrt{10^{-12}}} = \frac{10^{-10}}{10^{-6}} = 10^{-4}$$

See tähendab, et Ag' lisandamisel peab kloriidi ja kromati segust hõbekloriid niikaua välja sadestuma, kuni kloriid- ja kromatioonide kontsentratsioonide vahekorrad kujuneb vastavaks sellele võrandile. Selle järel alles hakkab sadestuma ka hõbekromat. — Meie tiitrimise juures on algul [Cl'] ~10<sup>-1</sup>, √[CrO<sub>4</sub>''] ~7.3 · 10<sup>-2</sup> (1 ml 5% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>/50 ml). AgCl peab seega välja sadestuma, seni kui

$$[\text{Cl}'] = 10^{-4} \cdot \sqrt{[\text{CrO}_4'']} = 10^{-4} \cdot 7.3 \cdot 10^{-2} = 7.3 \cdot 10^{-6}.$$

Siis alles võib sadestuda ka Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Ekvivalentpunktis on [Cl'] = 10<sup>-5</sup>. Seega tiitritakse veidi üle. Viga suureneb veel selle tõttu, et peab tekkima teatav hulk Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, et värvimuutus üldse tuleks nähtavale. Neist asjaoludest tingitud tiitrimisviga on ~0.2%.

<sup>1</sup> F. Mohr, Liebigs Ann. 97, 335 (1856).

## 2. Fajansi meetod<sup>1</sup>.

See on moodsam meetod ja praktiliselt ilma tiitrimisveeta. NaCl-kaalutis lahustatakse vees kuni 0.05n, varustatakse 3—5 tilga fluorestseini lahusega (0.1 : 100a) ja tiitritakse kuni lahuse või sademe punaseks värvumiseni.

Fajansi meetod põhjeneb nn. adsorptsioonindikaatori tarvitamisel.

Need on värvained, mis sademe poolt adsorbumisel oma värvust muudavad. Fajans seletab indikaatori värvusepööret käesoleval juhul järgmiselt: niikaua kui lahuses on olemas vabu kloor-ioone, adsorbuvad nad sademel ja tõrjuvad värvaineanioonid lahusesse, kus nad püsivad oma harilikku värvuse juures. Niipea aga kui kõik kloor-ioonid on seotud hõbekloriidisademeks ja lahusesse on sattunud väike liig hõbe-ioone, adsorbuvad need omakorda sademel, tõmbavad külge värv-ainoone ja deformivad neid, mis põhjustabki nende värvusemuutuse.

Samuti kui naatriumkloriidiga võib AgNO<sub>3</sub>-lahuse tiitrit määrata ka KCl või KBr abil nii Mohri kui Fajansi järgi.

### Rodaniidilahuse tiitri määramine.

Määratakse tavaliselt eelpoolvalmistatud 0.1nAgNO<sub>3</sub>-lahusega. Indikaator: küllastatud (~40%) ferriammooniumsulfati (raudmaarjase) vesilahus. Hõbenitratilahusest võetakse pipetiga või büretiga teatav hulk, lisandatakse 2 ml indikaatorit ja sama palju kanget salpeeterhapet (ferri-soola hüdrolüüsist tingitud pruuni värvuse nõrgendamiseks) iga 50 ml kohta ning tiitritakse rodaniidilahusega, kuni tekivad roosa värvus ka tugeva raputamise või segamise juures ei kao.

Rodaniidilahuse tiitri võib määrata veel puhta hõbedaga. Paras kaalutis lahustatakse lahjendatud Cl-vabas salpeeterhappes soojendades, keedetakse N-hapendite eemaldamiseks, jahutatakse ja toimitakse edasi, nagu eelmise viisi juures kirjeldatud.

### NaCl-lahuse tiitri määramine.

Võib lähtuda põhiaineks ettevalmistatud naatriumkloriidist, siis on tiiter iseendast teada. Kui aga lähtuti harilikust puhtast keedusoolast, siis määratakse tiiter 0.1nAgNO<sub>3</sub>-ga täpsalt nagu hõbenitratil endal.

<sup>1</sup> K. Fajans ja kaastöölised, Z. physik. Ch. 97, 478 (1921); 105, 255 (1923); Z. Elektrochem. 29, 495 (1923); Z. anorg. allg. Ch. 137, 221 (1924).

### 3. Rakendusi.

1. Hõbeda, kloriidi, bromiidi ja jodiidi määramine Gay-Lussaci järgi<sup>1</sup>.

Hõbeda määramine naatriumkloriidiga tiitrides oli esimesi mõõtanalüütilisi meetodeid (1832).

Seda oma leiutaja järgi nimetatud meetodit tarvitatakse veel praegugi teatavate väikeste parandustega ja loetakse üheks täpsamaks meetodiks üldse.

Printsiip on lihtne: salpeeterhapule hõbedalahusele (10 ml konts.  $\text{HNO}_3$  / 100 ml) lisandatakse niikaua naatriumkloriidilahust, kuni sadet enam ei teki. Selle kindlakstege mine on võimalik asjaolu tõttu, et hõbekloriidi sade, eriti ekvivalentspunkti läheduses, tugeval segamisel kokku tõmbub. Lahus selgib seejuures niivõrd, et ettevaatlikul tilga lisandamisel on näha, kas tekib sadet või mitte.

Veel täpsamalt kui kloriidiga saab määramist läbi viia bromiidi või jodiidiga, sest viimaste hõbesoolade lahustuvus on veel palju väiksem ( $\text{LAgBr} = 4 \cdot 10^{-13}$ ;  $\text{LAgJ} = 10^{-16}$ ). Ka võib tiitrimist 0.1n  $\text{AgNO}_3$ -lahusega ümberpöörduvalt sama hästi tarvitada  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  ja  $\text{J}$  määramiseks. Otstarbekohane on esimene tiitrimine teha suuremate lisanditega (1—2 ml kaupa) umbkaudselt ja teine ning kolmas juba täpsalt.

2. Kloriidide, bromiidide, tsüaniidide ja hõbeda tiitrimine Mohri järgi.

Tiitritakse täpsalt samuti, kui hõbenitratilahuse tiitri määramisel juhatatud. Kuna  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  hapetes lahustub, siis peab lahus keskne olema (pH 6.5—10.5), mis selle meetodi kasustatavust tunduvalt piirab. Kesendada on kõige parem booraksiga või naatriumbikarbonadiga. Ammooniumsoolade juuresolekul on lubatav pH-piirkond veel kitsam (pH 6.5—7.2).

Tiitrida tuleb hariliku temperatuuri juures, sest kõrgemal on  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  lahustuvuskorruptis suurem, tundlikkus seega väiksem. Tiitrimist segavad anioonid, mis raskesti lahustuvaid hõbesoolasid annavad ( $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{AsO}_4'''$ ,  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{F}'$ ,  $\text{S}''$  jt.).

---

<sup>1</sup> Gay-Lussac, Instructions sur l'essai des matières d'argent par la voie humide. Paris 1832.

J' ei saa määrata Mohri järgi. Ag' määramisel tuleb lisandada 0.1nNaCl-lahust liiaga ja tiitrida 0.1nAgNO<sub>3</sub>-ga tagasi.

### 3. Cl', Br', J', CNS', CN' ja Ag' tiitrimine Fajansi meetodi järgi.

Esimese nelja juures on tööviis sama nagu hõbenitrati-lahuse tiitri määramisel. Lahus peab olema keskne<sup>1</sup>. Cl'-lahuse kontsentratsioon olgu > 0.005n. CN' tiitrimisel peab küllaldaselt NaHCO<sub>3</sub> juures olema. Ag' laseb end ka hapus lahuses (pH > 0.3) väga teravalt tiitrida KBr-ga, kui indikaatoriks võtta rodamiin 6G (C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl)<sup>2</sup>.

### 4. Volhardi meetod. Tiitrimine hapus keskkonnas. Cl', Br', J', CN', CNS', Ag'.

Ag': Tiitritakse 0.1nNH<sub>4</sub>CNS-ga täpsalt nagu rodaniidi-lahuse tiitri määramisel.

Cl', CN': Võetakse pipetiga paras hulk mõõtkolbi, lisandatakse liiaga 0.1nAgNO<sub>3</sub>, hapustatakse salpeeterhappega (> 0.3nHNO<sub>3</sub>), loksutatakse, kuni sade kokku tõmbub, täidetakse kriipsuni ja võetakse pipetiga kas otsekohe, kui vedelik küllalt selge, või vastasel juhul filtritakse enne kuiva nõusse ja võetakse sealt teatavad osad ning tiitritakse peale indikaatori lisandamist liigne hõbe 0.1nNH<sub>4</sub>CNS-ga.

Säärane tööviis on siin vajalik selleks, et ära hoida sademete AgCl või AgCN segavat mõju tagasitiitrimisel rodaniidiga. Nimelt on AgCl ja AgCN lahustuvus suurem kui AgCNS-il (LAgCl = = 1.1 · 10<sup>-10</sup>; LAgCN = 2 · 10<sup>-12</sup> (hapus lahuses suurem); LAgCNS = = 1 · 10<sup>-12</sup>), mistõttu tiitrimise lõpul tekib Fe(CNS)<sub>3</sub> reageerib AgCl resp. AgCN-ga: 3AgCl + Fe(CNS)<sub>3</sub> → FeCl<sub>3</sub> + 3AgCNS ja punane värvus kaob. Lõpp ei ole terav, ja võib kergesti üle tiitrida.

Võib tarvitada ka muid võtteid, mis võimaldavad tiitrimist enam-vähem rahuldavalt läbi viia, näiteks: 1) tiitrida harilikus kolvis või klaasis, kuid enne lõppu tugeva liigutamise ja keetmisega sade niivõrd tihedaks muuta, et ta aktiivse pinna vähenemise tõttu ei saa enam kuigi tunduvalt reageerida ega segada; 2) lisandada eetrit, või ka bensooli, toluooli või ksülooli<sup>3</sup> ja segada. Sade koguneb vedelikkude vahepinnale ja ei mõjusta enam lõppvärvust. — Ka ülal antud filtrimisviis ei ole päris kindel ega täppis. AgCl-sade adsorbib teataval määral hõbe-ioone, mistõttu tagasitiitri-

<sup>1</sup> On leitud adsorptsioonindikaatoreid ka hapude lahuste tarvis, nendest vt. Kolthoff, Massanalyse II, 227 (1931).

<sup>2</sup> K. Fajans ja H. Wolff, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 137, 241 (1924).

<sup>3</sup> Vt. Stschigol, Z. f. anal. Ch. 91, 182 (1932).

misel vähem hõbedat leitakse ja Cl'-s seega tekib plussviga. Kolthoff<sup>1</sup> leiab, et see viga on kaunis konstantne, ja soovib seepärast selle tööviisi juures vähendada leitud Cl'-resultaati 0.7% võrra.

Br', J', CNS': Lisandatakse 0.1nAgNO<sub>3</sub> liiaga, hapustatakse salpeeterhappega ( $\rightarrow > 0.3n\text{HNO}_3$ ), liigutatakse tugevasti kuni sademe kokkutõmbumiseni, varustatakse indikaatoriga ja tiitritakse 0.1nNH<sub>4</sub>CNS-ga tagasi.

Kuna siin sademete lahustuvus on väike, siis ei sega nende juuresolek. J' juures tuleb silmas pida reaktsiooni võimalust Fe<sup>+++</sup>-ga, mille ärahoidmiseks tohib indikaatorit alles siis lahusesse tuua, kui kõik J' on kindlasti sademes; sealt ta enam ei reageeri. Edasi on AgJ-il eriline kalduvus adsorbida jood- ja hõbeioone, mis kiire tiitrimise juures võiks põhjustada väikesi vigu. Soovitav seepärast joodi puhul tiitrida suurema lahjendusega (~200 ml) ja tugevasti segada.

## 5. Tsüaniidide tiitrimine Liebig-Dénigès<sup>2</sup> järgi.

Selles tiitrimises tutvume ühe näitega meetoditest, mis põhjnevad kompleksühendite tekkimisel.

Kui mõne leelistsüaniidi vesilahusele lisandatakse hõbenitratit, siis kaob iga tilga langemisel tekkiv hõbetsüaniidi sade segamisel otsekohe ja lahus püsib selgena. Tekib kompleksne ioon:  $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , mille leelissool vees kergesti lahustub. Niipea kui aga kõik tsüaan on üle läinud kompleksi, annab järgmine liigne tilk hõbenitratit raskesti lahustuva hõbesoola Ag[Ag(CN)<sub>2</sub>]; tekib sade, mis näitab ülemise reaktsiooni lõppu.

Liebigi järgi lepitakse selle lõpuga. Hiljem on aga näidatud, et säärase viisi juures võib resultaati tulla kergesti vigane. Kui kiiresti töötatakse, ei jõua tekkiv hõbetsüaniid vaheses ülejäänud leelistsüaniidis lahustuda ja resultaati leitakse liiga väike. Teisest küljest segab juhuslik ammoniaagi või ammoniumsoolade juuresolu; need mõjuvad lahustavalt ja sunnivad seega üle tiitrima. Ammooniumiühendid võivad aga leiduda igas tsüaniidis lagunemisproduktina. Seepärast on suureks edusammuks selle meetodi juures Dé-nigès täiendus: lisandada tiitrimisel indikaatorina KJ-i ja tiitrida just ammoniakaalses keskkonnas. Siis ei saa segav hõbetsüaniid, mis NH<sub>3</sub>-s lahustuv, üldse tekkida, kuna aga

<sup>1</sup> I. M. Kolthoff, Z. f. anal. Ch. 56, 567 (1917).

<sup>2</sup> Liebig, Liebigs Ann. 77, 102 (1851); Dé-nigès, C. r. 117, 1078 (1893).

lõppu osutab ammoniaagis raskesti lahustuva AgJ sade. Aga seegi ei saa enne tekkida, kui kõik tsüaan on kompleksi viidud, sest olgugi et hõbejodiidi lahustuvuskorrutis on väga väike ( $L_{AgJ} = 10^{-16}$ ), siis püsib  $[Ag^+]$  kompleksi tekkimise vältel ometigi niivõrd madalal, et seda korrutist ei ületata.

Näit. 0.1nCN'-lahuse tiitrimisel AgNO<sub>3</sub>-ga on  $[Ag^+] = 6.2 \cdot 10^{-22}$ , kui 100% CN' tiitritud, ja  $5 \cdot 10^{-15}$ , kui 99.90% tiitritud<sup>1</sup>.

Tegelikud vahekorrad on kõige otstarbekamalt: 0.2 g KJ ja ~5 ml 6nNH<sub>3</sub> 100 ml tiitrimissegu kohta. Tiitritakse 0.1nAgNO<sub>3</sub>-lahusega ja vaadeldakse vastu musta tausta (tagaseina). Arvutamisel ei tohi unustada, et siin ühele Ag<sup>+</sup> vastab kaks CN'.

---

<sup>1</sup> Kolthoff, Massanalyse I, 61, (1930).

## Hapendus-taandus-meetodid.

### A. Teooria.

Väga paljud hapendus-taandus-reaktsioonid lasevad end kasutada mõõtanaliütilisteks määramisteks. Iga aine, millel on teatav tung elektronidega ühineda, võib hapendajana leida tarvitamist teise aine — taandaja — määramiseks, millel kalduvus neid ära anda. Ja ümberpöörduvalt. Nõutav on vaid, et reaktsiooni tasakaal oleks või laseks end nihutada küllalt täielikult ühele poole.

Kuna siin reaktsioonide käik oluliselt oleneb ainete elektronide nii-öelda rõhkudest, teiste sõnadega, elektrilisist potentsiaalest, siis saab neid teoreetiliselt käsitleda nn. hapendus-taandus-potentsiaalide abil.

#### 1. Hapendus-taandus- (redoks-) potentsiaalid.

Hapendus-taandus-potentsiaale saab otsekohe mõõta (õigemini üksteisega suuruselt võrrelda). Nimelt kui pista mõni hapendaja või taandaja lahusesse Pt- (Pd, Au) elektrood, siis omab ta seal teatava täiesti kindla potentsiaali. Mida suurem on seal elektronide rõhk, mida taandavam, tähendab, on lahus, seda negatiivsem on elektrood ja vastupidi. See nn. redokspotentsiaal laseb end väljendada valemiga:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{A}{[e]}$$

( $E$  = elektroodi potentsiaal voltides;  $R$  = gaasi konstant;  $T$  = abs. temperatuur;  $F$  = ühe vaali laeng kulonites (vt. lk. 11 ja 136);  $\ln$  = naturaalogaritm;  $A$  = igale süsteemile omane erikonstant;  $[e]$  = elektronide kontsentratsioon.) Ehk, kui vastavad arvulised väärtused sisse viia ja dekaadlogaritme tarvitada, siis saame  $18^\circ$  tarvis ( $T = 291^\circ$ ):

$$E = A' - 0.058 \log[e].$$

[e]-le leiame väljenduse, kui käsitleme hapendus-taandus-reaktsiooni tasakaaluna, mille juures võib rakendada massitoime seadust. Tähistame hapendaja aine (oksüdans) lühidalt o-ga, taandaja (reduktor) r-ga, elektroni e-ga ja nende arvu n-ga, ja kirjutame üldvõrrandina

$$o + ne \rightleftharpoons r,$$

ning edasi massitoime seaduse põhjal:

$$\frac{[o] \cdot [e]^n}{[r]} = K,$$

$$[e] = \sqrt[n]{\frac{[r]}{[o]}} K.$$

Asetame selle väärtuse E võrrandisse, siis saame

$$E = A' - 0.058 \log \sqrt{\frac{[r]}{[o]}} K = A' - \frac{0.058}{n} \log K - \frac{0.058}{n} \log \frac{[r]}{[o]}.$$

Esimesed kaks liiget on jäävad igas süsteemis. Juhul kui taandajat ja hapendajat on lahuses võrdselt, s. o. kui  $[r] = [o]$ , muutub viimane liige nulliks ja me võime kirjutada:

$$E = A' - \frac{0.058}{n} \log K = E_0$$

Sel puhul süsteemi potentsiaali  $E_0$  nimetatakse normaalpotentsiaaliks. Arvuline väärtus voltides noile potentsiaalele saadakse tavaliselt, võrreldes nn. normaal-vesinik-elektroodi (väärismetall — Pt, Au, Pd, Ir — elektrod, mis küllastatud 1 atm juures vesinikuga ja asub lahuses, kus  $[H^+] = 1$ ) potentsiaaliga, kui viimast lugeda nulliks. E-d võime väljendada nüüd järgmiselt:

$$E = E_0 - \frac{0.058}{n} \log \frac{[r]}{[o]} = E_0 + \frac{0.058}{n} \log \frac{[o]}{[r]}.$$

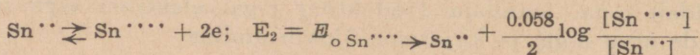
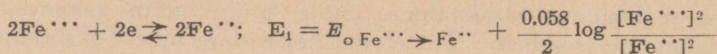
Selle valemi abil võime arvutada iga hapendus-taandus-reaktsiooni tasakaalukonstandi, samuti ka potentsiaali igal reaktsioonimomendil ja konstruuda tiitrimiskõvera, kui me vaid teame reaktsiooni üksikprotsesside normaalpotentsiaale. Need on aga määratud ja tabelitest leida (lk. 261—2).

Näide: Kolmeväärse raua tiitrimine kaheväärsel ti-naga.

Arvutame kõigepealt K.

$$2Fe^{+++} + Sn^{++} \rightleftharpoons 2Fe^{++} + Sn^{++++}; K = \frac{[Fe^{+++}]^2 \cdot [Sn^{++}]}{[Fe^{++}]^2 \cdot [Sn^{++++}]}$$

Lahutame reaktsiooni üksikprotsessideks:



Tasakaalu puhul on  $E_1 = E_2$ , täh. ka

$$\begin{aligned} & E_{\circ \text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++}} + \frac{0.058}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{+++}]^2}{[\text{Fe}^{++}]^2} = \\ & = E_{\circ \text{Sn}^{++++} \rightarrow \text{Sn}^{++}} + \frac{0.058}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{++++}]}{[\text{Sn}^{++}]} ; \\ & \frac{0.058}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{+++}]^2}{[\text{Fe}^{++}]^2} - \frac{0.058}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{++++}]}{[\text{Sn}^{++}]} = \\ & = E_{\circ \text{Sn}^{++++} \rightarrow \text{Sn}^{++}} - E_{\circ \text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++}} ; \\ & \frac{0.058}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{+++}]^2 \cdot [\text{Sn}^{++}]}{[\text{Fe}^{++}]^2 \cdot [\text{Sn}^{++++}]} = E_{\circ \text{Sn}^{++++} \rightarrow \text{Sn}^{++}} - \\ & \quad - E_{\circ \text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++}} \end{aligned}$$

Tabelitest leiame väärtused:

$$E_{\circ \text{Sn}^{++++} \rightarrow \text{Sn}^{++}} = +0.20 \text{ V}; \quad E_{\circ \text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++}} = +0.76 \text{ V}.$$

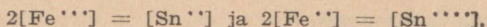
$$\log \frac{[\text{Fe}^{+++}]^2 \cdot [\text{Sn}^{++}]}{[\text{Fe}^{++}]^2 \cdot [\text{Sn}^{++++}]} = \frac{(0.20 - 0.76) \cdot 2}{0.058} = \log K$$

$$\log K = - \frac{0.56 \cdot 2}{0.058} = -19.3$$

$$K = 10^{-19.3} = 5 \cdot 10^{-20}$$

Kuna pahempoolsete ionide kontsentratsioonide korrutis tasakaalu puhul moodustab niivõrd väikese osa parempoolsete omast, siis võib öelda, et reaktsioon kulgeb praktiliselt täiesti paremale.

Nüüd vaatame edasi, milline on olukord käesoleva reaktsiooni ekvivalentspunktis, s. o. punktis, kus ferrile lisandatud ekvivalentne hulk stannot ja tekkinud muidugi ka ekvivalentsetes hulkades ferro ja stanni. Selles punktis on seega:



Asendame K avalduses võrdsed suurused võrdsetega:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{***}]^2 \cdot [\text{Sn}^{**}]}{[\text{Fe}^{**}]^2 \cdot [\text{Sn}^{****}]} = \frac{[\text{Fe}^{***}]^3}{[\text{Fe}^{**}]^3} = \frac{[\text{Sn}^{**}]^3}{[\text{Sn}^{****}]^3};$$

$$\frac{[\text{Fe}^{***}]}{[\text{Fe}^{**}]} = \frac{[\text{Sn}^{**}]}{[\text{Sn}^{****}]} = \sqrt[3]{K} = 10^{-\frac{19.3}{3}} = 10^{-6.43} = 3.7 \cdot 10^{-7}.$$

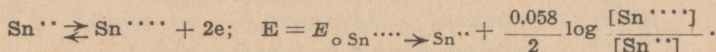
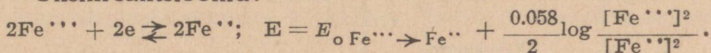
Võime veelkord teoreetiliselt veenduda reaktsiooni praktilises kvantitatiivsuses.

Potentsiaali käiku näitava tiitrimiskõvera teoreetiline konstruimine ei paku mingeid raskusi asjaolu tõttu, et süsteemi potentsiaali tegelikult määrab aine, mis on ülekaalus. Kui me näiteks tiitrimise ferrit stannoga, siis kuni ekvivalentspunktini arvutame potentsiaali võrrandist ferri / ferro, nüpea kui aga liigne stanno on lisandatud, siis leiame potentsiaali võrrandist stanni / stanno.

Näide:



Üksikreaktsioonid:



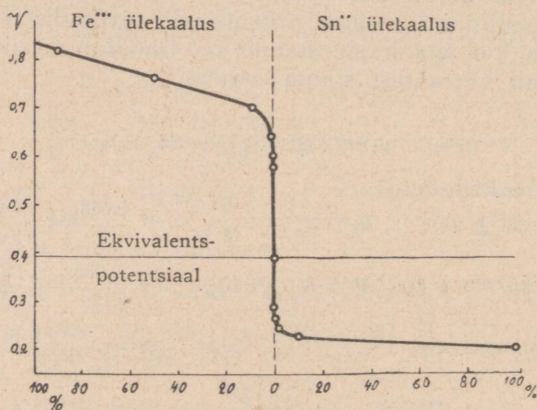
$$E_{\text{o Fe}^{***} \rightarrow \text{Fe}^{**}} = +0.76 \text{ V}; \quad E_{\text{o Sn}^{****} \rightarrow \text{Sn}^{**}} = +0.20 \text{ V}.$$

Fe <sup>***</sup> taandatud 9 %;	$\frac{[\text{Fe}^{***}]}{[\text{Fe}^{**}]} = \frac{91}{9} \approx 10;$	$E = 0,76 + \frac{0,058 \cdot 2}{2}$	$= 0.818 \text{ V}$
" " 50 ";	" " $\frac{50}{50} = 1;$	" " $0,76 + 0$	$= 0.760 \text{ ,,}$
" " 91 ";	" " $\frac{9}{91} \approx 0,1;$	" " $0,76 - 0,058$	$= 0.702 \text{ ,,}$
" " 99 ";	" " $\frac{1}{99} \approx 0,01;$	" " $0,76 - 0,058 \cdot 2$	$= 0.644 \text{ ,,}$
" " 99.8 ";	" " $\frac{2}{998} \approx 0,002;$	" " $0,76 - 0,058 \cdot 2.7$	$= 0.603 \text{ ,,}$
" " 99.9 ";	" " $\frac{1}{999} \approx 0,001;$	" " $0,76 - 0,058 \cdot 3$	$= 0.586 \text{ ,,}$
" " 100.0 ";	" " $3.7 \cdot 10^{-7};$	" " $0,76 - 0,058 \cdot 6.43$	$= 0.387 \text{ ,,}$

(ekvivalentspunkt)

Sn <sup>II</sup> liialt	0.1%;	$\frac{[\text{Sn}^{IV}]}{[\text{Sn}^{II}]} = \frac{1}{0.001} = 1000$ ;	$E = 0.20 + 0.058 \cdot 1.5 = 0.287 \text{ V}$
" "	0.2 ";	$\frac{1}{0.002} = 500$ ;	" " $0.20 + 0.058 \cdot 1.35 = 0.278 \text{ "}$
" "	1 ";	$\frac{1}{0.01} = 100$ ;	" " $0.20 + 0.058 \cdot 1 = 0.258 \text{ "}$
" "	10 ";	$\frac{1}{0.1} = 10$ ;	" " $0.20 + 0.058 \cdot 0.5 = 0.229 \text{ "}$
" "	100 ";	$\frac{1}{1} = 1$ ;	" " $0.20 + 0 = 0.200 \text{ "}$

Potentsiaali käik graafiliselt:



Joonis 5. Ferri tiitrimine stannoga.

Piirdume siinkohal selle ühe näitega. Analoogselt võib raamatu lõpul tabelis leiduvate normaalpotentsiaalide põhjal arvutada ka igasuguste muude hapendus-taandus-reaktsioonide tasakaalukonstante, ekvivalentspotentsiaale ja potentsiaalikäiku tiitrimisel. Tuleme nende küsimuste juurde tagasi II osas peatükis potentsiomeetrilisest mõõtanalüüsist, kus juhatatud ka kirjandus nendega üksikasjalisemaks tutvumiseks.

Kuigi hapendus-taandus-reaktsioonide teoreetiline käsitlus on väga tähtis nendest õige arusaamise omandamiseks, siis praktiliselt harilikus mõõtanalüüsist saab selle käsitluse saavutusi praegusel ajal veel võrdlemisi vähe rakendada. Nimelt puudub siin esialgu säärane kogu indikaato-

reid, nagu neid tunneme kesendusanalüüsis, mis oma värvust muudaksid teatavate potentsiaalide juures. Mõningaid niisuguseid indikaatoreid (nn. redoksinidikaatorid, nagu metüleensini, indigosulfohapped jt.) juba tuntakse ja tarvitatakse, ning neid otsitakse ja leitakse järjest juurde. — Edasi raskendab siin teoreetiliste järelduste kasustamist asjaolu, et selle klassi reaktsioonid pole mitte alati täiesti pöörduvad ja seega pole ka täiel määral rakendatavad pöörduvate reaktsioonide kohta maksivad võrrandid. Seepärast ei tohi siin väga palju usaldada teoreetilisi kaalutlusi; igal juhul otsustab meetodi kõlvulisust katseline läbiproovimine siin kaaluvamalt kui kuskil mujal.

Ülesandeid: 1) Arvutada järgmiste reaktsioonide tasakaalukonstandid, ekvivalentspotentsiaalid ja tiitrimiskõverad (haril. temp.): a)  $\text{Fe}^{+++} + \text{Cu}' \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + \text{Cu}''$ ; b)  $2\text{J}' + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{Br}' + \text{J}_2$ ; c)  $\text{S}'' + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{J}' + \text{S}$ ; d)  $\text{MnO}_4' + 8\text{H}' + 5\text{Fe}^{++} \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 5\text{Fe}^{+++} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; e)  $\text{HCrO}_4' + 7\text{H}' + 3\text{Fe}^{++} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+++} + 3\text{Fe}^{+++} + 4\text{H}_2\text{O}$ . 2) Ferri- ja ferro-soolade segu lahjendatakse 1000 korda. Kuidas muutub selle segu hapendus-taandus-potentsiaal, kui a) ferri-ferro-ioonide kontsentratsioonide (õigemini: aktiivsustegurite) vaherkord seejuures ei muutu, b) kui see vaherkord väheneb 60-kordselt?

## 2. Ülevaade mõõtanalüüsis laiemalt tarvitatavatest hapendus-taandus-meetoditest.

Hapendus-taandus-meetodeid on raske liigitada, mingist teoreetilisest vaatepunktist lähtudes. Ei saa näit. eraldada hapendusmeetodeid taandusmeetoditest, sest igas reaktsioonis on siin mõlema liigiga tegemist. Kõige lihtsam on seepärast talitada praktiliselt, valida aluseks mõõtlahus ja vaadelda koos kõik juhud, kus seda lahust saab kasustada.

Nii ajalooliselt kui ka praeguselt tähtsuselt esimesel kohal seisavad siin joodireaktsioone kasustavad nn. jodomeetriselised meetodid, mis moodustavad üldse suurima rühma kogu mõõtanalüüsis (jodomeetria). Varemalt vaadeldi neid meetodeid täitsa iseseisvalt, praeguste vaadete kohaselt on aga õigem jodomeetriat käsitada hapendus-taandus-meetodite alaosana. Järgmise rühma oma tähtsuselt ja ulatuselt moodustavad meetodid, kus mõõtlahusena kasutatakse kaaliumpermanganadilahust; nimetame neid permanaatmeetoditeks, mõõtanalüüsi vastavat alaosa permanganomeetriaiks.

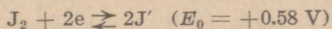
Mainitutega võrreldes palju kitsama tähendusega, kuid uuemal ajal ometi mõningate paremuste tõttu siin-seal meeldi tarvitatavad on meetodid, mille juures leiavad kasutamist järgmised ained: kaaliumbromat, kaaliumjodat, kaaliumdikromat, tseerisulfat, titaanokloriid või -sulfat, ferrikloriid, ferrosulfat, arsentrioksüüd, kaaliumferritsüaniid, stannokloriid, klooramiin, naatriumhüpobromit ja hulk teisi.

Meie oma praktikumis võime lähemalt tutvuda vaid mõninga näitega kahe esimese rühma meetoditest, kuna teiste üle tuleb järele lugeda suuremaist käsiraamatuist (B e k k u r t s; K o l t h o f f; vt. kirjanduse ülevaade lk. 263—265) ja originaaltöödest ajakirjades.

## B. Joodmeetodid (jodomeetria).

### 1. Üldist.

Põhireaktsioon kõikide joodmeetodite juures on:



Aineid madalama redokspotentsiaaliga (taandajaid, nagu  $S''$ ,  $SO_3''$ ,  $S_2O_3''$ ,  $Sn^{**}$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ) saab tiitrida otsekohe joodilahusega. Aineid kõrgema potentsiaaliga (hapendajaid, nagu  $MnO_4''$ ,  $Cr_2O_7''$ ,  $BrO_3'$ ,  $JO_3'$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  jne.) saab määrata, taandades neid jood-iooniga, harilikult KJ-ga, ja tiitrides eraldunud joodi taandajaga, tavaliselt naatriumtiosulfatiga või arsenidiga. Kuna paljudel juhtudel aine redokspotentsiaal oleneb mitmesuguseist kõrvaltingimustest, nagu lahuse pH, siis on võimalikud juhud, kus sama aine mõlemaid hapendusastmeid saab määrata jodomeetriliselt. Näide:



Tugevas hapus keskkonnas kulgeb reaktsioon kvantitatiivselt paremale, neutraalses või nõrgalt leelises aga kvantitatiivselt pahemale. Seega saab viieväärset arsenit määrata, taandades teda esmalt hapus keskkonnas KJ-ga ja tiitrides eraldunud joodi tiosulfatiga; kolmeväärset arsenit saab aga määrata, otsekohe tiitrides joodilahusega bikarbonatleelises keskkonnas. Tuleb järelikult teravalt silmas pidada vajalikke tingimusi.

### 2. Tiitrimise lõpp-punkti määramine.

Kuigi joodi enda kollase värvuse järgi värvusetuis lahuseis juba kaunis hästi võib ära tunda tiitrimise lõppu, siis veel palju teravamini saab seda teha tärgliselahuse abil, mis teatavasti joodiga jodiidi juuresolekul (mitte joodiga üksinda!) annab tumesinise värvuse. See värvus on hästi

pöörduv ja põhjeneb jood-jodiidi adsorptsioonil tärglisel. Tärgliselahuse valmistamiseks hõõrutakse 1 g puhast tärglist ühes mõne mg  $\text{HgJ}_2$  (konservimiseks) vähese külma veega vedelaks pudruks ja kallatakse keeva vette (500 ml), segatakse ja jahutatakse. Enne tarvitamist tuleb proovida, kas lahus annab lahjendatud (0.01n) joodilahusega ilusa sinise värvuse ja kui palju ta seda vajab värvumiseks. Lahus hoidub aastaid tarvitamiseksõlvisena. Tiitrimisel võetakse teda 10 ml iga 100 ml tiitrimissegu lõppruumala kohta.

Kolthoffi<sup>1</sup> järgi tuleb sinivärvus nähtavale, kui lahus on  $2 \cdot 10^{-5}$ n joodi suhtes ja  $4 \cdot 10^{-5}$ n jodiidi suhtes. Tundlikkust suurendavad veidi (kuni  $1 \cdot 10^{-5}$ n  $\text{J}_2$ ) happed ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) ja vähemal määral paljud soolad. Tundlikkust vähendavad: kõrgendatud temperatuur, paljud orgaanilised ained,  $\text{HgCl}_2$ , liiga vähene tärglis, liiga vähene jodiid. Mõnekümneprotsendilises etüülalkoholis sinivärvust üldse ei teki, mistõttu alkoholes keskkonnas tuleb tiitrida ilma tärgliseta. Juhtudel, kus tärglis pole mitte soovitatav, võib lõpp-punkti määramist täpsustada veega mitte segunevate orgaaniliste lahustajate ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  jt.) lisandamisega, mis lahusega segamisel koondavad joodi endasse ja ta seega teevad nähtavamaks.

Tiitrimisnõudena on joodmeetodite juures soovitatav tarvitada värvusetust klaasist klaaskorgiga pudeleid või, veel parem, erilisi nn. joodkolbe, mis on erlenmeyerkolvid lehtritaoliselt laiendatud suuga ja lihvitud korgiga. Töötatakse lahjendatud lahustega ja hariliku temperatuuri juures, sest tuleb arvestada joodi lenduvust ja joodtärglisreaktsiooni omapära.

### 3. Mõõtlahused.

#### 1. 0.1n joodi-joodkaaliumilahus.

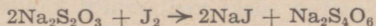
$11 = 12.692$  g  $\text{J}_2$ . Umbes 12.8 g joodi kaalutakse kinises kaaluklaasis, lahustatakse 25 g KJ-lahuses 35 ml vees ja peale täielikku lahustumist lahjendatakse liitriini. Hoitakse pruunis, hästi lihvitud klaaskorgiga pudelis jahedas kohas. Avatakse võimalikult vähe. Hoolega hoitult on lahus väga püsiv. — Bürett joodilahuse tarvis

<sup>1</sup> Kolthoff, Massanalyse II, 365 (1931).

peab olema kergelt määritud klaaskraaniga, sest kummiga reageerib jood märgatavalt.

## 2. 0,1n tiosulfatilahus.

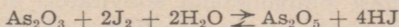
1 l = 24,819 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  vastavalt reaktsioonile:



Kaalutakse umbes 25 g puhast naatriumtiosulfatit, lahustatakse läbikõõeldud ja jahutatud vees, millele lisandatud 0,2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ning täidetakse liitrini. — Lahus ei ole täitsa püsiv. Väga laialdases kirjanduses selle lahuse püsivuse kohta seletatakse tema muutlikkust mitmeti. Uuemate tähelepanekute järgi<sup>1</sup> mängivad siin suurimat osa mitmesugused mikroorganismid (nn. tiosulfatbakterid); siis mõjuvad katalüütiliselt ka veel Cu-jäljed ja valgus ning pentationadiisisaldus. Bakterite kui ka vase vastu avitab kõige paremini ülalmainitud soodalisandus, valguse eest tuleb hoida pruunis pudelis. Iga kuu või paari tagant tuleb tiitrit kontrollida, ja kui tiiter on vähenenud üle 1% või eriti, kui on tekkinud väävlisade, siis lahus välja kallata ja pudel hoolega puhastada.

## 3. 0,1n arsenidilahus.

1 l = 4,9465 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  vastavalt reaktsioonile:



Kuna  $\text{As}_2\text{O}_3$  leidub võrdlemisi õige puhtalt müügil, siis valmistatakse tema lahus täpsalt ja seda võib tarvitada ka joodilahuse tiitri määramiseks.

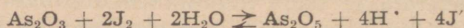
Analüütiliselt puhtast preparaadist kaalutakse täpsalt ~1,25 g, lahustatakse 15 ml 1nNaOH-s, kõige parem otsekohe kaaluklaasis, et kadusid ära hoida, viiakse kvantitatiivselt üle 250-ml mõõtkolbi, lisandatakse kesendamiseks ~15 ml 1nHCl (või lahjendatakse ~100 ml-ni ja küllastatakse puhta  $\text{CO}_2$ -ga) ning täidetakse kriipsuni. Lahus reageerigu lakmuspaberil neutraalselt või nõrgalt hapult. Püsivus on hea.

<sup>1</sup> Mayr, C. ja E. Kirschbaum, Z. anal. Ch. 72, 321 (1928); Hahn, F. L. ja H. Clos, Z. anal. Ch. 79, 11 (1929).

#### 4. Põhiained ja mõõtlahuste tiitrite määramine.

##### 1. Joodilahuse tiitri määramine arsen-trioksuüdiga.

Võib tarvitada täpsalt valmistatud  $0.1nAs_2O_3$ -lahust. Kontrolliks on soovitatav siiski veel eraldi kaaluda 2 üksiktiitrimiseks parajat kaalutist, lahustada 10 ml  $nNaOH$ , lisandada 10 ml  $nH_2SO_4$ , 2 g  $NaHCO_3$  ja tiitrida joodilahusega büretist kuni koldvärvuseni või tärglise juuresolekul kuni püsima jääva siniseni. Naatriumbikarbonadi juuresolek on vajalik, et, nagu eelpool (lk. 193) mainitud, pöörduvat reaktsiooni



viia kvantitatiivselt paremale. Lahuse pH peab püsima seejuures 5 ja 9 vahel, mida kõige hõlpsam on saavutada  $NaHCO_3$  liia juuresoluga ( $NaHCO_3$  vesilahuse pH = 8,35, vaba süsihappe juuresolekul aga 7—8).

##### 2. Tiosulfatilahuse tiitri määramine.

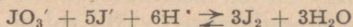
Omades täpsa tiitriga joodilahuse, on muidugi kõige lihtsam  $Na_2S_2O_3$  tiiter määrata sellega. Kuid nagu juba varemate mõõtlahuste juures toonitatud, on ka siin soovitamam määrata tiitrid iseseisvalt ja siis alles vastastikku kontrollida.

Suurest hulgast põhiainetena soovitatud ainetest (2 × subliimitud ja kuivatatud jood; JCN;  $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ;  $KJO_3$ ;  $KH(JO_3)_2$ ;  $KBrO_3$ ;  $K_3Fe(CN)_6$ ;  $K_2Cr_2O_7$ ;  $K_2S_2O_8$ ; Cu jt.) vaatleme lähemalt kolme:  $KJO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$  ja  $K_3Fe(CN)_6$ .

##### a) Põhiaineks kaaliumjodat

$$(\frac{1}{6}KJO_3 = 35.670).$$

Reaktsioon:



kulgeb jodiidi ja mineraalhappe liia juuresolekul libedasti ja täielikult paremale. — Analüütilisest preparaadist (kahtluse korral puhastada 2-—3-kordse ümberkristallimisega ja kuivatada  $180^\circ$  juures) võetakse 3 parajat kaalutist tiitrimisnõudesse (vt. lk. 141 ja 194), lahustatakse ~20 ml vees, lisandatakse 2—3 g KJ ja ~10 ml  $nHCl$  või  $nH_2SO_4$ , segatakse ja tiitritakse otsekohe tiosulfatiga, kogu aja hästi liigutades, kuni lahus jääb vaid veel nõrgalt kollaseks; lahus

varustatakse siis tärgklisega ja tilgutatakse juurde tiosulfatit kuni sinise kadumiseni.

Kuna  $KJO_3$  on muidu väga hea põhiaine, on tal puuduseks siiski väga väike vaal, mistõttu kaalumisviga võib end märgatavalt tunda anda.

b) Põhiaineks kaaliumdikromat

$$(^{1/6}K_2Cr_2O_7 = 49.037).$$

Reaktsioon:

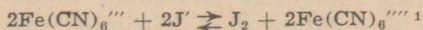


Analüütiliselt puhtast soolast (või harilikust dikromatist peale 3-—4-kordset ümberkristallimist ja kuivatamist  $200^0$  juures) võetakse 3 parajat kaalutist ja talitatakse, nagu a all kirjeldatud, ainsa vahega, et soolhapet tuleb siin tublisti rohkem võtta, nimelt 7—15 ml kanget hapet (3—6 g HCl) 100 ml lahuse kohta. Kuna siin tiitrimise lõpp läheb sinisest rohelisse, siis on soovitatav värvusepöörde paremaks märkamiseks lahjendada ( $\rightarrow 200$ —300 ml).

c) Põhiaineks kaaliumferritsüaniid

$$(K_3Fe(CN)_6 = 329.19).$$

Reaktsioon



võib toimuda olenedes tingimustest mõlemas sihis. Kesktes lahuses läheb ta pahemale, hapus keskkonnas või tsink-iooni juuresolekul, mis ferrotsüaniidi kõrvaldab raskesti lahustuva kaaliumtsinkferrotsüaniidina, kvantitatiivselt paremale. — Autori kogemuste järgi<sup>2</sup> on see esmakordselt Kolthoffi<sup>3</sup> poolt soovitatud põhiaine parim ja mõnusaim. Ta leidub väga puhtalt müügil, laseb end aga ka harilikult soolast paarikordse ümberkristallimisega tulisest veest (mitte keeta!) ja kuivatamisega  $70^0$  juures kergesti puhastada ja on tumedas pudelis hoidmisel väga püsiv ega ole hügrokoopne. Eriline paremus aga on tema suur vaal (ligi 10-kordne  $KJO_3$  omast), mistõttu kaalumisviga kaotab tähenduse.

<sup>1</sup> Erich Müller'i järgi tarvitame edaspidi  $Fe(CN)_6'''$  asemel lühendit  $Feic'''$  ja  $Fe(CN)_6''''$  asemel  $Feoc''''$ .

<sup>2</sup> A. Laur, E. V. T. Ü. Toimetused A XII, 5, 9—15 (1927).

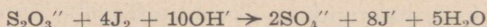
<sup>3</sup> I. M. Kolthoff, Pharm. Weekblad 59, 66 (1922).

Töötada on kõige kindlam E. Müller'i ja O. Diefen-thäler'i<sup>1</sup> järgi neutraalses keskkonnas. Parajad kaaluti-sed (~1 g) lahustatakse klaaskorgiga nõus ~50 ml vees, lisandatakse 3 g KJ ja 1.5 g Fe-vaba ZnSO<sub>4</sub> (või 2.5—3 g ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, et oleks teatav liig vastavalt võrrandile: 2K<sub>4</sub>Feoc + 3ZnSO<sub>4</sub> → K<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>Feoc<sub>2</sub> + 3K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), segatakse ja tiitritakse, kogu aja hästi loksutades, otsekohe tiosulfatiga. Veidi enne lõppu varustatakse lahus tärklisega ja tilgutatakse tiosulfatit kuni sinise kadumiseni. Aeg-ajalt suletakse korgiga ja loksutatakse tugevasti kogu pudelit. Fe-vabade ainete puhul on K<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>Feoc<sub>2</sub>-sade lõpuks puhas valge.

Ühel või teisel viisil määratud joodi- ja tiosulfatilahused kontrollitakse nüüd vastastikku, tiitrides kord joodiga büre-tis, kord tiosulfatiga. Üle jodiid-jodat-reaktsiooni (vt. lk. 196, a) võib kontrollida vastastikku ka 0.1nHCl ja 0.1n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sest liigse jodiidi ja jodati juuresolekul toimub a all näidatud reaktsioon happele täpsalt ekvivalentse joodi hulga eraldumisega. Tööviis sama, kui a all juhutatud; KJO<sub>3</sub> ja KJ võetakse ~2 korda rohkem kui teoreetiliselt võrrandi järgi vaja.

## 5. Veavõimalusi.

Jodomeetriliste töölahuste tarvitamise kohta üldiselt olgu tähendatud, et tiosulfatiga joodi tiitrimisel olgu lahus hapu või neutraalne (pH < 7.6), sest leelises keskkonnas (ka NaHCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> või (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> juuresolekul) kulub joodi rohkem kõrvalreaktsiooni tõttu:

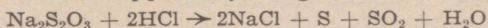


kus ühe tiosulfatmolekuli peale kulub tervelt 8 joodi, seega 8 korda enam kui muidu. Tugevas leelises (pH ~14) toi-mub mainitud reaktsioon koguni kvantitatiivselt. Seleta-takse seda alajoodishappe HOJ tekkimisega, mis on tuge-vama hapendamisvõimega kui vaba jood. — Joodiga tio-sulfati tiitrimisel on leelise mõju küll nõrgem, kuid ometi märgatav. Seepärast kui ollakse sunnitud tiitrima joodi keskkonnas, mille pH > 7, tuleb tarvitada arseniti. Joodiga võib arseniti tiitrida kuni pH  $\leq$  11, arsenidiga aga joodi

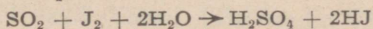
<sup>1</sup> E. Müller ja O. Diefen-thäler, Z. anorg. allg. Ch. 67, 418 (1910).

ainult kuni  $\text{pH} \leq 9$ , sest kõrgema pH juures hapendub jood iseendast leelisega reageerides osalt jodatiks, mis arsenidiga ei reageeri.

Silmas tuleb pidada veel järgmisi vea võimalusi: 1) kui joodilahus sisaldab jodatit, siis on tema tiiter hapus keskkonnas suurem kui neutraalses ja bikarbonatses, sest jodat reageerib esimeses kaasa, viimastes mitte. Tuleb proovida ja vahe osutudes joodilahusele lahj. hapet juurde tilgutada, kuni vahe kaob; lahus ise peab seejuures neutraalseks jääma. 2) Joodi tiitrimisel hapus joodkaaliumilahuses ei tohi hapet liiga palju olla, sest kanges happes eraldub jood juba õhuhapniku mõjul. Kange väävelhape eraldab ka ise otsekohe joodi. 3) Joodi liigset eraldumist hapus lahuses põhjustavad veel katalüütiliselt hele valgus, nitrit või NO, ka Cu. Need on tavalised järelsinistumise põhjused. 4) Hapule lahusele tiosulfatit juurde lastes tuleb tublisti liigutada, sest muidu võib ta, sisselaskekohal joodiga mitte reageerida saades, happe mõjul laguneda:



tekkiv  $\text{SO}_2$  nõuab aga kaks korda rohkem joodi kui tiosulfat, millest ta on pärit:



5) KJ võib sisaldada  $\text{KJO}_3$  ja hapendajate määramisel seega tekitada plussvea. Tuleb veenduda tema puhtuses, või leida „pimekatsega“ vastav parandus. 6) Mitmed jodomeetriselised reaktsioonid ei toimu mitte silmapilkselt, eriti suurema pH juures (näit.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  jt.). Järelsinistumine võib seega põhjustatud olla ka asjaolust, et reaktsioon pole suutnud lõpuni toimuda. On seepärast sageli kasulik enne tiosulfatiga tiitrimist veidi oodata.

## 6. Mõningaid rakendusi.

### 1. Kloor, broom, jood (vabad).

Lahused võetakse pipetiga, lastakse KJ-lahusesse ja tiitritakse tiosulfatiga. Parajad vahekorrad (halogeeni umbkaudne %, KJ hulk ühes liiaga) olgu enne ligikaudselt teada<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Mõningaid andmeid selleks: halogeenist küllastatud vesilahused sisaldavad haril. temp. juures 100 grammis:  $\sim 0.8$  g  $\text{Cl}_2$ ,  $\sim 3.5$  g  $\text{Br}_2$ ,  $\sim 0.03$  g  $\text{J}_2$ . Küll. alkoh. joodilahus =  $\sim 20\%$ , haril. jooditinktuur =  $\sim 10\%$ .

Tahke jood kaalutakse klaaskorgiga kaaluklaasis kanges KJ-lahuses ( $\sim 2$  g KJ +  $\sim 0.5$  g  $H_2O$ ; oodata enne kaalumist, kuni segu soojeneb hariliku temperatuurini, ja kuivatada väljastpoolt). Kloorija broomilahuste võtmisel pipetiga on soovitatav imeda läbi naatronlubjaga varustatud torukese või, veel parem: pressida lahus pipetti (2 auguga kork: üks auk pipetile, teine torule, millest puhutakse; viimane talitusviis on õigem, sest halogeeni lenduvusviga on sel puhul väiksem). Väljalaskmisel pipeti ots hoida hästi KJ-lahuse pinna lähedal. Kui pole küllalt KJ-i vastavalt võrrandile  $2KJ + Cl_2(Br_2) \rightarrow 2KCl(2KBr) + J_2$ , siis leitakse vale resultaats, sest vabad kloor ja broom hapendavad tiosulfati sulfatiks.

## 2. Hüpoklorit. Kloorlubi.

### Reaktsioon

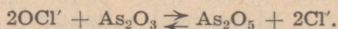


kulgeb hapus keskkonnas kvantitatiivselt paremale. Kõige sagedamini tuleb praktiliselt seda kasustada kloor- (pleek-) lubja analüüsis pleekimisvõime (nn. aktiivse kloori) määramisel.

Kaalutakse kinnises kaaluklaasis  $\sim 5$  g kloorlupja, hõõrutakse portselanuhmris  $\sim 5$  ml veega vedelaks pudruks, viiakse üle 500-ml mõõtkolbi, täidetakse kriipsuni ja segatakse korralikult. Ühtlaselt piimasest vedelikust võetakse 50 ml, lastakse 10 ml-sse nKJ, lisandatakse 15 ml  $4nH_2SO_4$  ja tiitritakse  $0.1nNa_2S_2O_3$ -ga. Resultaat väljendatakse tavaliselt aktiivse kloori protsentides.

Soolhappe tarvitamisel määratakse osalt kaasa ka juures olla võiv klorat, mis pleekimisel aga mõjuta. Kui aine sisaldab  $Fe^{+++}$ , eraldab ka see hapus keskkonnas joodi. Selle ärahoidmiseks võib tarvitada väävelhappe asemel fosforhapet, mis ferriga annab mittereageeriva kompleksühendi.

Hüpokloriteid ja kloorlupja saab tiitrida otsekohe ka arsenidiga:

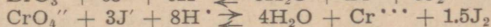
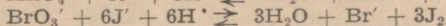
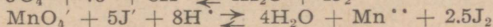
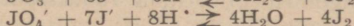
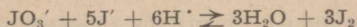


Lõpp-punkt määratakse tilkkatseliselt kaaliumjodiidi- ja tärgliselahusega immutatud paberil, tiitrides arsenidiga, kuni segust võetud tilk ei anna paberil sinist värvust. (Parem veel on siin tiitrida potentsiomeetriliselt.)

## 3. Jodat, perjodat, permanganat, bromat, kromat.

Reageerivad kõik hapus lahuses KJ-ga, eraldades joodi, mis tiitritakse tiosulfatiga nagu põhiainete juures juhatatud.

Võrrandid:



Viimased kaks nõuavad hapumat keskkonda (vt. dikromati juures lk. 197). Bromati puhul on kasulik reaktsiooni kiirendamiseks katalüsaatorina lisandada paar-kolm tilka n-ammooniummolübdati; siis võib läbi saada ka vähema happe hulga.

#### 4. V a s k ( $\text{Cu}^{**}$ ja $\text{Cu}^{\cdot}$ ).

Reaktsioon:



on pöörduv ja võimaldab nii kupri- kui kupro-vase määramist.

**$\text{Cu}^{**}$ .** a)<sup>1</sup>  $\text{Cu}^{**}$ -lahus hapustatakse väävelhappega (~5 ml  $n\text{H}_2\text{SO}_4$  iga 50 ml lahuse kohta) lisandatakse 1.5—2 g KJ ja tiitritakse otsekohe tiosulfatiga.

b)<sup>2</sup> Hapustatud  $\text{Cu}^{**}$ -lahusele (10 ml  $4n\text{H}_2\text{SO}_4$  iga 50 ml kohta) lisandatakse 1—0.5 ml nKJ ja 10 ml 10% KCNS. Lahus värvub tumepruuniks ( $\rightarrow \text{Cu}(\text{CNS})_2$ ). Nüüd tiitritakse tiosulfatiga. Tumepruun kaob ja ilmub harilik joodilahuse värvus. Enne lõppu lisandatakse 10 ml tärklist ja tiitritakse kuni sinise üleminekuni kollaseks või lillakashalliks.

Viimase viisi paremuseks on, et kulub palju vähem kallist kaaliumjodiidi ja et reaktsioon kulgeb tunduvalt kiiremini (sest  $\text{CuCNS}$  on  $\sim 10\times$  vähem lahustuv kui  $\text{CuJ}$ ). Lahus peab aga tugevamini hapu olema ja tähtis on ülalantud järjekorrast kinnipidamine, s. o. rodaniidi lisandamine pärast hapet ja jodiidi, sest muidu tuleb resultaat liiga väike.

**$\text{Cu}^{\cdot}$ .** Sade või lahus hapustatakse, lisandatakse kiiresti 20 ml 10% kaaliumoksalati ja 0.1n $\text{J}_2$  liiaga ning tiitritakse liig tiosulfatiga tagasi. —  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ülesanne on vähendada [ $\text{Cu}^{\cdot}$ ] kompleksühendisse viimisega ja seega reaktsioon juhtida pahemale.

Vase määramise üle selle meetodi järgi mitmesuguste teiste kationide kõrval vt. L a n g<sup>3</sup>.

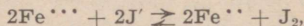
<sup>1</sup> De Haen, Liebigs Ann. 91, 237 (1854).

<sup>2</sup> Br u h n s, Chem.-Ztg. 42, 301 (1918).

<sup>3</sup> L a n g, R., Z. anorg. allg. Ch. 120, 181 (1922).

## 5. Raud ( $\text{Fe}^{+++}$ ja $\text{Fe}^{++}$ ).

Ka siin on meil tegemist pöörduva reaktsiooniga



mis harilikkude tingimuste juures ei kulge kvantitatiivselt kummalegi poole, laseb end aga kohaste tingimustega juhtida.

$\text{Fe}^{+++}$ . Soolhapu lahus ( $\text{pH} = 1-0.4$ ) varustatakse 1—2 g KJ-ga ja tiitritakse 3 minuti suletult seismise järel tiosulfatiga kuni joodtärglise värvuse kadumiseni. Soojendatakse siis reaktsiooni lõpuleviimiseks kiiresti  $50^\circ$ -ni, jahutatakse ja lõpetatakse tiitrimine.

Segavad anioonid, mis rauaga komplekse annavad ( $\text{PO}_4^{'''}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{''''}$ , orgaanilised happed, ka liiga suur hulk  $\text{HCl}$ :  $\rightarrow \text{FeCl}_6^{'''}$ ). — Kuna  $\text{Fe}^{++}$  kergesti õhuhapniku mõjul hapendub ja uuesti joodi eraldab, siis sinistub lahus seismisel ikka uuesti, mida ei tule tähele panna.

$\text{Fe}^{++}$ . Reaktsioon juhitakse paremalt pahemale pürofosfatiga, mis seob  $\text{Fe}^{+++}$  kompleksühendisse. Ferrolahusele joodkolvis lisandatakse 20 ml  $1\text{N}\text{H}_2\text{SO}_4$  ja  $3 \times 250$  mg  $\text{NaHCO}_3$ , et õhku  $\text{CO}_2$ -ga eemaldada. Edasi varustatakse lahus 5 g  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -pulbriga, suletakse kolb ja lahustatakse pulber kergelt loksutades. Lastakse siis juurde  $0.1\text{N}\text{J}_2$  väikese liiaga ja tiitritakse tiosulfatiga tagasi. Kontrollkatsel, kus  $\text{Fe}^{++}$  hulk teada, lisandatakse jood enne pürofosfatit, et nii vähendada õhu hapendusviga. Tagajärjes võib ka veel +paranduse teha joodilahuses leiduva hapniku arvel  $0.012$  ml iga äratarvitatud  $0.1\text{N}\text{J}_2$  milliliitri kohta.

## 6. Arsen. Antimon.

$\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ . Tiitritakse tugevasti bikarbonatses keskkonnas joodiga, nagu lk. 196 kirjeldatud. Et antimontrioksiid välja ei sadestuks, lisandatakse Seignette-soola ( $\text{Sb}$  määramisel oksekivis pole seda muidugi vaja). Joodi lastakse, kuni kollane või tärglisega töötades sinine 2 min. püsima jääb. Tärglist lisandatakse alles veidi enne lõppu, sest ta pidurdab teataval määral reaktsiooni.

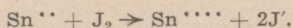
Märkus.  $\text{As}^{+++}$  ja  $\text{Sb}^{+++}$  määratakse uueal ajal meelsamini  $0.1\text{N}$ -kaaliumbromatiga kanges soolhapus keskkonnas ( $5\%$   $\text{HCl}$  tiitrimise lõpul; harilik temperatuur või kiiremini  $50-60^\circ$  juures; lõpul aeglaselt; indikaatoriks 1—2 t. mo ( $0.1\%$ ) või mp ( $0.2\%$ ); pööre punasest värvusetuks).

$\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$ . Lahus hapustatakse tugevasti kange soolhappega ( $10$  ml peale 1—1.5 ml  $37\%$   $\text{HCl}$ ) ja soojendatakse 3 min. keevas vees. Visatakse siis  $2 \times 0.25$  g  $\text{NaHCO}_3$  juurde, et võimalikult täiesti veel kolbi jäänud õhk kõrval-

dada, ning peale kihisemise lõppu 3 g KJ ja suletakse kolb. Soojendatakse edasi 5—10 min., jahutatakse kähku ja tiiritakse vabastunud jood tiosulfatiga. Kontrolliks võib peale selle lahuse varustada bikarbonadi liiaga (ja Seignette-soolaga Sb puhul) ning määrata tekkinud trioksiid joodiga. Kui õieti töötatud ja kõik As või Sb oli algul viieväärses olekus, siis on ära kulunud mõõtlahuste hulgad ekvivalentsed.

## 7. Tina (Sn<sup>II</sup>).

Tina saab määrata jodomeetriliselt vaid stanno kujul ja nimelt hapus õhuvabas keskkonnas:



Meetod on kasustatav isegi raua, antimoni (väheses hulgas), jodiidi ja bromiidi juuresolekul. Stanni tuleb tina koguhulga määramisel enne taandada. Töötada on kõige parem Kolthoffi<sup>1</sup> järgi järgmiselt:

Tinalahus, mis ~4n soolhapu, varustatakse 2 tilga 1% SbCl<sub>3</sub>-lahusega ja 0.2 g taandatud rauapulbriga (*ferrum reductum*) ning keedetakse, kuni Fe täiesti lahustub; seejuures olgu kolb suletud lehriga või, veel parem, Contat-Göckeli pealisega<sup>2</sup>. Kui viimast pole, visatakse kolbi tükike marmorit (CO<sub>2</sub>!) ja jahutatakse kähku. Lahjendatakse siis 100 ml O<sub>2</sub>-vaba veega (100 ml veele lisandatakse 1 g NaHCO<sub>3</sub> ja mõni ml 4nHCl; tekkiv CO<sub>2</sub> viib lahustunud O<sub>2</sub> kaasa), millega ühtlasi loputatakse lehter või pealis, ja lastakse kiire joana juurde 0.1nJ<sub>2</sub> ühes liiaga. Liig tiiritakse otsekohe tiosulfatiga. (Parandus joodis lahustunud O<sub>2</sub> arvel vt. lk. 202).

Taandada võib ka tsingiga, kuid siis tuleb niikaua keeta, kuni algul metallina väljasadestuv Sn on täiesti lahustunud.

Väike Sb-lisand vähendab õhu hapendavat mõju. Palju Sb aga segab. Siis on õigem peale tiitrimist filtrida sades-

<sup>1</sup> Kolthoff, I. M., Z. anal. Ch. 60, 452 (1921).

<sup>2</sup> Contat-Göckeli pealise, mida mitmel puhul kasulik tarvitada, võib teha enesele järgmiselt: ~50-ml pudelil või purgil lõigatakse põhi ära. Pudeli suu, kaelaga allapoole, suletakse korgiga, millest on läbi pandud klaastoru. Toru alumisele osale tuleb kork kolvile pealepanemiseks. Toru ülemisele otsale kinnitatakse kas väikese korgiga või sulatatakse külge peenike □-toru, mille teine haru ulatugu peagu pudeli põhjani (selleks on nüüd kaelapoolne osa). Pudelisse valatakse küllast. NaHCO<sub>3</sub>, mis takistab õhu sissepääsu ja hiljem jahtumisel tõmbub kolbi ning täidab selle CO<sub>2</sub>-ga.

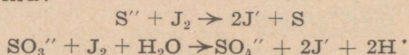
tunud met. Sb läbi vatitükikese, pesta kvantitatiivselt, taandada filtraat uuesti, nagu kirjeldatud, 2 tilka 1% Sb-lahust juurde lisades, ja korrata tiitrimist.

Sn- ja Sb-sulamite analüüsil lahustatakse metalli kaalutis tuliselt 10 ml kanges  $H_2SO_4$  ( $Sn \rightarrow Sn^{++++}$ ;  $Sb \rightarrow Sb^{+++}$ ). Lahjendatakse  $4nHCl$ -ga ja tiitritakse  $Sb^{+++}$  bromatiga (vt. lk. 202). Taandatakse siis *ferrum reductum*’iga, filtritakse ja talitatakse edasi, nagu ülal juhatatud.

## 8. Väävelvesinik, sulfiid; väävel-dioksüüd, sulfit.

Lastakse pipetist paras hulk ette pandud mõõdetud liigsesse (vajaduse korral hapustatud) joodilahusesse ja tiitritakse joodi liig tiosulfatiga.

Reaktsioonid:



Joodilahus ei tohi tiitritava lahuse lisandamisega muudeta leeliseks, sest leelises keskkonnas võib osa sulfiidi hapenduda sulfatiks; samuti võiks see põhjustada vigase resultaadi tiosulfatiga tagasi tiitrimisel. Selle ärahoidmiseks tuleb eraldivoetises enne tiitrimist määrata leelisus mo abil ja joodilahus vastavalt hapustada.

Tähtis on kinni pidada lahuste ülalantud järjekorrast, sest teisiti talitades võivad tulla vead gaaside ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ) lenduvuse ja õhkhapenduse tõttu.

Meetod on kasutatav ka vees lahustumatute, kuid happega lõhutavate sulfiidide ( $ZnS$ ,  $CdS$  jne.) määramiseks. Isegi metalle (nagu  $Hg$ ) võib nii jodomeetriliselt määrata: sadestada nad sulfiidina, kõrvaldada pikema ( $1/2$ — $3/4$  t.) keetmisega  $H_2S$ , või ka filtrida ja pesta sulfiid, ning hapendada siis liigse joodiga. Et sadestuv väävel ei varjaks sulfiidi, võib lisandada  $CS_2$  ja tublisti lokutada kinnises pudelis. Joodi liig tiitrida tiosulfatiga. Tingimuseks on muidugi, et sulfiid oleks teoreetilise koosseisuga, milles ei või alati kahjuks kindel olla.

Teine võimalus lahustumatute, kuid happega lõhutavate sulfiidide vääveli määramiseks on destillatsioon. Happega keetmisel eralduv  $H_2S$  juhitakse õhuvabas aparatuuris  $H_2$  või  $CO_2$  vooluga hapustatud liigsesse joodilahusesse (kaitsetoru või nõu  $KJ$ -lahusega, et  $J_2$  ei lenduks!) ja määratakse liig tiosulfatiga. Erijuhtude ja üksikasjade üle vt. Beckurts, Kolthoff II, ehk Treadwell II.

## 9. Tsüaniid, mõrumandlivesi; hüdrasiin.

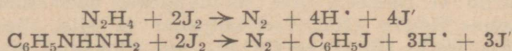
Võib otse tiitrida joodilahusega:



Reaktsioon läheb kõige paremini lahjas tsüaniidilahuses ( $< 0.05 \text{ g HCN}$ ), millele lisandatud 5 ml 1nNaOH ja 1 g  $\text{NaHCO}_3$  ning 100—200 ml vett. Tiitritakse 0.1 või 0.01n-joodilahusega kuni 2 min. püsiva kollaseni. Tärglis pole soovitatav (ta aeglustab niikuinii aeglast reaktsiooni ja lõpp pole terav). Tsüaani määramisel mõrumandliveses (25 ml üheks tiitrimiseks) tuleb lõpuks õige aeglaselt lisandada joodi, sest seal sisalduvast bensaldehüüdsüaanhüdriinist  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot(\text{OH})\text{CN}$  vabaneb HCN vaid pikkamööda.

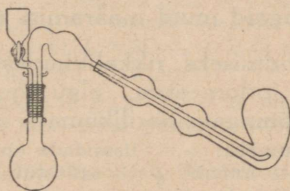
Liebig-Dénigès' meetodiga võrreldes on siin see paremus, et sama hulga tsüaani kohta läheb 4 korda rohkem mõõtlahust.

Analoogselt määratakse hüdrasiin ja ka fenüülhüdrasiin:



## 10. Destillatsioonimeetod (Bunsen<sup>1</sup>).

Kui määratav aine hariliku temperatuuri juures vaid ebatäielikult või aeglaselt reageerib, siis võib täielikku taandust võrdlemisi kiiresti saavutada sel teel, et keedetakse ainet vastavas aparatuuris (vt. joonis 6) halogeenvesinikhap-



Joonis 6.

pega, püütakse tekkiv halogeen ettepanud KJ- või 0.1n- $\text{As}_2\text{O}_3$ -lahusesse ja tiitritakse vabastunud jood või  $\text{As}_2\text{O}_3$  ülejääk.

<sup>1</sup> Bunsen, Liebigs Ann. 86, 265 (1853).

Näide: pürolusiidi ( $MnO_2$ ) hapendusvõime määramine (muudetud Bunseni meetod).

Kuiva destillatsioonikolbi raputatakse kitsast kaaluklaasist või torukesest  $\sim 0.15$  g pürolusiidipulbrit, 1–2 g KBr ja lahj. väävelhapet (10 ml 98%  $H_2SO_4$  + 50 ml  $H_2O$ ), suletakse kolb, keedetakse ja juhatakse  $CO_2$ -vooluga (4–5 mulli sekundis) tekkiv  $Br_2$  ettepanud 50 ml 0.1n  $As_2O_3$ -lahusesse. (Tarvitatakse ka KJ-lahust, kuid siis võib  $CO_2$ -voolus veidi joodi-minna kaduma.) Kui umbes 20 ml üle aetud, lastakse jahtuda, võetakse aparaat lahti, loputatakse toru, mis oli  $As_2O_3$ -lahuses, korralikult ära ja tiitritakse, 2 g  $NaHCO_3$  lisandades, 0.1n-joodiga. — Võib destillida  $H_2SO_4$  ja KBr asemel ka 25 ml 37% soolhappega, lisandades  $As_2O_3$ -lahusele ületuleva HCl kesendamiseks  $\sim 10$  g NaOH ja destillides vedelikku kolvis  $CO_2$ -voolus umbes poole peale. Võib aga ka NaOH mitte panna ja tiitrida peale destillatsiooni  $As_2O_3$  jääk tekkinud kanges soolhapus keskkonnas kaaliumbromatiga (vt. lk. 202).

Arvutuseks kasustada reaktsiooni:  $Mn^{***} \rightarrow Mn^{**}$ .

Analoogselt võib soolhappega keetes määrata:  $PbO_2$  ja teisi peroksüüde ( $Pb+IV \rightarrow Pb+II$ );  $ClO_3'$  ( $Cl+V \rightarrow Cl-I$ );  $SeO_4''$  ( $Se+VI \rightarrow Se+IV$ ; tarvitada lahjendatud soolhapet (1 : 2), et ära hoida  $SeCl_4$  kaasalendumist);  $TeO_4''$  ( $Te+VI \rightarrow Te+IV$ ; veevaba telluurhape ja happeanhüdriid ei reageeri otse soolhappega, need tuleb enne lahustada kanges KOH-s (NaOH ei lahusta) ja siis alles destillida 37% HCl-ga);  $CeO_2$  ( $Ce+IV \rightarrow Ce+III$ ); kui dioksüüd sisaldab vähe La ja Di, siis tuleb destillida, lisandades 2 g KJ, sest HCl üksi ei mõju. Lenduv  $J_2$  püüda KJ-lahusesse, või, vast parem,  $As_2O_3$ -lahusesse, millele lisandatud küllalt  $NaHCO_3$ , et kesendada kaasalenduvat HCl);  $Fe_2O_3$  ( $Fe^{***} \rightarrow Fe^{**}$ , KJ-ga);  $V_2O_5$  ( $V+V \rightarrow V+IV$ ; 2 g KBr ja 30 ml 37% HCl  $\sim 0.4$  g  $V_2O_5$  peale);  $Sb_2O_5$  ( $Sb+V \rightarrow Sb+III$ ). Raske ja ebakindel on aga selle meetodi järgi määrata  $As_2O_5$  ( $As^{***}$  lenduvus!) ja  $MoO_3$  (ebakindlus valentsiastmetes).

## 7. Mõningaid muid määramisi (lühidalt).

Ettekujutuse andmiseks rikkalikudest tiitrimisvõimalustest, mida pakub jodomeetria, olgu toodud siin konspektiivne ülevaade mõningate harilikumate ainete kohta.

Lühendid:  $\sim$  = umbes; + = lisandada ehk ka: edasi, järgneb;  $\rightarrow$  = kuni, ka: tekib, annab;  $\downarrow$  = sadestub;  $\uparrow$  = lendub; tio =  $Na_2S_2O_3$ ; t. t. = tiitrimine tioga.

### 1. Vabad mineraalhaped ( $pK < \sim 2$ ):

Kasustatakse reaktsiooni  $JO_3' + 5J' + 6H^+ \rightarrow 3J_2 + 3H_2O$ , mis väikese pH juures toimub peagu silmapilkselt. Happele lisandatakse neutraalset KJ ja  $KJO_3$  liiaga ja tiitritakse vabanenud jood tiosulfatiga (lüh. tio). Lahjade lahuste puhul (pH  $\sim 3$ ) on soovitatav oodata vähemalt 15 min. enne tiitrimist. (Fosforhapet ei saa nii määrata.)

## 2. Vabad orgaanilised happed:

(äädik-, sidrun-, viin-, oblik-, merivaik-, sipelg-, õun-, piim-, bensoe-, salitsüül- jt. happed, üldse happed, mille pK alla 6) lasevad end tiitrida Kolthoff'i<sup>1</sup> järgi järgmiselt: 20 ml ~0.1n-hapet + 1 g KJ + 5 ml 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> KJO<sub>3</sub> + 25 ml 0.1nNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + seismine 15—30 min. (mitte soojendada!) + tiitrimine 0.1nJ<sub>2</sub>-ga. Tähtis on antud järjekord. Siis pole karta, et tiod lõhutaks happega.

## 3. Metallid:

**Ba<sup>++</sup>, Pb<sup>++</sup>.** Keskmne lahus mõotkolvis + 0.1nK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> liiaga + H<sub>2</sub>O → kriipsuni. ~3 t. seismise järel + filtr. läbi tiheda filtri + Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'' liia tiitrimine (lk. 197).

**Sr<sup>++</sup>.** Samuti, kuid peale sadestamist teha ammoniaagiga nõrgalt leeliseks ja lisandada võrdne ruumala 96<sup>0</sup>/<sub>0</sub> alkoholi. Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'' liia tagasitiitrimisel tuleb KJ panna tingimata enne soolhapet, sest muidu võiks alkohol taandada osa kroomi.

**Mg<sup>++</sup>.** Sadestatakse arsenadina ja määratakse AsV kas sademest või liig lahusest (lk. 202)<sup>2</sup>.

**Mn<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, Bi<sup>+++</sup>.** Samuti<sup>3</sup>.

**Hg<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Cd<sup>++</sup> jt.** Sadestatakse sulfiidina ja määratakse sulfiid joodi liiaga (lk. 204)<sup>4</sup>.

**Hg<sup>++</sup> sublumaadis<sup>5</sup>.** Paras võetis (~0.2 g HgCl<sub>2</sub>) klaaskorgiga pudelisse + 1—2 g KJ kuni sade lahust. + 10 ml 4nNaOH + (3 ml 35% formaldehüüdi + 10 ml H<sub>2</sub>O) (Hg↓) + 2 min. raputamist + hapust. 10 ml CH<sub>3</sub>COOH + segamine + 25 ml 0.1nJ<sub>2</sub> + loksut. kuni Hg lahustunud + tiitr. tioga. R.: Hg + J<sub>2</sub> + 2J' → HgJ<sub>4</sub>''.

**Hg<sup>+</sup> kalomelis<sup>6</sup>.** Klaaskorgiga pudelis ~0.24 g HgCl + 25 ml 0.1nJ<sub>2</sub> + 1 g KJ + loksut., kuni sade lahustunud, + tiitr. tioga.

R.: 2HgCl + J<sub>2</sub> + 6J' → 2HgJ<sub>4</sub>'' + 2Cl'.

**Co<sup>++</sup>.** Lahus lihvitud korgiga kolvis kesendatakse + 1 g NaBO<sub>3</sub> + 3 g NaOH + keetm. 10 min. + CO<sub>2</sub>-voolus jahut. + 2 g KJ + 100 ml 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + seism. kinnises kolvis kuni lahust. + t. t. R.: 2Co(OH)<sub>3</sub> + 6HJ → 2CoJ<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + J<sub>2</sub>.

Ni ei sega. Küll aga Fe > 7 mg<sup>7</sup>.

**Cr<sup>+++</sup>.** Lahus (0.02—0.03 g Cr<sup>+++</sup>) + 20 ml 2nNaOH + ~30 ml 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + keetmine, kuni lahus puhas kollane + aegl. 5 ml 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

<sup>1</sup> Kolthoff, I. M., Chemisch Weekblad 23, 260 (1926); Massanalyse II, 410 (1931).

<sup>2</sup> Vt. Rosenthaler, Z. anal. Ch. 46, 714 (1907).

<sup>3</sup> Vt. Meade, Arch. der Pharm. 241, 608 (1903), ehk Bekkurts, Massanalyse 333 (1913).

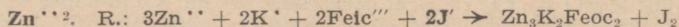
<sup>4</sup> Bunsen, Lieb. Ann. 86, 265 (1853); Volhard, Lieb. Ann. 242, 94 (1887).

<sup>5</sup> Rupp, Ber. 40, 3276 (1907) ja varem.

<sup>6</sup> Hempel, Lieb. Ann. 110, 176 (1859).

<sup>7</sup> Engle ja Gustavson, Ind. Eng. Chem. 8, 901 (1916); Willard ja Hall, Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2237 (1922); Kolthoff, Massanalyse II, 474 (1931).

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (katal.  $\text{H}_2\text{O}_2$  lagunem.). Kui tormil. reaktsioon vaibunud + 3 min. keetm. + jahut. + 2 ml nKJ + 10 ml 37% HCl + + tiitr. tioga. Meetodit kasustatakse ka valkude (želatiini) juuresolekul<sup>1</sup>.



Cl'-vaba  $\text{ZnSO}_4$ -lahus ühes 3–5 ml konts.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + kesend.  $\text{NH}_3$ -ga (ind. mo) + hapust. vähese  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ga +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 100$  ml + 2 g KJ + tärkliis + jahtumine + 2–5 ml 0.2m $\text{K}_3\text{Feic}$  + büretist 0.1n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , kuni sinine peagu, kuid mitte täiesti, kadunud, + jälle ~2 ml Feic + uuesti 0.1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  jne., kuni tio tilga langemiskoht muutub mitte enam valgeks, vaid kollaseks. Kui niikaugemale jõutud, siis tiitritakse tioga lõpuni, kuni sinivärvus  $\frac{1}{2}$  min. järel tagasi ei ilmu. Tarvitada empiirilist vaali 99.65 (1 ml 0.1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  = = 0.009965 g Zn).

See väga huvitav meetod on kasustatav Fe ( $\text{Fe}^{+++}$ ; + $\text{KHF}_2$ ;  $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$ ), Pb, Ag, Hg, Ba, Ca, Sr, Mg, Al, UVI, ThIV ja MoVI (+ $\text{PO}_4'''$ ) juuresolekul. Praktil. väga tähtis on, et võib määrata Cu ja Zn üksteise järel jodomeetriliselt. Kõige paremini määratakse seejuures Cu Bruhn's'i rodaniid-meetodi järgi, lõpetades tiitrimise täpsalt ja vältides liigse tio juurdesattumist. Aetakse keema, filtritakse kuprorodaniid barüütfiltri või kiiremini klaas-filtertiigli G 4 läbi, pestakse korralikult, lisandatakse filtraadile 5–10 g  $\text{NH}_4^-$  või K-sulfaatit ja 1–2 g KJ, jahutatakse ning tiitritakse Zn, nagu ülal juhatatud. Cl' (> 1 g) segab (põhjus teadmata) ja tuleb kõrvaldada  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ga välja aurutades; CNS' ei sega väävel-hapus keskkonnas, samuti mitte  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{PO}_3'$ , atsetat, oksalat, tartrat (neutraalselt segavad). Segavad Mn<sup>++</sup> (> 0.02 g), Cd, Ni, Co. Kuidas nende juuresolekul talitada, vt. orig. Cu, Fe, Zn, Al jodom. määramine kõrvuti (näit. Devarda sulami analüüs) vt. Lang ja Reifer<sup>3</sup>.

Na<sup>+</sup>. Sadestatakse esiteks Na Kolthoff-Barber'i järgi<sup>5</sup>  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -na ja määratakse siis eelmise meetodi järgi Zn ning arvutatakse sellest Na.

Sadestusreaktiiv: A) 10 g uraniülatsetati (2 veega) + 6 g 30%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 50 g  $\text{H}_2\text{O}$ ; B) 30 tsinkatsetati (3 veega) + 3 g 30%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 50 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Lahustada (sooj.), segada ja 24 t. järel filtrida. Hoida jeena- (v. Pyrex-) klaasis.

Võetis ( $\text{Na} < 30$  mg) lahustatakse vees, koondatakse vesivanil (1 ml ~8 mg Na) +  $10 \times$  ruumala reaktiivi + segamine klaaspulgaga ~10 min. + seismine ~ $\frac{1}{2}$  t. + filtr. (klaas- (G 4) v. ports-filtertiigel) + pesemine 95% alkoholiga ( $5 \times 2$  ml), mis küllastatud sademega + pesemine (kuivatamine)  $2-3 \times$  eetriga. Nüüd võib kaaluda ja arvutada Na. Soovitav on aga edasi lahustada vees + + 5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  + mõni tilk  $5\text{nH}_2\text{SO}_4$  + 2 g KJ + tärkliis + osa-

<sup>1</sup> Feigl, Klanfer ja Weidenfeld, Z. anal. Chem. 80, 5 (1930).

<sup>2</sup> R. Lang, Z. anal. Ch. 79, 161 (1930); 93, 21 (1933).

<sup>3</sup> Lang, R. ja Reifer, J., Z. anal. Ch. 93, 161 (1933).

<sup>4</sup> Lang ja Mück, Z. anal. Ch. 93, 100 (1933).

<sup>5</sup> J. Amer. Chem. Soc. 50, 1625 (1928); Z. anal. Ch. 82, 374 (1930).

kaupa  $K_3FeCl_6$ -lahus (vt. Zn juures) ja tiitrimine  $0.02nNa_2S_2O_3$ -ga. Kuni 35 mg Na (max.) resultaadiid head.

Segavad Sr ja K ( $> 0.035$  g). Segamist võib tähele panna sellest, et kaalanal. resultaat on tunduvalt ( $> 0.1$  mg) suurem mõõtanalüütilisest.

#### 4. Metalloidid.

**J'.** a) Vanemad viisid: Destillitakse, nagu 10 all kirjeldatud, kas ferrisooladega, või arsenhappega, või  $H_2O_2$ -ga ( $Cl'$  ja  $Br'$  ei sega). Destill. asemel võib eraldunud joodi ka mõne lahustajaga ( $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $CS_2$ ) loksutades ekstraktida ja tioga tiitrida.

b) Tervest reast uuemaist viisidest üks<sup>1</sup>:  $J'$  viiakse hüpokloriti abil  $JO_3'$ -ks, kõrvaldatakse liigne  $OCl'$  fenooliga ja määratakse  $JO_3'$ , nagu 23 all kirjeldatud.

25 ml  $\sim 0.02mJ'$  + 5 ml  $\sim 4nH_3PO_4$  + värskelt valmistatud 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> kloorlubjalahust (või ka värsk.  $Cl_2$ -aq.), kuni sadestunud jood lahustunud ja lahus jälle värvusetu ( $J' \rightarrow JO_3'$ ), + 5 ml 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> fenooli (või selle asemel keeta:  $Cl_2 \uparrow$ ) + 5–10 min. seism. + + 5 ml nKJ + tiitr. tioga. 1 l  $0.1nNa_2S_2O_3 = \frac{1}{60}J'$ .

$Fe^{+++}$  ei sega, samuti mitte  $Cl'$ , küll aga  $Br'$  (siis aga võib tarvitada fosforhappe asemel boorhapet, või  $Cl_2$ -aq tarv. puhul boorhapet ühes booraksiga). Kuna ka suhkur ei sega, siis võib selle meetodi järgi määrata joodi näit. joodraudsiirupis.

**J' broomi kõrval.** 25 ml  $\sim 0.02mJ'$  + 10 ml 3<sup>0</sup>/<sub>10</sub> boorhapet + + hüpoklorit (lahus  $\rightarrow$  pruuniks  $\rightarrow$  helekollaseks) + 5 ml  $4nH_3PO_4$  + k o h e 5 ml 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> fenooli + segamine + k o h e 5 ml nKJ + tiitr. tioga.

**Br'.** Põhimõte sama mis eelmiselgi meetodil ( $Br' \rightarrow BrO_3'$ ), kuid tingimused teised<sup>2</sup>.

10–25 ml lahust ( $< 50$  mg  $Br'$ ) + 25 ml küllast. NaCl + 10 ml nKOCI (90 g KOH + 900 ml  $H_2O$  + jahutamisel 35.5 g  $Cl_2$  +  $H_2O \rightarrow \rightarrow$  1 l. Hoida pruunis pudelis kapill.-torukesega varustatud kummikorgi all) + sooj. vesivannil  $\rightarrow 80$ – $85^\circ$  + 10 ml küllast. boorhappelahust + sooj. 5' + lehter peale + 10 ml  $nH_2O_2$  + keetmine liigse  $H_2O_2$  lõhkumiseks, 8–10 min. (või kiiremini Ni lisandamisega, nagu  $Cr^{+++}$  juures lk. 207); + jahut. + lehtri loput. + 10 ml nKJ + 15 ml nHCl + paar tilka molübdati (vt. lk. 201) + tiitr. tioga. 1 ml  $0.1nNa_2S_2O_3 = 1.332$  mg Br.

Kuna reaktiivid haril. sisaldavad veidi  $Br'$ , siis tuleb teha samuti pimekatse.  $Cl'$  ei sega.  $J'$  juuresolekul määratakse  $J'$  kaasa. Leiame  $J' + Br'$ . Siis tuleb  $J'$  määrata eraldi (eelmine meetod: hüpoklorit boorhappega). Vahe:  $Br'$ .

$Cl' + Br' + J'$ . 1) Summa argentomeetriliselt (lk. 182); 2)  $Br' + J'$  nagu  $Br'$  all; 3)  $J'$  nagu  $J'$  all. Vahedest leiame  $Br'$  ja  $Cl'$ .

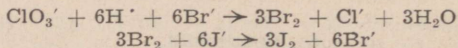
$J_2 + J' + OJ' + JO_3'$  (Pregli lahus). 1) Nagu  $J'$  all: kõik. 2) Eraldivoetis + KJ + hapust. + tiitr. tioga:  $J_2 + OJ' + JO_3'$ .

<sup>1</sup> Kolthoff, Z. anal. Ch. 60, 403 (1921); Massanalyse II, 393 (1931).

<sup>2</sup> vander Meulen, J. H., Chem. Weekblad, 28, 82 (1931); vt. Kolthoff, Massanalyse II, 398 (1931).

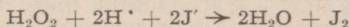
- 3) Eraldivõetis + fenool (OJ' sidumiseks) + KJ + hapust. +  
+ t. t.: J<sub>2</sub> + JO<sub>3</sub>'.
- 4) Eraldivõetis + fenool + t. t.: J<sub>2</sub>.

ClO<sub>3</sub>'<sup>1</sup>.



10 ml ~0.2nClO<sub>3</sub>' joodkolvis + 1 g KBr + 20 ml 39<sup>0</sup>/<sub>10</sub> HCl + 5 min. seism. kinniselt + 100 ml 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> KJ + t. t.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2</sup> (ka Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BaO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, perborat, perkarbonat).



25 ml ~0.1nH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 10 ml 4nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6 ml nKJ + 3 tilka n-ammooniummolübdati (katalüsaator! kui molübdati ei ole, siis kinniselt 15' seista lasta) + t. t.

SO<sub>4</sub>''. Põhimõte<sup>3</sup>: SO<sub>4</sub>'' sadestatakse teatava liiaga BaCl<sub>2</sub>, liigne BaCl<sub>2</sub> — omakorda äädikhapust lahuses K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-ga ja liigne K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> määratakse jodomeetriliselt.

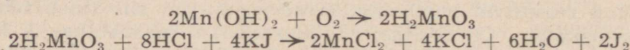
Ettekirjutus: SO<sub>4</sub>'' (< 0.1g) hapust. nõrgalt 200 ml mõõtkolvis + keema + büretist 0.1nBaCl<sub>2</sub>, kuni enam pole märgata sademe tekkimist, + liialt 4—5 ml 0.1nBaCl<sub>2</sub> + 5 min. keetm. + 5—6 g krist. Na-atsetati + 20—25 ml 0.1nK<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + jahut. veega + H<sub>2</sub>O → → kriipsuni + filtr. läbi kuiva filtri kuiva nõusse; 100 ml filtraadist + 1 g KJ + 10 ml 37<sup>0</sup>/<sub>10</sub> HCl + t. t.

Fe<sup>\*\*\*</sup> (ehk Al<sup>\*\*\*</sup>) juuresolekul kõigepealt + NH<sub>3</sub> (CO<sub>3</sub>'-vaba!); Fe(OH)<sub>3</sub>↓; edasi tulisele lahusele ilma filtrimata + 0.1nBaCl<sub>2</sub> + 5 min. keetm. jne. Fe(OH)<sub>3</sub> ei sega.

PO<sub>4</sub>''' juuresolekul vt. orig.

S<sup>''</sup> + SO<sub>3</sub>'' + S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>''<sup>4</sup>. 1) Osa lastakse joodilahusesse (liiaga) ja t. t. tagasi: summa. 2) Teine osa (< 30 ml 0.2nS'') + 20 ml ZnCO<sub>3</sub>-suspensiooni (lahustada 40 g krist. ZnSO<sub>4</sub> + tubl. segades 200 ml 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → 400 ml) + ~5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> võrra glütseriini (SO<sub>3</sub>'' hapendumise pidurdamiseks) + filtr. ja pesem. mõõtkolbi; filtraadist teatav osa liigsesse joodilahusesse ja tagasi t. t.: SO<sub>3</sub>'' + S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>''. Filtraadist teine osa + 5 ml 40<sup>0</sup>/<sub>10</sub> formaldehüüdi (SO<sub>3</sub>'' sidumiseks joodiga mittereageerivaks ühendiks) + hapustamine äädikhappega + + tiitr. joodiga: S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>''.

O<sub>2</sub> (lahustunud)<sup>5</sup>.



250-ml kl.-korgiga pudel täidetakse veega, milles tahetakse määrata lahustunud O<sub>2</sub> + pika pipetiga põhja 1 ml NaOH (puhas NO<sub>2</sub>'-vaba NaOH lahust. 2 osas H<sub>2</sub>O + iga 100 ml kohta 10 g KJ; hapustamisel lahus ei tohi anda tärklisega sinist) + 1 ml MnCl<sub>2</sub> (40 g

<sup>1</sup> Ditz-Rupp, Z. anal. Ch. 56, 580 (1917)

<sup>2</sup> Kolthoff, Z. anal. Ch. 60, 400 (1921).

<sup>3</sup> D. Köszegi, Z. anal. Ch. 77, 203 (1929).

<sup>4</sup> Kurtenacker ja Wollak, Z. anorg. allg. Ch. 161, 201 (1927).

<sup>5</sup> L. W. Winkler, Ber. 21, 2843 (1888).

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 100 \text{ ml}$ ) + kork peale, nii et ei jääks õhumulle vahele + korduv pööramine + seismine. Sade ↓; + pika pipetiga ~3 ml 37% HCl + kork + korduv pööramine, kuni sade lahustunud, + ülekallamine keeduklaasi + tiitr. 0.01nNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ga.

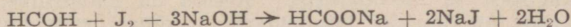
Feic<sup>'''</sup>. Vt. lk. 197.

Feoc<sup>'''</sup> 1. Feoc<sup>'''</sup> hapendatakse esiteks permanganadiga Feic<sup>'''</sup>-ks ja tiitr. nagu Feic<sup>'''</sup>.

Võetis + HCl (→ ~n) + 0.1nKMnO<sub>4</sub> kuni selgelt roosani + 1 g KBr + 1 ml ~0.4% hüdrasiinsulfatilahust (Br' taandab MnO<sub>4</sub>' ja N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> — broomi, ei mõju aga hapus lahuses Feic<sup>'''</sup> ega J<sub>2</sub>-le) + 10 ml nKJ + t. t.

## 5. Orgaanilised ained.

### Formaldehüüd (formaliin)<sup>2</sup>.

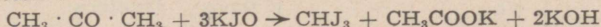


25 ml (1 g formaliini + H<sub>2</sub>O → 250 ml) kl.-korgiga pudelis + 50 ml 0.1nJ<sub>2</sub> + 10 ml nNaOH + kork + loksut. + seism. 1—2 tundi + 2 ml 37% HCl + 100 ml H<sub>2</sub>O + t. t.

1 ml 0.1nJ<sub>2</sub> = 1.5 mg HCOH.

Päris rahuldav on resultaat ka siis, kui lasta seista vaid 5 min. ja tiitrida kohe peale HCl lisandust. — Segavad etüülalkohol, atseton ja atsetaldehüüd, sest reag. ka. Ei sega metüülalkohol, sipelghape, äädikhape. Kuidas töötada atsetoni jt. juuresolekul, vt. Mach ja Herrmann<sup>3</sup>.

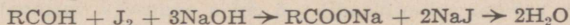
### Atseton<sup>4</sup>.



10 ml atsetonilahust (0.02—0.03 m) + 25 ml 1nNaOH + 25 ml 0.1nJ<sub>2</sub> + loksut. + seism. 10 min. + hapust. HCl-ga (~25 ml nHCl või ~3 ml 37% HCl) + t. t.

1 ml 0.1nJ<sub>2</sub> = 0.967 mg atsetoni. Metüülalkohol ei sega, küll aga etüülalkohol, aldehüüdid ja aldoosid. (Kuidas siis talitada, vt. Kogan<sup>5</sup>.)

### Glükoos, galaktoos, arabiin, maltoos<sup>6</sup>.



10 ml (< 1.1% suhkrut) + 25 ml 0.1nJ<sub>2</sub> + liigutades 30 ml 0.1nNaOH + seism. 3—10 min. kinniselt + hapust. lahj. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> v. HCl-ga + t. t.

Laktoos: samuti. Reageerib aeglasemalt, seepärast vähemalt 10 min. seista lasta enne hapustamist.

<sup>1</sup> R. Lang, Z. anorg. allg. Ch. 138, 271 (1924).

<sup>2</sup> Romijn, Z. anal. Ch. 36, 18 (1897); 39, 60 (1900); vt. ka Mach ja Herrmann, Z. anal. Ch. 62, 104 (1923); 63, 417 (1923); Signer, Helv. chim. Acta 13, 43 (1930).

<sup>3</sup> Mach ja Herrmann, Z. anal. Ch. 63, 417 (1923).

<sup>4</sup> Messinger, Ber. 21, 3366 (1888).

<sup>5</sup> Kogan, Z. anal. Ch. 80, 112 (1930).

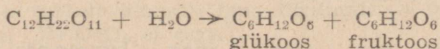
<sup>6</sup> Kolthoff, Z. Unters. Nahr- u. Genussmittel 45, 131 (1923); Massanalyse II, 485 (1931).

Segavad aldooside määramist järgmised ühendid, kuid võib teha paranduse, teades nende hulka, sest seovad ettekirjutuse tingimusil  $0.1nJ_2$ : 1 g fruktoosi 1.2 ml; 1 g manniiti 0.8 ml; 1 g glütseriini 1.4 ml; 1 g naatriumlaktatit 1.0 ml; 1 g Na-formiati 0.15 ml; 1 g kusiainet 0.08 ml; 1 g dekstriini (Kahlbaum) 12 ml; 1 g sahharoosi (roosuhkrut)  $\sim 0.5$  ml. Glükoosi tiitrimisel invertisuhkrus tuleb fruktoosi arvel resultaadist 10% maha arvata.

**Suhkur**<sup>1</sup>. Kui keeta mingit taandavat suhkrut (glükoos, fruktoos, sahharoos peale invertimist, laktoos, maltoos, galaktoos, mannoos, arabiinoo, ksüloos, ramnoos) leelise vaselahusega, siis taandub kupri kuproks ja sadestub punase  $Cu_2O$ -na. R. ei toimu mingi stöhhioomeetrilise võrrandi järgi, vaid oleneb katsetingimustest, nagu vaselahuse leelisusest, soojendamise kiirusest ja kestusest, suhkrulahuse kangusest ja kõrvalaineist. Meetod on empiiriline, annab aga teatavaist tingimustest kinnipidamisel küllalt rahuldavaid resultaate ja leiab laialdast kasutamist.

Leeline vaselahus (nn. Fehling'i lahus) Soxhlet-Meissl-Herzfeld'i järgi: A) 69.28 g krist. vasksulfatit +  $H_2O \rightarrow 1$  l; B) 346 g Seignette-soola + 100 g NaOH +  $H_2O \rightarrow 1$  l. Lahused hoitakse eraldi, sest segu aja jooksul laguneb.

Roosuhkur (sahharoos) ei taanda, seepärast tuleb ta enne tiitrimist invertida, s. o. üle viia viinamarjasuhkrut (glükoosi) ja puuviljasuhkrut (fruktoosi) seguks (invertisuhkrus):



Invertimine toimub kõige lihtsamalt Fellenbergi järgi<sup>2</sup>: 5 g roosuhkrut + 50 ml 0.02nHCl + 1/2 tundi soojend. keevas vees + jahut. + kesendam. 1 ml nNaOH-ga (mo) +  $H_2O \rightarrow 500$  ml.

Tööviis Schoorl'i järgi:

Jeenaklaasist erlenmeyer-kolb (200—300 ml) + 10 ml A + 10 ml B + suhkrulahus, mis sisaldab veidi alla 100 mg suhkrut (meie roo- (invert-) suhkrut lahusest seega 10 ml) +  $H_2O \rightarrow 50$  ml + soojend. parajal asbestplaadil  $\sim 6$  cm  $\varnothing$  avausega vastavalt kolvi põhjale, parajal bunsenleegil, nii et soojenemine keemiseni vajaks  $\sim 3$  min. ja keemine ise kestaks täpsalt 2 min. (keeta vaikselt ja väljauramise takistamiseks katta lehtriiga) + jahut. külmas vees ( $\rightarrow \sim 25^\circ$ ). Edasi võib talitada mitmeti: määrata kas tekkinud kupro, või jälle ülejäänud kupri ja vahest pimekatsega võrreldes leida suhkrut poolt taandatud vase hulk. Viimane viis on jodomeetriselt veidi lihtsam. Võib ka siin talitada kahte viisi (vt. lk. 201): a) + 10 ml  $\sim 30\%$  KJ + 10 ml  $\sim 25\%$   $H_2SO_4$  (10 ml  $98\%$   $H_2SO_4$  + 60 ml  $H_2O$ ) + tiitrimine  $0.1nNa_2S_2O_3$ -ga kuni kollaseni + 10 ml tärkliselahust + tiitr. aeglaselt lõpuni, kuni sini täitsa on kadunud ja kold jääb püsima 2 min.

<sup>1</sup> Schoorl, Z. ang. Ch. 12, 623 (1899); Z. anal. Ch. 56, 191 (1917).

<sup>2</sup> T. v. Fellenberg, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 11, 148 (1920).

Suhkrutaandustabel S c h o o r l i järgi  
(lühendatult).

Taandatud vaske $0.1nNa_2S_2O_3$ ml	Sahha- roos $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg	Glükoos $C_6H_{12}O_6$ mg	Fruktoos $C_6H_{12}O_6$ mg	Laktoos $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ mg	Maltoos $C_{12}H_{22}O_{11}$ mg
	△	△	△	△	△
1	3.1 3.1	3.2 3.1	3.2 3.2	4.6 4.6	5.0 5.5
2	6.2 3.1	6.3 3.1	6.4 3.3	9.2 4.7	10.5 5.5
3	9.3 3.1	9.4 3.2	9.7 3.3	13.9 4.7	16.0 5.5
4	12.4 3.2	12.6 3.3	13.0 3.4	18.6 4.7	21.5 5.5
5	15.6 3.2	15.9 3.3	16.4 3.6	23.3 4.8	27.0 5.5
6	18.8 3.2	19.2 3.2	20.0 3.7	28.1 4.9	32.5 5.5
7	22.0 3.2	22.4 3.2	23.7 3.7	33.0 5.0	38.0 5.5
8	25.2 3.2	25.6 3.3	27.4 3.7	38.0 5.0	43.5 5.5
9	28.4 3.3	28.9 3.4	31.1 3.8	43.0 5.0	49.0 6.0
10	31.7 3.3	32.3 3.4	34.9 3.8	48.0 5.0	55.0 5.5
11	35.0 3.3	35.7 3.3	38.7 3.7	53.0 5.0	60.5 5.5
12	38.3 3.3	39.0 3.4	42.4 3.8	58.0 5.0	66.0 6.0
13	41.6 3.3	42.4 3.4	46.2 3.8	63.0 5.0	72.0 6.0
14	44.9 3.3	45.8 3.5	50.0 3.7	68.0 5.0	78.0 5.5
15	48.2 3.4	49.3 3.5	53.7 3.8	73.0 5.0	83.5 5.5
16	51.6 3.5	52.8 3.5	57.5 3.7	78.0 5.0	89.0 6.0
17	55.1 3.6	56.3 3.5	61.2 3.8	83.0 5.0	95.0 6.0
18	58.7 3.6	59.8 3.5	65.0 3.7	88.0 5.0	101.0 6.0
19	62.3 3.6	63.3 3.6	68.7 3.7	93.0 5.0	107.0 5.5
20	65.9 3.7	66.9 3.8	72.4 3.8	98.0 5.0	112.5 6.0
21	69.6 3.7	70.7 3.8	76.2 3.9	103.0 5.0	118.5 6.0
22	73.3 3.8	74.5 4.0	80.1 3.9	108.0 5.0	124.5 6.0
23	77.1 3.8	78.5 4.1	84.0 3.8	113.0 5.0	130.5 6.0
24	80.9 3.8	82.6 4.0	87.8 3.9	118.0 5.0	136.5 6.0
25	84.7	86.6	91.7	123.0	142.5

b)<sup>1</sup> + 1 ml nKJ + 10 ml 6nHCl (25 ml 37% HCl + 25 ml H<sub>2</sub>O) + + 20 ml 2% KCNS (enne valmis panna ja esiti HCl, siis peale kiiret segamist ka KCNS ühe valanguga juurde kallata, et ära hoida kupro hapendumist) + t. t. (Pruun → hall + tärklis: → sini- ne → kollane 2 min.)

Pimekatse tehakse dest. veega täpsalt samuti, samade ruumaladega, keetmisega jne. Vahe kulunud 0.1nNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> milliliitrite vahel pimekatsel ja päriskatsel näitab Schoorl'i tabeli järgi võetise suhkruhulka milligrammides. Schoorl'i tabeli andmeist kõikide algul mainitud suhkru liikide kohta toome siinkohal vaid andmed sahharoosi (muidugi inverditud kujul), glükoosi, fruktoosi, laktoosi ja maltoosi kohta. Teiste kohta vt. orig. või Kolthoff, Massanalyse II, 470 (1931). Olgu tähendatud, et ligikaudselt paari- protsendilise vea võimalusega võib kasustada sahharoosi andmeid arabinoosi tiitrimisel, fruktoosi omi — galaktoosi, mannoosi, ksü- loosi, ramnoosi ja invertsuhkru määramisel.

---

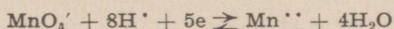
<sup>1</sup> Bruhns, Zentralbl. f. Zuckerind. 1919, 621; Kolthoff, Massanalyse II, 471 (1931).

## C. Kaaliumpermanganatmeetodid.

(Permanganomeetria.)

### 1. Üldist.

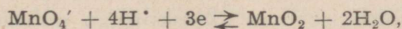
Hapus lahuses hapendab  $\text{KMnO}_4$  võrrandi järgi:



Permanganadi hapenduspotentsiaal (vt. lk. 187) väljenduks seega järgmiselt:

$$E = E_0 + \frac{0.058}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4'] \cdot [\text{H}']^8}{[\text{Mn}'']}$$

Siit on näha suur vesinik-ioonide mõju permanganadi hapendusvõimele. Kuna aga permanganatreaktsiooni mehhanism on tegelikult väga keeruline<sup>1</sup>, siis ei väljenda see vormel kõiki tingimusi, millest võib oleneda reaktsiooni käik. Näit. keskses ja leelises lahuses läheb reaktsioon koguni teisiti:



kusjuures viimase reaktsiooni normaalpotentsiaal on suurem kui esimesel reaktsioonil (+1.59 V ja +1.52 V).

### 2. Tiitrimise lõpp-punkt.

Kuna permanganat-ioon omab intensiivse punakaslilla värvuse, tema taandusprodukt hapus keskkonnas aga on peagu värvitu, siis saab temaga tiitrida ilma mingi muu indikaatorita. Lisandades permanganati taandajale hapus lahuses, ei kao punakaslilla enne, kui taandajaga ekvivalentne hulk permanganati ära tarvitatud; järgmine liigne tilk värvib lahuse otsekohe roosakaks. Neutraalses ja leelises lahuses on lõpp-punkti äratundmine raskem. Seal tekib pruun

<sup>1</sup> Vt. Holluta uurimused Z. phys. Ch. 101, 102, 106, 107, 113, 115, 150 (1922—1930).

MnO<sub>2</sub>, mispärast lahuse värvust võib näha alles peale MnO<sub>2</sub> sadestumist. See venitab tiitrimise pikale.

Mõne ainega reageerib KMnO<sub>4</sub> aeglaselt. Siis on kasulik lisandada permanganati liiaga, natuke aega seista lasta ja liig mõne taandajalahusega tagasi tiitrida, või, kuna roosa kadumist on raskem tähele panna kui tekkimist, lisandada taandajat teatava liiaga ja lõpetada tiitrimine permanganadiga.

### 3. Mõõtlahused.

1. 0.1n-kaaliumpermanganadilahus.

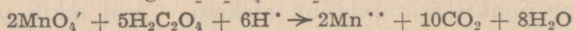
1 l = 3.161 g KMnO<sub>4</sub>. (Arvestatud tarvitamiseks hapus lahuses; reaktsiooniks leelises keskkonnas on see lahus 0.06n.)

Kuigi KMnO<sub>4</sub> leidub õige puhtalt müügil, siis ometigi ei valmistata seda lahust tavaliselt täpsalt kaalutud hulga põhjal. Destillitud vesi sisaldab nimelt jälgedes taandavaid aineid, mis varsti lahuse tiitrit märgatavalt vähendavad. Sellepärast kaalutakse permanganati veidi rohkem (3.2 g), lahustatakse ühes liitris, aetakse keema ja hoitakse 1 tund keeval vesivannil, et kiiresti hapendada kõik vees olnud taandavad ained (sama tagajärg saavutatakse harilikul temperatuuril nädalase seismisega); filtritakse siis läbi klaas- või portselanfiltertiigli (või asbesti, mitte aga paberit tarvitada!) tekkinud sade, mis katalüütiliselt soodustab KMnO<sub>4</sub>-lahuse lagunemist. Hoidmisel hea klaaskorgiga puhtas pudelis (vt. puhastussegu lk. 128), varjul tolmu, taandavate aurude ja valguse eest, püsib lahus kaunis hästi.

Bürett permanganadi tarvis võib olla ka kummitoru ja klaaspärli või näpitsaga, sest 0.1n-permanganat kuigi märgatavalt kummiga ei reageeri. Pikemat aega büretis seisnud permanganati pole soovitatav tarvitada. Kui büreti seintele on sadestunud MnO<sub>2</sub>, siis tuleb see sealt kõrvaldada soolhappega. Eriti hõlpsasti toimub lahustumine, kui happele on lisandatud mõnd taandajat (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, KJ).

2. 0.1n-oblikhape.

1 l = 6.302 g H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O vastavalt reaktsioonile:



Võib müüdavast analüütilisest preparaadist otsekohe valmistada täpsa lahuse, kaaludes 6.302 g kristalset hapet ja

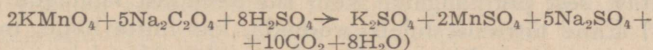
lahustades liitrilises mõõtkolvis destillitud vees. Kui aga kindel ei olda antud happe teoreetilises koosseisus, siis tuleb teda niikaua ümber kristallida, kuni vastavad kvalitatiivsed katsed mingisuguseid kõrvalaineid, nagu  $\text{Cl}'$ ,  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{NH}_4^*$ ,  $\text{NO}_3'$ , enam ei näita, ja kuivatada esiti täitsa kuivaks imemise-ga klaas- või portselanfiltril, hiljem hoidmisega eksikaatoris niiske kristalse kloorkaltsiumi peal konstantse kaaluni.

Hoidmisel pruunis tiheda korgiga pudelis on  $0.1\text{nH}_2\text{C}_2\text{O}_4$  hästi püsiv; isegi aastaid, kui mikroorganismide tekkimist takistada väikese noaotsatäie  $\text{HgJ}_2$  lisandamisega<sup>1</sup>.

#### 4. Permanganadilahuse tiitri määramine.

Põhiainetena permanganadilahuse tiitri määramiseks võib tarvitada tervet rida aineid, nagu  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}$  (elektrolüütset),  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_4\text{Feoc}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KJO}_3$ , Mohri soola [ $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ],  $\text{Ag}$  jt. Kõige levinum, sest et kõige hõlpsam ja kindlam, on neist naatriumoksaladi tarvitamine.

Naatriumoksalati ( $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 67.00 \text{ g}$ :



leidub müügil Sørensen'i järgi valmistatuna väga puhtalt. Sisaldades tavalisest vaid paar sajandikku protsenti niiskust, kõlbab ta otsekohe tarvitamiseks. Kui tahetakse aga eriti täppis olla, siis kuivatatakse ta enne  $240^\circ$  juures püsivkaaluni.

Parajad kaalutised (0.2—0.3 g) lahustatakse ~5 ml vees, hapustatakse 10 ml 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ga (10 ml 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 60 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ), soojendatakse ~80°-ni ja tiitritakse permanganadiga. Algul lastakse aeglaselt ja oodatakse, kuni esimeste tilkade mõjul punaseks värvunud lahus valastub. Hiljem võib kogu aja liigutades lasta kiiremini (10—15 ml minutis), lõpuks aga jälle tilkhaaval, kuni tiitrimiseseu roosakas värvus enam ei kao.

Samal viisil tuleb tiitrida vastastikku ka 0.1n-oblikhapet ja permanganati. Võrrelda resultate tiitrimisel kord ühes, kord teises järjekorras.

<sup>1</sup> D. Raquet, Chem. Zentralblatt, 1932, I, 1270.

Edasi võib kontrollida käesolevaid töölahuseid kesendusmeetodite omadega üle oblikhappe ning tiosulfatiga üle kaaliumjodiidi (vt. lk. 200).

**Märkusi.** 1) Lk. 216—7 antud reaktsioon oblikhappe ja permanganadi vahel on tegelikult väga keeruline<sup>1</sup>. Kui lisandada mineraalhapule oksaladilahusele permanganati, siis esimesed tilgad valastuvad vaid teatava aja järel (inkubatsiooniperiood), mis harilikul temperatuuril võib kesta õige kaua. Kui on aga tekkinud juba veidi  $Mn^{**}$ , siis toimub reaktsioon tulises lahuses peagu silmapilkselt (induktsiooniperiood). Mangano-ioon on siin nähtavasti katalüsaatoriks, mis selgub ka sellest, et kui lahusele lisandada enne tiitrimist veidi manganosoola, siis jääb inkubatsiooniperiood ära. Lõpul läheb reaktsioon jälle aeglasemalt (lõpp-periood).

2) Kui lahus sisaldab liiga vähe hapet, või kui liiga kiiresti permanganati lisandada, siis värvub lahus pruuniks ja võib tekkida isegi sade. Säärasel juhul tuleb hapet juurde lisada ja oodata, kuni lahus muutub selgeks. Ei sünni seda, siis on parem tiitrimist uue võetisega korrata. Liiga palju väävelhapet (mitmekordne hulk ettekirjutatust) pole ka soovitatav, sest permanganat võib siis iseendast laguneda.

3) Enne tiitrimist tuleb proovida, kas mitte hape, mida tarvitatakse, ei sisalda taandavaid aineid. 25 ml hapet varustada 1 tilga  $0.1nKMnO_4$  ja jätta seisma veerand tunniks, mille jooksul lahus ei tohi veel valastuda.

## 5. Mõningaid rakendusi.

### 1. Raud.

$Fe^{*2}$ . Ferrotiitrimine oli ajalooliselt esimene, kus tarvitati permanganati mõõtanalüüsis. Raua määramine on ka praegu tähtsamaid permanganadi rakendusi. Praktikas väljendatakse seepärast permanganadi tiiter sagedasti rauas. 1 ml  $0.1nKMnO_4 = 0.005584$  g Fe, vastavalt reaktsioonile:



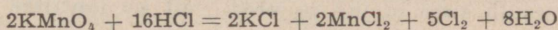
Väävelhappus lahuses toimub reaktsioon raua ja permanganadi vahel ilma raskusteta. Öhu hapnik ei sega harilikul temperatuuril ega ka mitte tulisel, kui kiiresti tiitrida. Aeg-

<sup>1</sup> Vt. A. Skrabal, Z. anorg. allg. Ch. 42, 1 (1904).

<sup>2</sup> Margueritte, Ann. Chim. Physique 18, 244 (1846).

lasel tiitrimisel soojalt on aga õhu mõju mõne kümnendiku protsendi piirides juba märgatav.

Soolhapus keskkonnas ilmutab end segavalt kõrvalreaktsioon kloor-iooni ja permanganadi vahel:



mille tagajärjel permanganati kulub rohkem, kui vastab rauale. Seda kõrvalreaktsiooni saab aga pidurdada manganosoola juuresolekuga. Zimmermann'i<sup>1</sup> ja Reinhardt'i<sup>2</sup> järgi tarvitatakse igal tiitrimisel soolhapus keskkonnas lisandina 6—10 ml järgmist segu: 67 g krist. mangan-sulfatit ( $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) lahustatakse 500 ml vees, lisandatakse 333 ml fosforhapet (erik. 1.3) ja 130 ml 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ning lahjendatakse veega kuni liitrini. Tiitrida tuleb aeglaselt, eriti lõpul. Fosforhape on selleks, et kaostada ferrikloriidi kollast värvust, mis segab lõpppunkti äratundmist<sup>3</sup>.

$\text{Fe}^{++}$ . Määramiseks permanganadiga tuleb ferri enne taandada ferroks. Seda võib teha mitmesuguste taandajatega, nagu  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , Zn, Cd,  $\text{SnCl}_2$  jt. Uuemal ajal on eriti otstarbekohasteks osutunud jaapani uurijate poolt soovitatud vedelad amalgaamid<sup>4</sup>; peale raua lasevad end taandada amalgaamidega ning tiitrida permanganadiga ka veel  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  jt. Vastavates tingimustes on võimalik määrata neid ka üksteise kõrval.

### Taandamine tsinkamalgaamiga.

Amalgaami valmistamine. ~3 g puhast Zn soojendatakse vesivannil ~100 g elavhõbedaga ja paari ml lahj. väävelhappega. Tekkinud amalgaam pestakse veega ja väikese lahutuslehtri abil eraldatakse vedel osa tahkest. Tahke osa hoitakse alal ja lisatakse vedelale juurde, kui selle tsingisisaldus tarvitamisel on vähenenud.

Taandamist ja tiitrimist on kõige mõnusam toimetada 150- — 200-ml lahutuslehtris, mille toru on ~3 cm kraanist

<sup>1</sup> Zimmermann, Lieb. Ann. 213, 305 (1882).

<sup>2</sup> Reinhardt, Chem.-Ztg. 13, 323 (1889).

<sup>3</sup> Rauatiitrimisreaktsiooni mehhanismi üle vt. lähemalt Manchot, Lieb. Ann. 325, 93, 105 (1902); A. Skrabal, Z. anorg. allg. Ch. 42, 79 (1904), ja samalt autorilt „Die induzierten Reaktionen“ (Samml. chem. u. techn. Vorträge) 1908.

<sup>4</sup> Zn, Cd, Pb, Bi; vt. Someya, Z. anorg. allg. Ch. 138, 291 (1924); 148, 58 (1925); 152, 368 (1925).

allpool ära lõigatud ja selle asemele kummitoru abil kinnitatud katseklaasike (valmist. ~1 cm ø klaastorust), millesse mahub ~100 g amalgaami. Avatud kraaniga täidetakse katseklaas ja kummitoru läbikeedetud veega, nii et sinna ühtki õhumulli sisse ei jää ja veidi vett ka lehtrisse ulatub. Kummitoru pitsitatakse näpitsaga kokku, kraan suletakse, tiitritav hapu lahus ning amalgaam viiakse lahutuslehtrisse, pannakse klaaskork peale ja raputatakse, kuni ferrivärvus täiesti on kadunud ja väike lahuse tilgake ei anna rodaniidiga punast värvust. Avatakse siis kraan ja näpits, lastakse amalgaam katseklaasikesse, kuna seal olnud vesi üles tõuseb ning ei lase tiitritaval lahusel torusse tungida. Kummitoru suletakse näpitsaga ja tiitritakse otsekohe samas lahutuslehtris. Amalgaam on tarvitata võrdvalt, sest iseendast reageerib ta hapetega vaid õige aeglaselt.

### Taandamine stannokloriidiga.

Ferri taandatakse võimalikult väikese stannoliiaga, viimane kõrvaldatakse merkuurikloriidiga ja ferro tiitritakse Zimmermann-Reinhardt'i lahuse lisandamise järel permanganadiga.

#### Reaktsioonid:

- 1)  $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$ .
- 2)  $\text{SnCl}_2 + 2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ .

Kuna siin on tiitrimine õige kiiresti läbiviidav, siis leiab see meetod praktiliselt laialt tarvitamist.

Näide. Rauda määramine hematiidis ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Lahused: a) Stannokloriidilahus Reinhardt'i järgi: 120 g teralist Fe-vaba tina lahustatakse 500 ml 25% soolhappes, lahjendatakse kuni liitrini ja filtritakse kiiresti läbi klaasfiltertiigli (G 2 või 3) 4-liitrilisse pudelisse, milles leidub juba 1 l sama soolhapet ühes 2 l veega.

b) Soolhape: 50 ml 37% HCl + 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$ .

c)  $\text{HgCl}_2$ : küllastatud vesilahus.

d) Zimmermann-Reinhardt'i lahus: vt. lk. 219.

Hästi peenekshõrutatud mineraalist kaalutakse 0.2—0.3 g ~100 ml keeduklaasi või kolbi, lisandatakse 5 ml a, 15 ml b, kaetakse uuriklaasi või lehtiga ja keedetakse nõrgalt, kuni raud kõik on lahustunud ja jääk saab valge (~10 min.). Saadud tulisele kollakale lahusele lastakse nüüd büretist ettevaatlikult tilgakaupa stannolahust juurde, kuni kollane värvus parajasti kaob, seejärel veel liialt 2 tilka. Lisandatakse siis 100 ml läbikeedetud külma vett ja 1—2 min. järel ühe valanguga 10 ml c-lahust. (Peab tekkima vaid nõrk siidine valge  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -sade. On sade suur või hall, siis oli

stanno-liig suur ja katse on nurjunud; vt. märkus 2.) 2 min. seismise järel lahjendatakse ~500 ml-ni, lisandatakse 10 ml d-lahust ja tiitritakse aeglaselt permanganadiga, kuni roosa mõneks sekundiks jääb püsima.

Märkusi: 1) Stannolahuse juuresolekul toimub mineraali lahustumine tunduvalt kiiremini kui muidu.

2) Kuna  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ka permanganadiga reageerib, siis ei tohi teda palju juures olla ja ta peab võimalikult kristalne tekkima.

3) Peale  $\text{HgCl}_2$  lisandamist tuleb oodata sellepärast, et tema reaktsioon stannoga ei toimu mitte silmapilkselt.

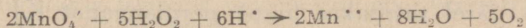
## 2. Kaltsium.

Kaltsium sadestatakse oksaladina ja määratakse kas seotud oblikhape sademest või jälle teatud hulga oksaladi tarvitamisel liigne oksalat lahusest. F. L. Hahn'i ja G. Weiler'i järgi<sup>1</sup> annab viimane viis paremaid tagajärgi.

200-ml keeduklaasis aetakse keema ~50 ml vett ühes 1—2 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ja sama hulga  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -ga. Keeva lahusesse lastakse ühest büretist tilkuda määratava kaltsiumi (~0.1n-) lahus ja teisest büretist sama kiirelt 0.1n-oblikhapet. 25—30 ml Ca-lahuse peale võetakse 30—40 ml oblikhapet ja kesendatakse pärast sadestamist vaba hape ammoniaagiga. Lastakse jahtuda, viiakse üle 200—250-ml mõõtkolbi, täidetakse kriipsuni, segatakse korralikult ja filtritakse kuiva filtri läbi kuiva nõusse. 100 ml filtraati hapustatakse 10 ml 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ga, soojendatakse ~80°-ni ja tiitritakse oblikhappe liig 0.1n $\text{KMnO}_4$ -ga.

Analoogselt, kuigi mitte nii täpsalt, saab määrata ka teisi metalle, mis annavad oblikhappega lahustumatu sademe (Sr, Ni, Co, Cd, Zn, Cu, Ce, La, Di, Hg, Bi, Pb, Ag)<sup>2</sup>.

## 3. Vesinikülihapiend.



Tiitrimist võib toimetada harilikul temperatuuril ükskõik kas väävelhapi või soolhapi keskkonnas. Esimesed  $\text{KMnO}_4$ -tilgad valastuvad aeglaselt, hiljem läheb reaktsioon aga lodusasti.

Mõnikord sisaldab vesinikülihapiend püsivuse tõstmiseks lisandatud orgaanilisi aineid, nagu kusihapet, atsetaniliidi jt. Säärasel korral ei ole käesolev meetod kasustatav ja tuleb tiitrida jodomeetriliselt (vt. lk. 210).

Samuti kui  $\text{H}_2\text{O}_2$  saab määrata permanganadiga ka leelis- ja leelismuldmetallide peroksüüde, perborateid ning per-

<sup>1</sup> F. L. Hahn ja G. Weiler, Z. anal. Ch. 70, 1 (1927).

<sup>2</sup> Luckow, Z. anal. Ch. 26, 9 (1887).

karbonate. Iseendast lagunemise vältimiseks tuleb kaalutis lahustada jääkülmas vees ja ka hapustamiseks tarvitavad lahjendatud hape olgu jahutatud.

#### 4. Nitrit.



Nitriti tiitrimisel permanganadiga hapus keskkonnas toimub reaktsioon aeglaselt ja nitriti lagunemise tõttu tekivad kergesti vead. Kadude ärahoidmiseks on õigem lasta nitrit ettepanud liigsesse permanganadilahusesse ja tiitrida oblikhappega tagasi. Kõige otstarbekohasemalt talitatakse nitriti määramisel F. Arbo Höeg'i järgi<sup>1</sup>.

Tiitrimisnõuks on 400- — 500-ml ümmarkolb kummikorgiga, millest läbi pandud peagu põhjani ulatuv lahutuslehtri toru ja, teiseks, korgist parajasti läbi ulatuv kraaniga varustatud klaastoru.

Kolbi kallatakse 150 ml 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 50 ml 0.1n $\text{KMnO}_4$ , pannakse kork peale ning pumbatakse õhk välja ( $\rightarrow \sim 100$  mm Hg). Läbi lahutuslehtri lastakse 25 ml  $\sim 0.1$ m-nitritilahust sisse ja loputatakse 2—3 korda vähese dest. veega järele.

Lastakse, aeg-ajalt tublisti loksutades, 5 min. seista ja soojendatakse siis  $\sim 40^\circ$ -ni; avatakse kraan, võetakse kork ära ja tiitritakse liigne permanganat oblikhappega.

Kolthoff'i järgi<sup>2</sup> töötatakse joodkolvis ilma hõrendamiseta. 25 ml 0.1n $\text{KMnO}_4$  + 10 ml  $\sim 0.05$ m $\text{NO}_2'$  +  $\sim 5$  ml 4n $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kolb suletakse, loksutatakse eriti algul tublisti ja 15 min. järel tiitritakse liigne permanganat KJ lisandamise järel jodomeetriliselt.

### 6. Mõningaid muid määramisi (lühidalt).

#### 1. Metallid.

Fe (metall.) raudoksidide kõrval (näit. *Ferrum reductum*'is)<sup>3</sup>.



100-ml mõõtkolvis tõrjutakse õhk  $\text{CO}_2$ -ga välja + 0.5 g võimalikult peent ainepulbrit + 3 g  $\text{HgCl}_2$  + 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + Contat-

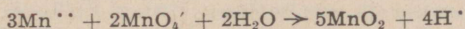
<sup>1</sup> F. Arbo Höeg, Z. anal. Ch. 71, 102 (1927).

<sup>2</sup> I. M. Kolthoff, Massanalyse II, 315 (1931).

<sup>3</sup> Wilner, Svensk Farm. Tidskr. 1880, 225; Merck, Z. anal. Ch. 41, 710 (1902).

Göckeli pealis peale + sooj. + keetm. (1') + jahtum. + õhuvaba  $H_2O \rightarrow 100$  ml + kork + tubli segamine + settimine + filtr.  $CO_2$ -ga täidetud nõusse; 20–25 ml filtraati + 10 ml  $4nH_2SO_4$  + tiitr.  $0.1nKMnO_4$ -ga.

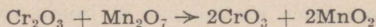
**Mn<sup>++</sup>**.



Ettekirjutus Fischer'i järgi: Lahjendatud võetis (~500 ml) + 1–1.5 g  $ZnO$  + 10–20 g  $ZnSO_4$  (Kolthoffi järgi on küllalt 1 g  $ZnSO_4$ ) + sooj. keemiseni + segades  $0.1nKMnO_4$ , kuni lahus peale sademe settimist näib roosa, + 1 ml jää-äädikat + tiitr. püsiva roosani. (Nagu ikka, teha ka pimekatse ainete puhtuse prooviks.)

Ettekirjutus Reinitzer ja Conrath'i järgi (Mn määramine raudsulamites): Kaalutis Mn sisalduse järgi 0.5–3 g lahustatakse  $4nH_2SO_4$  keetmisel +  $HNO_3$  (1:1) raua ja süsinikühendite hapendamiseks + keetm. N-ühendite kõrvaldamiseks + üleviim. 500-ml mõõtkolbi + ligikaudne kesend.  $KOH$  või  $Na_2CO_3$ -ga +  $H_2O \rightarrow$  kriipsuni + segamine; teatav osa (50–100 ml) lahusest lastakse ümmarkolvis keevasse naatriumsetadilahusesse (~3 g  $Na_2C_2O_3$  + 400 ml  $H_2O$ ) + loksutamine ( $Fe \downarrow$ ) + lüh. sooj. + tiitr.  $0.1nKMnO_4$ -ga ( $t = \sim 90^\circ$ ). Lõpul tugevasti loksutada ja korraks keema ajada. Kui Mn on alla 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, siis on soovitatav igale võetisele 3–5 g  $KF$  lisandada raua sadestamiseks  $K_3FeF_6$ -na + Na-atsetat + keem. + tiitr.  $0.1nKMnO_4$ -ga. (Pimekatse!)

**Cr<sup>+++</sup>**.



Kaalutis +  $H_2O \rightarrow 400$ –500 ml + 2 g Na-atsetati iga 10 ml tarvismineva  $0.1nKMnO_4$  kohta + sooj. keemiseni + tiitr.  $0.1nKMnO_4$ -ga tugevasti loksutades, kuni puhas helekollane  $CrO_4$  värvus muutub kuld kollaseks. (Pimekatse!)

Vähemad ferrihulgad ei sega. Suurte rauahulkade puhul eraldatakse chromi  $BaCO_3$ -ga sadestades.

**Ti<sup>+++</sup>, Sn<sup>++</sup>, Cu<sup>+</sup>**. Lastakse reageerida liigse ferrisulfatilahusega ja tiitritakse tekkinud ferro  $KMnO_4$ -ga. Otsetiitrimisel segab õhk, sest ta hapendab kaasa.

**As<sup>+++</sup>**. Tiitritakse kanges soolhapus keskkonnas tuliselt  $0.1nKMnO_4$ -ga.  $J'$  või  $JO_3'$  jälgede juuresolekul (1 t. 0.003mKJ või  $KJO_3$ ) toimub tiitrimine ka hariliku temperatuuri juures ladusalt<sup>1</sup>.

**Sb<sup>+++</sup>**. Tiitritakse soolhapus (10–20 ml 37<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  $HCl$ : 150 ml) või sool-väävelhapus lahuses (6.7 ruum-<sup>0</sup>/<sub>0</sub> 37<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  $HCl$  + 6.7 ruum-<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

<sup>1</sup> Volhard, Lieb. Ann. 198, 314 (1879); W. M. Fischer, Z. anal. Ch. 48, 751 (1909); Reinitzer, B. u. Conrath, P., Z. anal. Ch. 68, 129 (1926).

<sup>2</sup> B. Reinitzer ja P. Conrath, Z. f. anal. Ch. 68, 81 (1926).

<sup>3</sup> Väga laialdase kirjanduse kohta vt. Kolthoff, Massanalyse II, 317 (1931).

<sup>4</sup> C. Lang, Ch.-Z. 37, 774 (1898); R. Lang, Z. anorg. allg. Ch. 152, 203 (1926).

<sup>5</sup> J. Knop, Z. anal. Ch. 63, 81 (1923).

98<sup>0</sup>/<sub>0</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) permanganadiga. Lõpp-punkt on terav, kuid roosa värvus kaob kiiresti.

**Bi<sup>+++</sup>**<sup>1</sup>. Nõrgalt hapu, kuni 0.25 g Bi sisaldav lahus + 0.1 g Altolmu + seism. ja liigut. 15 min. + jahutades kraani all 40 ml 15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> KOH + keetm., kuni Al täiesti lahustunud; Bi filtritakse, pestakse, lahustatakse 15 ml Fe<sup>+++</sup>-ga (200 g FeCl<sub>3</sub> + 250 ml 37<sup>0</sup>/<sub>0</sub> HCl + H<sub>2</sub>O → 1 l); + Reinhardt-Zimmermann'i segu (vt. lk. 219) + lahjend. + tiitr. 0.1nKMnO<sub>4</sub>-ga.

**MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, HgCl<sub>2</sub>, CrO<sub>3</sub>**. Lastakse reageerida hästipeenestatud kaalutisel 0.1n-oblikhappe (või As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- või ka ferrolahuse) suure liiaga (tavaliselt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- või HCl-hapus keskkonnas vesivanil kuumutades) ja tiitritakse liig KMnO<sub>4</sub>-ga tagasi. Kõrval tehakse täpsalt samades tingimustes pimekatse.

## 2. Metalloidid.

**ClO<sub>3</sub>'**, **BrO<sub>3</sub>'**, **JO<sub>3</sub>'**, **NO<sub>3</sub>'<sup>2</sup>**. Taandatakse liigse 0.1n-oblikhappega vastavates tingimustes ja tiitritakse liig KMnO<sub>4</sub>-ga.

Reaktsioon NO<sub>3</sub>'-ga Mn<sup>''</sup>-soola ja NO<sub>2</sub>' juuresolekul:

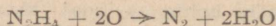


Üksikasjust vt. originaales.

**S''**, **SO<sub>3</sub>''**, **S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>''**, **SeO<sub>3</sub>''**, **NO<sub>3</sub>'<sup>2</sup>**. 25 ml 0.1nKMnO<sub>4</sub> + 5–10 ml 4nNaOH + 10 ml ~0.1n (<sup>1</sup>/<sub>80</sub> m) S'' või vastavalt teisi. S'', SO<sub>3</sub>'', S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'' → SO<sub>4</sub>''; SeO<sub>3</sub>'' → SeO<sub>4</sub>''; TeO<sub>3</sub>'' → TeO<sub>4</sub>''. 5 min. seismise järel tiitrit. liigne KMnO<sub>4</sub> tagasi.

Hapus ja neutraalses keskkonnas ei toimu reaktsioonid korrapäraselt.

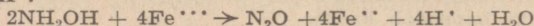
**N<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>4</sup>**.



25 ml ~0.1nN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (<sup>1</sup>/<sub>40</sub> m) + 5–15 ml 4nHCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ei kölba, sest reaktsioon on korrapäratu) + sooj. keemiseni + tiitr. KMnO<sub>4</sub>-ga. Lõpp on terav, kuid värvus mitte püsiv.

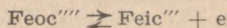
Leelises lahuses võib tiitrida, nagu S'' all, 1/2 t. seismisega.

**NH<sub>2</sub>OH<sup>5</sup>**.



25 ml ~0.1nNH<sub>2</sub>OH ~400 ml erlenmeyeris + 50 ml Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (40 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O : 11) + 15 ml ~12nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 min. tugevat keetmist + jahut. + H<sub>2</sub>O → ~100 ml + tiitr. 0.1nKMnO<sub>4</sub>-ga.

**Feoc<sup>''''</sup><sup>6</sup>**.



<sup>1</sup> H. Kubina ja J. Plichta, Z. anal. Ch. 72, 201 (1927).

<sup>2</sup> Débourdeaux, C. r. 136, 1668 (1903); Bull. Soc. Chim. (3) 31, 3 (1904); W. van Dam, Rec. 25, 291 (1906).

<sup>3</sup> I. M. Kolthoff, Massanalyse II, 310 (1931).

<sup>4</sup> I. M. Kolthoff, J. Amer. Ch. Soc. 46, 2014 (1924).

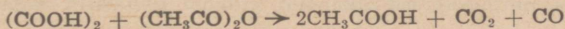
<sup>5</sup> Bray, Simpson ja Mac Kenzie, J. Amer. Chem. Soc. 41, 1363 (1919).

<sup>6</sup> De Haën, Lieb. Ann. 90, 160 (1854); I. M. Kolthoff, Massanalyse II, 300, 334 (1931).

Kaalutis (näit.  $\sim 1$  g  $K_4Feoc \cdot 3H_2O$ ) + 120 ml  $nH_2SO_4$  (või 100 ml  $nHCl$ ) + tiitr.  $KMnO_4$ -ga, kuni kollane värvus muutub veidi ruugjaks (soovitav võrrelda valmistitritud lahusega, millele lisandatud veidi  $Feoc''''$ ). — Kui on vähe hapet, sadestub kergesti välja  $K_2MnFeoc$ , mis reageerib väga aeglaselt  $KMnO_4$ -ga. —  $Cl'$  siin ei sega. — Lahustumatud ferrotsüaniidid lõhutakse  $NaOH$  või  $Na_2CO_3$ -ga, filtritakse ja filtraat titritakse, nagu ülal juhatatud.

### 3. Orgaanilised ained.

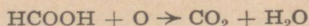
#### Aädikhappeanhüdriid <sup>1</sup>.



$\sim 1$  g veevaba  $(COOH)_2$  laia kaelaga klaaskorgiga kolvis +  $\sim 1$  g anhüdrüidi kaalupipetist + 2 ml püridiini (kuivat.  $BaO$  ja  $CaO$  peal) + 5 min. hoidm. külmas vees (et vältida anhüdrüidi lendumist) + 10 min. sooj. vesivannil  $50^\circ$  juures + lahjend. + tagasitiitr.  $KMnO_4$ -ga.

Veevaba oblikhape tuleb hoida kindlas pudelis, kaaluda ettevaatlikult ja igakord kõrvalkatses määrata ta taandusvõime  $KMnO_4$ -ga.

#### Sipelghape <sup>2</sup>.



Võetis tehakse  $NaOH$  või  $Na_2CO_3$ -ga leeliseks, lisandatakse liiaga  $KMnO_4$ , hapustatakse 1 tunni järel  $H_2SO_4$ -ga ja tiitr. liigne  $KMnO_4$  tagasi.

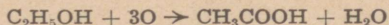
Soojalt võib titrida juba mõne minuti järel.

Aädik-, propioon-, või-, baldrianhape ei reageeri mingil tingimusel  $KMnO_4$ -ga, samuti ka mitte merivaikhape, millist asjaolu võib kasutada nende puhtuse prooviks.

**Viinhape**<sup>3</sup>. 50 ml ( $< 30$  mg viinhapet) 250-ml-sse klaasi + 10 ml 20%  $NaOH$  + 25 ml 0.1n $KMnO_4$  + katta uuriklaasiga + kuumut. võrgul või plaadil  $1/2$  tundi (lisandades aeg-ajalt dest. vett, et ruumala püsiks ligi 100 ml) + jahut.  $\rightarrow \sim 90^\circ$  + 10 ml 30%  $H_2SO_4$  + väikese liiaga 0.1n $(COOH)_2$  + tiitr. 0.1n $KMnO_4$ -ga. Kui titrimisel  $KMnO_4$  roosa värvus ei jää püsima, siis polnud hapendus leelises lahuses kuumutamisel täielik ja tuleb võrgul kauem kuumutada.

1 ml 0.1n $KMnO_4$  = 0.00150 g viinhapet.

**Etüülalkohol**<sup>4</sup>. R. hapus lahuses:



10 ml  $\sim 0.1n$ -alkoholi + 25 ml 0.1n $KMnO_4$  + 10 ml 4n $H_2SO_4$  + + 24 tundi seismist + tagasitiitrimine 0.1n $(COOH)_2$ -ga.

<sup>1</sup> C. K. Rosenbaum ja J. H. Walton, J. Amer. Ch. Soc. 52, 3366 (1930).

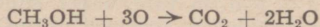
<sup>2</sup> Péan de Saint Gilles, Ann. Chim. Phys. (3), 55, 388 (1859).

<sup>3</sup> P. H. Richert, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 2, 273 (1930).

<sup>4</sup> I. M. Kolthoff, Massanalyse II, 356 (1931).

Analoogselt võib määrata ka propüül- ja isopropüülalkoholi, mis hapenduvad hapus lahuses vastavaiks happeiks.

Metüülalkohol<sup>1</sup>. R. leelises lahuses:



10 ml 0.1n-alkoholi + 25 ml 0.1nKMnO<sub>4</sub> + 10 ml 4nNaOH + 24 t. seismist kinniselt + 25 ml 4nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + mõni tund seismist + tagasitiitrimine 0.1n(COOH)<sub>2</sub>-ga. (Kõrval ikka pimekatse!)

Samal viisil lasevad endid määrata paljud org. ained, nagu viin-, sidrun-, glükool-, piim-, õun- ja salitsüülhape, kaneel-, galleen- ja parkhape, mitmeväärased alkoholid, glükool, glütseriin, manniit jt.

---

<sup>1</sup> I. M. Kolthoff, Massanalyse II, 356 (1931).

# Füsioloogilise keemia praktikum

**Maks Tütso**

dr. med.

Õppeülesandetäitja füsioloogia ja füsioloogilise keemia alal  
Tartu Ülikoolis

# Süsihüdratid.

## Monosahhariidid.

(Heksoosid.)

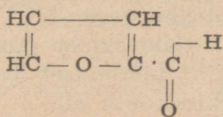
### Glükoos.

Leidub veres 0.1<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-ses kontsentratsioonis. Juhul, kui glükoosikontsentratsioon veres ületab 0.16—0.18<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, elimineeritakse osa suhkrut neerude kaudu (glükosuria). Liiga suure suhkru-absorptsiooni tagajärjel seedetraktist või psüühiliste erutuste puhul on selline seisund mööduv. Glükosuria on pidev diabetes mellitus'e (suhkruhaiguse) juures, kus glükoosikontsentratsioon uriinis (kuses) tõuseb 10<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-ni, kuid tavalisest kõigub 3—5<sup>o</sup>/<sub>o</sub> vahel. Ühtlasi on suur uriini erikaal ning 24 tunni vältel eritatud uriini hulk. Uriini glükoosihulga kvantitatiivne määramine võimaldab haigusejuhu raskuse ning viimase käigu kindlakstegemise. Allpoolkirjeldatud testidest on uriini-analüüsiks kõige kohasemad Benedict'i sellekohased kvalitatiivsed ja kvantitatiivsed testid.

Allpoolkirjeldatud testid on üldised süsihüdratite reaktsioonid ja ei ole sugugi glükoosile spetsiifilised. Glükoosile spetsiifiline test on fenüülhüdrasiini-reaktsioon positiivse resortsinool HCl-reaktsiooni puudumisel.

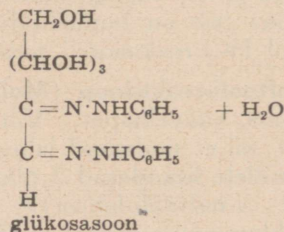
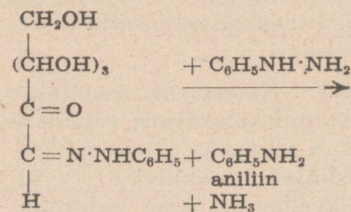
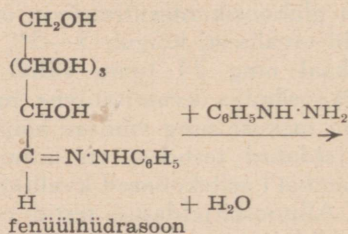
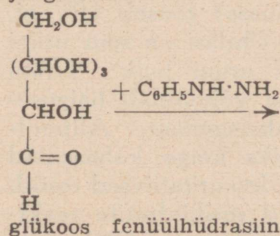
**1.  $\alpha$ -naftooli-reaktsioon (Molisch).** Katseklaasi asetatakse 5 ml konts. väävelhapet. Viltu hoitud katseklaasi valatakse aeglaselt, nii et mõlemad lahused ei seguneks, 5 ml suhkru- lahust, millele lisandatud 2 tilka Molisch'i reaktiivi (15<sup>o</sup>/<sub>o</sub> alkoholset  $\alpha$ -naftooli-lahust). Väävelhappe ning suhkru- lahuse kokkupuutumiskohal tekib punakasvioletne ring.

Reaktsioon põhineb furfurali tekkimisel



happe toimel. Ka kõik teised süsihüdratid annavad kirjeldatud reaktsiooni.

**2. Fenüülhüdrasiini-test.** a) Katseklaasi põhja pannakse natuke fenüülhüdrasiinisegu (2 kaaluosa fenüülhüdrasiin-HCl ja 3 osa naatriumatsetati) ja siis valatakse katseklaasi 5 ml suhkrulahust. Katseklaasi sisaldist segatakse loksutamise teel; seejärel asetatakse viimane 30—45 minutiks keevasse vesivanni. Katseklaasi aeglasel jahtumisel (mitte veekraani all) ilmuvad viimases osasoonikristallid. Neid vaadeldakse mikroskoobi all. Juhul, kui lahus liialt kontsentreerub keetmisel, muutub ta punakaks ning ühtlasi jääb ära osasoonikristallide tekkimine. Sellisel juhul on tarvis katseklaasi sisaldist veega lahjendada. Üksikute suhkrute osasoonid omavad erinevat kristallide kuju ning ka erinevat sulamistäppi. Kuid on tähtis meeles pidada, et kaks füsioloogiliselt tähtsamat monoosi, nimelt glükoos ja fruktoos, annavad identse osasooni. Osasoonireaktsioon on spetsiifiline test süsihüdratite jaoks. Kirjeldatud reaktsioon toimub järgmiselt:



b) 10 ml suhkrulahusele lisandatakse 5 ml fenüülhüdrasiini-lahust (5% fenüülhüdrasiin-HCl, 20% naatriumatsetati ja 10% äädikhapet). Katseklaas pannakse 30—45 minutiks keeva vesivanni. Jahtumisel tekkivaid osasoonikristalle vaadeldakse mikroskoobi all.

**3. Aluste toime (Moore'i test).** 2—3 ml suhkrulahusele katseklaasis lisandatakse võrdne hulk konts. KOH- või NaOH-lahust ning keedetakse. Katseklaasi sisaldis muutub pruuniks ja lõhnab karamelli järgi. Suhkur lammutub ning kondenseerub osaliselt aluse toimel. Pruun värvus põhineb kondensatsiooniproductide tekkimisel.

**4. Taandamisreaktsioonid.** Suhkrute aldehüüdi- ning ketorühma sisalduse tagajärjel on viimased suutelised taandama metallsoolasid (Cu, Bi, Hg) aluselises keskkonnas ja ühtlasi ka ammoniakaalseid hõbedasoolade lahuseid metallilise hõbeda sadestamise teel. Mainitud omadustel põhineb suurem osa kõige levinumaid suhkruteste. Kuid on tähtis meeles pidada, et suhkrute taandamise reaktsioonid kujutavad enesest üldisi aldehüüdi ning osalt ketoonide ( $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  rühma) reaktsioone.

### Cu-soolade taandamine.

KOH või NaOH lisandamisel vasksulfati-lahusele tekib viimases valkjas-sinakas vaskhüdrosüüdi —  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  — sade. Kui sellist segu kuumutada, muutub vaskhüdrosüüd mustaks vaskoksüüdiks. Juhul aga, kui katseklaasis leidub mingisugust taandavat ainet (näiteks glükoosi), tekib vaskhüdrosüüdist punane või kollakas vasesoksüüd.

**a) Trommer'i test.** 5 ml suhkrulahusele lisandatakse 2—3 ml 10% KOH- või NaOH-lahust ning segatakse. Siis lisandatakse tilgakaupa tugevasti lahjendatud vasksulfati-lahust, kuni katseklaasi sisaldis muutub tekkinud vaskhüdrosüüdisademe tagajärjel sogaseks. Keetmisel muutub vaskhüdrosüüd kollakaks või pruunikaspunaseks vasesoksüüdiks.

**b) Benedict'i test<sup>1</sup>.** Benedict'i reaktiiv on tundlikum suhkrutele kui Fehling'i oma (vt. lk. 253), kuid seejuures ei taandu Benedict'i reaktiiv (vastandina Fehling'i omale) kreatiniini ja kusihape toimel. Viimane asjaolu teeb kir-

#### <sup>1</sup> Benedict'i reaktiiv:

vasksulfatit	17.3 g
naatriumtsitratit	173.0 g
naatriumkarbonati	100.0 g

Naatriumkarbonat ning tsitrat lahustatakse, soojendades umbes 800 ml dest. vees (tarbe korral filtritakse). Vasksulfat lahustatakse umbes 100 ml kuumas vees. Vasksulfati-lahust valatakse aeglaselt ning pideva segamisega naatriumtsitrat- ning karbonadilahusesse.

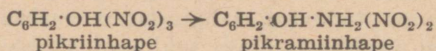
jeldatud reaktsiooni kõige otstarbekohasemaks kuse-analüüsi jaoks.

5 ml Benedict'i lahusele katseklaasis lisandatakse 8 tilka (mitte rohkem) suhkrulahust või uriini. Siis keedetakse 2 minuti vältel katseklaasi sisaldist. Lahuse jahtumisel (mitte kiirendada külma veega!) tekib viimases kolloidaalne sade, mis sõltudes suhkrukontsentratsioonist omab punast, kollast või rohelist värvust. Mõõduandev ei ole siin aga sademe värvus, vaid selle hulk. Isegi 0.1% suhkrulahused annavad juba äärmiselt mahukat sadet. Suhkru puudumisel jääb katseklaasi sisaldis täiesti selgeks.

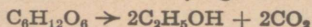
c) **Bi redutseerimise test (Nylander).** 5 ml suhkrulahusele katseklaasis lisandatakse umbes 0.5 ml Nylander'i reaktiivi ning asetatakse siis katseklaas 5 minutiks keeva vesivanni. Lahus läheb tumedaks ning katseklaasi jahtumisel muutub viimase sisaldis mustaks.

Juhul, kui katsealune vedelik (näiteks uriin), sisaldab valke, osutub tarvilikuks neid kõrvaldada lahuse keetmise ning filtrimise teel, sest ka viimased annavad musta värvuse keetmisel Nylander'i reaktiiviga. Glükoos annab 0.08%-sest kontsentratsioonist alates positiivse Nylander'i testi<sup>1</sup>.

d) **Pikriinhappe-test.** 5 ml suhkrulahusele lisandatakse 2—3 ml küllastatud pikriinhapet ja umbes 1 ml 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-lahust. Soojendamisel muutub katseklaasi sisaldis pikramiinhappe tekkimise tagajärjel punakaspruuniks.



5. **Alkoholne fermentatsioon.** Umbes 10 ml 1% suhkrulahusele katseklaasis lisandatakse väike pärmitükike. Loksutatakse, kuni katseklaasi sisaldis muutub ühtlaselt soga-seks. Sellise lahusega täidetakse sahharomeeter ning jäetakse viimane järgmiseks korraks. Juhul, kui suhkrulahus fermenteerub, koguneb sahharomeetrisse süsihapu gaas. Glükoosifermentatsioon toimub järgmise valemi kohaselt:



Nüüd filtritakse osa lahusest. Umbes 5 ml filtraadile lisandatakse mõni tilk Lugol'i lahust (J lahustatud KJ-lahu-

<sup>1</sup> Nylander'i reaktiiv. 2 g aluselise vismutnitratit ning 4 g K-Na-tartratit lahustatakse 100 ml 10% KOH-lahuses. Segu filtritakse viimase jahtumisel.

ses) kuni nõrga kollase värvuse tekkimiseni ning soojendatakse nõrgalt. Varsti lõhnab lahus jodoformi ( $\text{CHJ}_3$ ) järgi. Viimase kristalle vaadeldakse mikroskoobiga.

## 6. Glükoosi kvantitatiivne määramine Benedict'i lahusega.

Portselankaussi asetatakse pipeti abil täpsalt 25 ml Benedict'i<sup>1</sup> kvantitatiivset lahust ning 5 kuni 10 g naatriumkarbonati. Kuumatatakse tulel keemiseni. Siis lisandatakse büretist kiirelt suhkrulahust valge sademe tekkimiseni, seejärel aeglaselt ning ettevaatlikult sinise värvuse täieliku kadumiseni. Keemise intensiivsust ning suhkrulahuse juurdelisamist reguleeritakse selliselt, et kogu lahuse hulk jääb keemise vältel enamvähem muutmatuks. Suhkrulahus või uriin peaks omama sellist suhkrukontsentratsiooni, et 25 ml Benedict'i lahuse reduktsiooniks kuluks vähemalt 10 ml suhkrulahust või uriini. On suhkrulahuse kontsentratsioon liiga suur, siis tuleb seda vastavalt lahjendada.

Arvestus: 25 ml Benedict'i lahusele vastavad 50 mg glükoosi, 52 mg fruktoosi, 67 mg laktoosi ning 74 mg maltoosi. Sellest järgneb, et glükoosilahuse kontsentratsiooni-% võrdub  $0.050 \cdot 100$

$\frac{\quad}{x}$ , kusjuures x tähendab analüüsis äratarvitatud suhkrulahuse ruumala ehk t. s. 5 jagatud äratarvitatud suhkrulahuse ruumalaga võrdub suhkru %-ga.

Senini tarvitusel olnud Fehling'i titratsioon on kvantitatiivseks suhkru määramiseks täiesti kõlbmatu (vt. näit. I. Bang, Lehrbuch der Harnanalyse, lk. 111, 1918).

## Fruktoos.

Fruktoos tekib ühes glükoosiga sahharoosi (pilliroosuhkur) hüdrolüüsi tagajärjel. Seega omab fruktoos teatavat toitelist tähtsust. Fruktoos on suuteline organismis asendada glükoosi. Viimase redutseerivad omadused põhinevad  $-\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ -rühmal.

<sup>1</sup> 500 ml Benedict'i kvantitatiivse suhkrureaktiivi valmistamine: Lahustatakse täpsalt 9 g puhast vasksulfatit 100 ml dest. vees. Siis lahustatakse 50 g anhüüdrilist naatriumkarbonati, 100 g naatriumsitratit ning 50 g naatriumtiotsüanati umbes 250 ml dest. vees. Viimasele lisandatakse aeglaselt ning segades vasksulfati-lahust. Segu viiakse üle 500-ml mõõtkolbi. Lõpuks lisandatakse veel 5 ml 5% kaaliumferrotsüaniidi-lahust ning täidetakse märgini dest. veega.

## I. Korrata Trommer'i, Nylander'i ning Benedict'i testi fruktoosilahusega.

### II. Resortsinool-HCl-reaktsioon (Selivanoff).

5 ml Selivanoff'i<sup>1</sup> reaktiivile katseklaasis lisandatakse mõni tilk fruktoosilahust ja kuumutatakse keemiseni. Positiivne reaktsioon avaldub punase värvuse ning sademe tekimises. Viimane lahustub alkoholis kireva punase värvu-sega.

Glükoos ning fruktoos annavad identset osasooni. Seega seisab Selivanoff'i reaktsiooni tähtsus kahe mainitud suhkruliigi eraldamise võimaluses.

### Disahhariidid.

Disahhariidid jagunevad kahte liiki. Ühed leiduvad sellistena looduses, nimelt sahharoos (pilliroosuhkur) ja laktoos (piimasuhkur), kuna teine liik, maltoos (linnasesuhkur) ning iso-maltoos tekivad ainult polüsahhariidide hüdrolüüsiproduktidena.

Ühinedes veega disahhariidid hüdrolüüsuvad omakord. Tähtsamate disahhariidide hüdrolüüsi produktid on järgmised:

Maltoos	=	glükoos + glükoos.
Laktoos	=	glükoos + galaktoos.
Sahharoos	=	glükoos + fruktoos.

Maltoos ning laktoos redutseerivad metall-oksüüde aluselises keskkonnas, aldehüüdrühma (-CHO) sisalduse tõttu. Vastandina neile ei oma sahharoos redutseerivaid omadusi.

**I. Korratakse Trommer'i, Nylander'i, Benedict'i ja fenüülhüdrasiini-teste maltoosi-, laktoosi- ning sahharoosilahusega.**

**II. Sahharoosi hüdrolüüs.** 10 ml 10% sahharoosilahusele katseklaasis lisandatakse 5—10 tilka 10% HCl-lahust. Keedetakse mõni minut. Katseklaasi jahtumise järel neutraliseeritakse viimase sisaldis 10% KOH- või NaOH-lahusega. Nüüd korratakse Trommer'i ning Benedict'i reaktsioone.

**III. Kõikide tehtud testide põhjal** töötatakse välja üksikute suhkrute eraldamise skeem. Viimase abil tehakse kindlaks mingis tundmatus lahuses leiduvad suhkruliigid.

<sup>1</sup> Selivanoff'i reaktiiv: 0.05 g resortsinooli lahustatakse lahjendatud (1:2) soolhappes.

## Polüsahhariidid ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>x</sub>.

Polüsahhariidid on tavalisesti amorfsed ained, mis ei redutseeri ning ei fermenteeru. Fermentide ning hapete toimel hüdroolüüsuvad polüsahhariidid monosahhariidideks, kusjuures vaheproduktidena esinevad disahhariidid.

### Tärklis.

Süsihüdratid leiduvad taimeriigis peamiselt tärklisena. Seega omab tärklis suurt toitelist tähtsust. Seedetraktis hüdroolüüsib tärklis ensüümide toimel dekstriinide ja maltoosi üle glükoosiks.

**I. Tärkliskliistri valmistamine.** Umbes 2 g tärklisest segatakse katseklaasis 5 ml külma veega. Umbes 200 ml dest. vett soojendatakse keeduklaasis keemiseni. Nüüd valatakse tärklisesuspensioon aeglaselt ning segades keeva vette. Soojendatakse uuesti keemiseni ning lastakse siis lahusel jahtuda.

**II. Tärklise jooditest.** 2—3 ml tärkliskliistrit valatakse katseklaasi. Nüüd lisandatakse üks tilk lahjendatud joodilahust (laual leiduv 1% joodilahus lahjendatakse umbes 20-kordselt). Katseklaasi soojendamisel kaob tekkinud sinine värvus, kuid ilmub tagasi katseklaasi sisaldise jahtumisel.

**III. Tärklise sadestamine küllastatud ammooniumsulfaatilahusega.** 5 ml tärkliskliistrile lisandatakse 10 ml küllastatud ammooniumsulfaatilahust, mille tagajärjel tärklis sadestub. Nüüd filtritakse ning filtraadile lisandatakse 1 tilk joodilahust. Õige nõrk sinine värvus osutab, et tärklise sadestus toimus peaaegu täielikult.

**IV. Tärklise hüdroolüüs.** Tärkliskliistriga tehakse Trommer'i või Benedict'i test. Võetakse pipetiga 25 ml tärkliskliistrit ning asetatakse keeduklaasi. Viimasele lisandatakse veel 10 tilka kontsentreeritud HCl ning keedetakse. Üks kord minutis võetakse pipeti abil umbes 1 ml tärkliselahust ning tehakse viimasega tärklise jooditest. Kui test tärklis enam ei näita, neutraliseeritakse keeduklaasi järelejäänud vedelik KOH- või NaOH-lahusega ning korratakse siis viimasega Trommer'i ja Benedict'i reaktsioone.

## Dekstriin ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>x</sub>.

Dekstriinid kujutavad enesest tärglise ning glükogeeni ensümaatilise lammutamise vaheprodukte. Üks liik dekstriine annab joodiga punaka värvuse (erütro-dekstriinid), kuna teine liik joodiga värvust ei anna (akro-dekstriinid).

**I. Dekstriini lahustuvus.** Dekstriin lahustatakse kuumas ja külmas vees. Dekstriin moodustab esimese täiesti selge lahuse, vastandina glükogeenile, mis moodustab kuuma veega opalestseeruvaid lahuseid.

**II. Dekstriinide jooditest.** Viimane tehakse nii, nagu tärglise all kirjeldatud.

**III. Dekstriini kindlakstegemine tärglise juuresolekul.** 5 ml dekstriinilahusele lisandatakse umbes 10 tilka tärgliselahust. Selle seguga tehakse jooditest. Nüüd lisandatakse katseklaasis leiduvale polüsahhariidide segule võrdne hulk küllastatud  $(NH_4)_2SO_4$ -lahust, loksutatakse, lastakse siis mõni minut seista ning lõpuks filtritakse. Filtraadiga korratakse jooditest. Seletus?

**IV. Dekstriini sadestamine alkoholiga.** Umbes 50 ml 95% alkoholile väikeses keeduklaasis lisandatakse 10 ml konts. dekstriinilahust. Dekstriin sadestub valge kummisarnase massina.

## Glükogeen.

Glükogeeni leidub vastandina tärglisele ainult loomariigis. Glükogeen moodustab süsühidratite reserve ja leidub peamiselt maksas ning vöödilistes lihastes. Glükogeeni hulk maksas sõltub eriti organismi toitlusest. Glükogeeni hulk langeb nälgimise ja diabeetese tagajärjel.

**I. Glükogeeni lahustatakse kuumas ja külmas vees.**

**II. Glükogeeni jooditest.** Kahte katseklaasi asetatakse võrdsed hulgad glükogeenilahust ning mõlemasse lisandatakse veel mõni tilk HCl (konts.). Ühe katseklaasi sisaldist kuumutatakse umbes minuti vältel tuel. Nüüd lisandatakse mõlemale glükogeenilahusele võrdne hulk joodilahust (nagu tärglise all kirjeldatud).

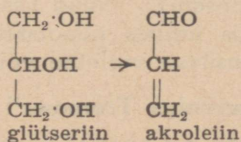
Millega seletada värvuse vahet mõlemas katseklaasis?

## Rasvad.

Rasvad on rasvhapete triglütseriidid. Rasvad ja rasvhapped erinevad muuseas süsihüdratitest ja valkudest oma erinevalt lahustuvuselt.

1. **Lahustuvus.** Katsutakse oliiviõli lahustuvust vees, alkoholis, eetris, kloroformis, bensoolis ja bensiinis.

2. **Akroleiinitest.** Umbes 5 g kaaliumbisulfaatit ( $\text{KHSO}_4$ ) asetatakse portselankausikesse ning sinna lisandatakse mõni tilk oliiviõli. Kausike kaetakse ümberpööratud lehtriga ja hoitakse tangide abil lahtisel tulel. Mõne aja pärast tekib üliterav akroleiinilõhn. See reaktsioon põhineb glütseriini dehüdreerumisel kuumuse ning kaaliumbisulfaati toimel:



## Rasvhapped.

1. **Lahustuvus.** 1. Katsutakse oleiinhappe lahustuvust vees, alkoholis, eetris, kloroformis, bensoolis ja bensiinis.

2. **Akroleiinitest.** Viimast toimetatakse samuti, nagu rasvade all kirjeldatud.

3. **Joodiabsorptsiooni test.** Natuke oleiinhapet lahustatakse kloroformis. Lisandatakse 2—3 tilka Hübl'i lahust (valmistamine: 26 g joodi ning 30 g sublumaati lahustatakse ühes liitris 95%-ses alkoholis). Jood ühineb küllastamatute ühenditega ja selle tagajärjel muutub lahus värvituks.

## Seebid.

- 1. Lahustuvus.** Katsutakse seebi lahustuvust vees, alkoholis ning eetris.
- 2. Lahustumatute seepide tekitamine.** Umbes 5 ml seebi lahust valatakse kolme katseklaasi. Ühte katseklaasi lisandatakse natuke  $\text{CaCl}_2$ -lahust, teise  $\text{MgSO}_4$ -lahust ning kolmandasse pliijatsetadi-lahust. Tekib vees praktiliselt lahustumatu Ca või Mg sade.

## Glütseriin.

- 1. Lahustuvus.** Katsutakse glütseriini lahustuvust vees, alkoholis ning eetris.
- 2. Hüpoklorit-ortsiini-test (Mandel ja Neuberg).** Reaktsioon põhineb glütseriini oksüdatsioonil vastavaks suhkruks — glütseroosiks; viimane annab ortsiiniga värvusreaktsiooni.  
2—3 ml 1—0.1% glütseriinilahusele (glütseriin lahjendatud veega 100.—1000-kordselt) lisandatakse täpsalt 3 tilka (0.12 ml)  $\text{nNaOCl}$ -lahust ning keedetakse üks minut. Kuumale vedelikule lisandatakse 3 tilka harilikku  $\text{HCl}$  (erikaal 1.124) ning keedetakse siis uuesti 30—60 sekundit (kloori lõhna kadumiseni). Nüüd lisandatakse võrdne hulk suitsvat  $\text{HCl}$  ning siis umbes noatsatäis ortsiini. Lahusele tekib keetmisel intensiivne violetne või roheline värvus.
- 3. Korratakse glütseriiniga Trommer'i ning Benedict'i teste.**
- 4. Vaskhüdrosüüdi lahustamine.** Valmistatakse natuke vaskhüdrosüüdi, segades vasksulfatit ning  $\text{KOH}$ -lahust. Tekkinud vaskhüdrosüüdi suspensioonile lisandatakse veidi glütseriini.

## Kolesterool ( $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{OH}$ ).

Leidub igas rakus, kuid kõige rohkem keskerguavas. Inimsapp sisaldab kolesterooli 7—9% kontsentratsioonis. Kolesterool muutub inimnahas ultraviolettkirte toimel anti-rahhiitiliseks vitamiiniks (D-vitamiiniks). Punaste verelibledede kolesteroolisisaldus kaitseb neid arvatavasti veres leiduvate hemolüsiinide vastu. Patoloogiliselt on tähtis, et sapikivid koosnevad peamiselt kolesteroolist.

1.  $H_2SO_4$ -test (Salkowski). Lahustatakse natuke kolesterooli kloroformis ning lisandatakse sinna võrdne hulk konts.  $H_2SO_4$ . Kloroformis tekib terve rida punakaid värvusi, kuna väävelhappe kiht fluorestseerub rohekalt.

2. Äädikhappe anhüdrüüdi —  $H_2SO_4$  — test (Liebermann-Burchard). Kuivas katseklaasis lahustatakse veidi kolesterooli 2 ml kloroformis. Nüüd lisandatakse 10 tilka äädikhappe anhüdrüüdi ning 1—3 tilka konts.  $H_2SO_4$ . Lahus värvub alguses punaseks, siis siniseks ning lõpuks sinakasroheliseks.

## Valgud.

Praktilist tähtsust omavad valgureaktsioonid uriini-analüüsi juures. Terve inimese uriin ei sisalda valku. Neerude haigused põhjustavad uriini valgusisaldust või albuminuriat. Uriini valgusisalduse tõestamiseks on kõlvulised lämmastik-happe (Heller'i), keedu- ja äädikhappe-kaaliumferrotsüaniidi-testid.

### Valkude üldised värvusreaktsioonid.

Need reaktsioonid põhinevad valkude üksikute osiste reaktsioonidel tarvitataivate reaktiividega. Et erinevad valgud sisaldavad mõne üksiku reaktiiviga reageerivaid osiseid erinevas kontsentratsioonis, sõltub sellest, et kirjeldatavad reaktsioonid avalduvad üksikute valguliikide juures varieeruva intensiivsusega. Kirjeldatavad reaktsioonid ei ole üksikult iseloomustavad valkudele.

**1. Millon'i reaktsioon.** Umbes 5 ml valgulahusele lisandatakse mõni tilk Millon'i<sup>1</sup> reaktiivi. Tekib valge sade, mis muutub soojendamisel punaseks.

Reaktsioon on spetsiifiline valgu hüdroksüfenüülrühmale —  $C_6H_4OH$ . Fenool, tümool ning amiinohape türosiin annavad positiivse Millon'i reaktsiooni.

**2. Ksantoproteiini-reaktsioon.** 2—3 ml valgulahusele lisandatakse konts. lämmastikhapet. Tekib valge sade, mis soojendamisel muutub kollakaks ning lõpuks lahustub. Jahutatakse valgulahust ning lisatakse siis viimasele juurde  $NH_4OH$ - või  $KOH$ -lahust. Üleneutraliseerimisel muutub lahus oranžiks. Kirjeldatud reaktsioon on spetsiifiline valgu

<sup>1</sup> Millon'i reaktiiv. Üks kaaluosa elavhõbedat lahustatakse kahes osas lämmastikhappes (erikaal 1.42) ning lisandatakse siis kahekordne hulk dest. vett.



## Valkude sadestamise reaktsioonid.

**1. Valkude sadestamine mineraalhapetega.** 3 katseklaasi valatakse umbes 5 ml valgulahust (vereseerumit või kanamuna albumiini lahust). Igasse katseklaasi lisandatakse eraldi aeglaselt tilgakaupa konts. väävelhapet, konts. soolhapet ning konts. lämmastikhapet. Iga tilga juurdelisamise järel pannakse tähele võimalikke muutusi valgulahuses.

**2. Lämmastikhappe-test (Heller).** Katseklaasi asetatakse 5 ml konts.  $\text{HNO}_3$ . Hoides katseklaasi võimalikult horisontaalselt, lisandatakse aeglaselt, vältides lahuste segunemist, lahjendatud valgulahust. Vedelikku kokkupuute kohal tekib sadestatud valgust valge ring.

**3. Valkude sadestamine metallsooladega.** 6 katseklaasi valatakse 2—3 ml lahjendatud valgulahust. Esimesse lisandatakse aeglaselt, tilgade kaupa, sublimaadilahust. Iga tilga juurdelisamise järel pannakse tähele võimalikke muutusi valgulahuses. Võrdsel viisil lisandatakse teistesse katseklaasidesse vaskatsetadi-, hõbenitrati-, vasksulfati-, raudkloriidi ning baariumkloriidi-lahust. Esimesed juurdelisatud tilgad tekitavad sadestusi, mis sageli kaovad metallsoolade lahuste juurdelisamise jätkamisel.

**4. Valkude sadestamine alkaloidide reaktiividega.** 4 katseklaasi valatakse 2—3 ml lahjendatud valgulahust. Esimesse lisandatakse tilgakaupa pikriinhapet. Iga tilga juurdelisamise järel pannakse tähele võimalikke muutusi valgulahuses. Katset korratakse triklooräädikhappe, parkhappe ja fosforvolframhappega. Viimase reaktiivi juurdelisamisel hapustatakse valgulahus mõne tilga lahj.  $\text{HCl}$ -ga. Kas tekkinud sademed lahustuvad reaktiivide juurdelisamise jätkamisel?

Valgud moodustavad kirjeldatud reaktiividega lahustumatuid soolasid.

**5. Äädikhappe- ja kaaliumferrotsüaniidi-test.** 5 ml valgulahusele katseklaasis lisandatakse 5—10 tilka äädikhapet ning segatakse. Nüüd lisatakse juurde tilgade kaupa kuni sadestuse tekkimiseni kaaliumferrotsüaniidi-lahust.

**6. Valkude väljasoolamine.** Mõned soolad, nagu näiteks ammoniumsulfat, tsinksulfat, magneesiumsulfat, naatriumsulfat ning keedusool on juhuks, kui neid tahkelt lisandada

valkude lahustele, suutelised viimaseid sadestama. Kõik valgud, välja arvatud peptoonid, sadestuvad lahuste küllastamisel ammooniumsulfatiga. Kui hapustada keedusoolaga küllastatud valgulahuseid, sadestuvad kõik valgud ka selle toimel.

a) Väikesse keeduklaasi asetatakse 25 ml valgulahust, küllastatakse viimane ammooniumsulfatiga ja filtritakse. Sademega tehakse Millon'i ja filtraadiga biureet-reaktsioone.

b) Katset korratakse keedusoolaga. Lõpuks lisandatakse filtraadile 2—3 tilka äädikhapet ja filtritakse uuesti. Teiskordse filtraadiga korratakse biureet-reaktsiooni.

**7. Keedusoola- ja äädikhappe-test (keeduproov).** Umbes 2 osale valgulahusele katseklaasis lisandatakse üks osa küllastatud keedusoola-lahust ja segatakse. Nüüd lisandatakse mõni tilk lahj. äädikhapet ning keedetakse. Sademe tekimine või vedeliku sogaseks muutumine osutab vedeliku valgusisaldust.

Valk koaguleerub (denatureerub) keetmise tagajärjel. Selliselt koaguleerunud valgul, mis kujutab enesest lüfoobset kolloidi, saavutame äädikhappe lisandamisega isoelektrilise täpi, mille juures kolloidid soolade toimel sadestuvad kergesti.

## Mõnede amiinohapete kvalitatiivsed reaktsioonid.

### Tsüsteiin $\text{CH}_2\text{SH}\cdot\text{CHNH}_2\cdot\text{COOH}$ .

1) Tsüsteiinilahusele lisandatakse natuke lahjendatud raudkloriidi- $(\text{FeCl}_3)$ -lahust. Tekib kiirelt mööduv indigo-sinine värvus.

2) Tsüsteiinilahusele lisandatakse lahj. vasksulfati-lahust. Tekib samuti kiirelt mööduv violetne värvus.

3) Tsüsteiinilahusele lisandatakse lahj. naatrium-nitroprussiidi-lahust ja üks tilk lahj. NaOH. Tekib sügav violetne värvus, mis mõne minuti pärast aeglaselt kaob.

### Türosiin — $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$ .

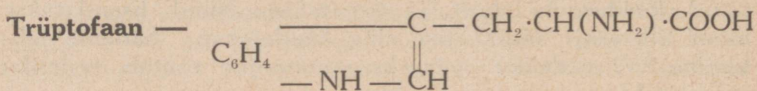
#### 1. Test Millon'i reaktiiviga.

a) 3 ml veele katseklaasis lisatakse juurde mõni tilk Millon'i reaktiivi ja segatakse. Lisandatakse natuke türosiini ning keedetakse. Türosiin lahustub kuumas vedelikus ning see muutub tumepunaseks.

b) Katset korratakse fenooli-(karboolhappe-)lahusega.

**2. Formaldehüüd-väävelhappe-test (Mörner).** Katseklaasi asetatakse veidi türosiini ning 3 ml Mörner'i reaktiivi (valmistamine: segatakse üks ruumala formaliini, 45 ruumala dest. vett ja 55 ruumala väävelhapet) ja soojendatakse aeglaselt keemiseni. Tekib roheline värvus.

**3. Folin-Denis'e test.** 1—2 ml vedelikule lisandatakse võrdne hulk Folin-Denis'e reaktiivi (10% naatriumvolframi, 2% fosformolübdeenhapet ja 10% fosforhapet) ning 3—10 ml küllastatud naatriumkarbonadilahust. Sinine värvus tõestab türosiini olemasolu. (Reaktsiooni tundlikkus võrdub  $\frac{1}{1000000}$ -ga.



1. Trüptofaaniga korratakse glüoksüül-väävelhappe-test, nagu valkude juures kirjeldatud.

# Fermendid.

## Seedetrakti fermendid.

### Sülje fermentatiivne toime (ptüaliin).

1. **Reaktsioon.** Katsutakse sülje reageerimist lakmusele, fenoolftaleiinile ja kongopunasele.

2. **Mutsiinireaktsioon.** 2—3 ml süljele lisandatakse 1—3 tilka lahj. äädikhapet. Mutsiin sadestub.

3. **Biureedi-test.** Mõnele ml süljele katseklaasis lisandatakse võrdne hulk konts. KOH-lahust ja siis mõni tilk äärmiselt lahj. vasksulfati-lahust. Katseklaasi sisu värvub violetseks. Positiivne biureedi-test põhineb sülje mutsiinisisaldusel.

4. **Tiotsüanadi-test.** Mõnele ml süljele katseklaasis lisandatakse mõni tilk lahjend.  $\text{FeCl}_3$ -lahust ja hapustatakse siis lahj. HCl-ga. Tekib punane  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ .

5. **Tärklise seedimine sülje toimetel.** Umbes 25 ml tärkliskliistrile keeduklaasis lisandatakse 5 tilka sülge ja segatakse. Iga minuti tagant võetakse 0.5—1.0 ml tärkliselahust ja tehakse jooditest. Kui sinine värvus jääb püsima 5 minutiks, siis lisatakse tärkliselahusele uuesti juurde 5 tilka sülge. Sülje lisandamisega muutub opalestseeruv tärkliskliister selgeks lahuseks, andes aga joodiga veel ikka sinist värvust. Tärklis on seejuures muutunud nn. lahustuvaks tärkliseks (amylum solubile). Viimane aine muutub varsti erütro-dekstriiniks (punane värvus joodiga) ning siis akro-dekstriiniks (tärklise-seedimise akroomiline täpp). Sellega üheaegselt omavad tärklise seedeproduktid redutseerivaid omadusi. (Kontrollida Benedict'i lahusega.)

6. **Viskoossuse-test.** Kaks lehtrit varustatakse filterpaberi-ga. Mõlemasse asetatakse võrdne hulk (5 ml) tärklis-

kliistrit. Ühte lehtrisse lisandatakse mõni tilk sülge, teise võrdne hulk vett. Võrreldakse mõlemate tärkliiselahuste filtrimise kiirust. Seletus?

## Maofermendid.

**I. Pepsüini toime sõltuvus keskkonna reaktsioonist.** Valmistatakse järgmised 4 katseklaasi:

- a) 5 ml pepsüinilahust.
- b) 5 ml 0.4% soolhapet.
- c) 2.5 ml pepsüinilahust + 2.5 ml 0.4% soolhapet.
- d) 2.5 ml pepsüinilahust ja 2—3 ml 0.5% naatriumkarbonadi-lahust.

Igasse katseklaasi asetatakse tükike karmiinfibriini (karmiiniga punaseks värvitud fibriin). Poole tunni pärast vaadeldakse katseklaasides toimunud muutusi. Juhul, kui ümbuskonna madala temperatuuri tagajärjel pepsüin liiga aeglaselt pääseb mõjule, on soovitatav hoida katseklaase termostaadis +40° C juures. Lõpuks segatakse katseklaaside (a) ja (b) sisud ning vaadeldakse 15—20 min. pärast.

**II. Pepsüini toime sõltuvus temperatuurist.** Nelja katseklaasi asetatakse 5 ml pepsüin-HCl-lahust (2.5 ml pepsüinilahust + 2.5 ml 0.4% HCl). Üks katseklaas asetatakse külma veega täidetud keeduklaasi, teine hoitakse toatemperatuuril, kolmas asetatakse termostaati +40° C temp.-is. Neljanda katseklaasi sisaldist keedetakse lühikest aega, jahutatakse ning pannakse termostaati. Igasse katseklaasi lisandatakse tükike fibriini ning vaadeldakse aeg-ajalt seedimise edenemist.

**III. Vahetegemine pepsüini ja pepsinogeeni vahel.** Valmistatakse järgmiselt 5 katseklaasi:

- a) mõni tilk seamao limanaha glütseriin-ekstrakti (sisaldab pepsinogeeni) + 2—3 ml vett;
- b) mõni tilk pepsinogeen-ekstrakti + 5 ml 0.2% HCl;
- c) mõni tilk pepsinogeen-ekstrakti + 5 ml 0.5% naatriumkarbonadi-lahust;
- d) 2—3 ml pepsüinilahust + 2—3 ml 1% naatriumkarbonadi-lahust;
- e) mõni tilk pepsinogeen-ekstrakti + 5 ml 1% naatriumkarbonadi-lahust.

Igasse katseklaasi pannakse tükike värvitud fibriini ning hoitakse 30 minutit termostaadis. Siis vaadeldakse katseklaasides toimunud muutusi ning asetatakse katseklaasi a) võrdne hulk 0.4% soolhapet, neutraliseeritakse c), d) ja e) lahjendatud soolhappega ning lisandatakse neisse omakorda võrdne hulk 0.4% soolhapet. Katseklaasid asetatakse tagasi termostaati ja vaadeldakse 20—30 min. pärast uuesti.

**IV. Pepsiini toime sõltuvus sapi hulgast.** Valmistatakse järgmiselt 3 katseklaasi:

- a) 5 ml 0.2% pepsiin-HCl-lahust + 0,5—1.0 ml sappi.
- b) 5 ml pepsiin-HCl-lahust + 5 ml sappi.
- c) 5 ml pepsiin-HCl-lahust.

Igasse katseklaasi pannakse tükike värvitud fibriini ning asetatakse kõik kolm katseklaasi termostaati.

### Lab-ferment.

Valmistatakse järgmiselt 5 katseklaasi:

a) 5 ml piima + 0.2% HCl (lisandatakse tilgakaupa kuni sademe tekkimiseni).

b) 5 ml piima + 5 tilka lab-fermendi-lahust.

c) 5 ml piima + 10 tilka 0.5% naatriumkarbonadi-lahust.

d) 5 ml piima + 10 tilka küllastatud ammooniumoksaladi-lahust.

e) 5 ml piima + 5 tilka 0.2% HCl. Nüüd lisandatakse katseklaasidesse c), d) ja e) 5 tilka lab-fermendi-lahust. Kõik katseklaasid asetatakse 10—15 min. termostaati. Miks takistavad oblikhapu ammoonium ja naatriumkarbonat piima hüübimist?

### Maosisaldise kvalitatüvne analüüs.

Maonõre sisaldab vaba soolhapet. Viimane ühineb maosisaldises leiduva valguga, moodustades HCl-valgu soola (seotud soolhape).

Juhul, kui maosisus puudub soolhape, tekivad viimases käärimisprotsessid, mille tagajärjel maosisaldises leiduvad süsihüdratid lammutuvad piimhappeks. Kirjeldatud seisund on iseloomustav peamiselt maokartsinoomile, mis pärast soolhappe ja piimhappe kindlakstegemine maosisaldises omab suurt praktilist tähtsust.

## HCl tõestamine.

1. **Günzburg'i reaktsioon.** Asetatakse 1—2 tilka Günzburg'i reaktiivi (2 g floroglutsiini ja 1 g vanilliini, lahustatud 100 ml 95% alkoholis) portselankaussi ning kuivatatakse ettevaatlikult madalal tulel. Klaaspulgake niisutatakse analüüsitava ainega ning tõminatakse viimase märja otsaga üle kuivanud Günzburg'i reaktiivi ja soojendatakse uuesti. Punase värvuse tekkimine tõestab HCl olemasolu.

## Piimhappe ( $\text{CH}_3\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$ ) tõestamine.

1. **Raudkloriidi- ( $\text{FeCl}_3$ -) test (Kelling).** Täidetakse katseklaas veega ning lisandatakse sellele 1—2 tilka 10% raudkloriidi-lahust. Nõrgalt värvitud vedelik jagatakse kahte katseklaasi. Ühte valatakse juurde natuke katsutatavat maosisaldist ning teise võrdne hulk vett. Piimhape avaldub kollase värvuse tekkimisega.

2. **Uffelmann'i reaktsioon.** Valmistatakse umbes 10 ml Uffelmann'i reaktiivi, lisandades 1% fenoolilahusele raudkloriidi-lahust kuni sinaka värvuse tekkimiseni. 5 ml Uffelmann'i reaktiivile lisatakse juurde võrdne hulk katsutatavat vedelikku. Piimhappe sisaldus põhjustab kollase või rohekaskollase värvuse tekkimise. Soolhape ning teised mineraalhapped (t. s. tugev happeline reaktsioon) põhjustavad kollase värvuse kadumise.

## Maosisaldise kvantitatiivne analüüs.

### Vaba ning seotud soolhappe hulga määramine.

1. **Eelkatse.** Tiitritakse 10 ml umbes  $\frac{1}{10}$ n-soolhapet  $\frac{1}{10}$ n-NaOH-lahusega, tarvitades indikaatorina fenoolftaleiini ning tiitrimise kordamisel metüül-oranži. Korratakse veel kord, lisandades mõlemaid indikaatoreid korraga tiitritavasse lahusesse.

2. **Maosisaldise hapete tiitrimine,** tarvitades indikaatoritena metüüloranži ja fenoolftaleiini korraga. Seletus: maosisaldise tiitrimisel muutub esiteks metüüloranži ja alles edaspidise aluse lisandamisega fenoolftaleiini värvus. Soolhape leidub maos kahel kujul: vaba soolhappena ja soolhapu valgu soolana. Esimene on tugevalt dissotsieerunud hape,

põhjustades keskkonna suurt  $[H^+]$ ; viimane on ainult nõrgalt dissotsieeruv hape. Metüüloranž (vt. lk. 159) on indikaator, mille värvusemuutus (pööre) toimub üleminekul tugevast happelisest reaktsioonist nõrka happelisse reaktsiooni (pH 3—4 vahel). Seepärast näitab metüüloranž indikaatorina ainult tugevalt dissotsieeruvate hapete hulka (käesoleval juhul vaba soolhappe hulka). Fenoolftaleiini värvusemuutus toimub sellevastu nõrga aluselise reaktsiooni puhul. Tarvitades fenoolftaleiini maosisaldise tiitrimiseks, tee me viimase kogu happesuse kindlaks (vaba + seotud HCl). Fenoolftaleiini ja metüüloranži tiitrimiste andmete vahe osutab seotud soolhappe hulka. 100 ml maosisaldist tarvitab metüüloranži värvusemuutmiseks 20—30 ml  $\frac{1}{10}n$ NaOH ja fenoolftaleiini värvusemuutmiseks 50—70 ml. Tavalise kõnekäänu järgi tähendab see, et maosisu vaba HCl võrdub 20—30 ning kogu happesus 50—70-ga.

**3. Vaba soolhappe määramine Sahli reaktiiviga.** Sahli reaktiiv koosneb võrdsest hulgast 48% KJ- ja 8%  $KJO_3$ -lahusest. HCl vabastab sellisest lahusest joodi. Viimase hulk tiitritakse tiosulfati-lahusega, kasustades indikaatorina tärklis ( $2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$ ). Mõõdetakse pipetiga 10 ml maosisaldist ning asetatakse keeduklaasi. Juurde lisatakse 10 ml Sahli reaktiivi ning lastakse umbes 5 minutit seista. Tiitritakse  $\frac{1}{10}n$ -tiosulfati-lahusega kuni nõrgalt kollase värvuseni. Nüüd lisandatakse mõni tilk tärkliselahust indikaatorina ja tiitritakse kuni sinise värvuse kadumiseni. 1 ml  $\frac{1}{10}n$ -tiosulfati-lahust vastab 1 ml  $\frac{1}{10}n$ -aluselahusele.

## Pankrease fermentid.

### Trüpsiin.

**1. Trüpsiini toime sõltuvus keskkonna reaktsioonist.** Valmistatakse järgmiselt 4 katseklaasi;

a) 2—3 ml neutraalset pankreas-ekstrakti + 2—3 ml dest. vett;

b) 2—3 ml neutraalset pankreas-ekstrakti + 2—3 ml  $1\%$   $Na_2CO_3$ ;

c) 2—3 ml neutraalset pankreas-ekstrakti + 2—3 ml  $0.5\%$   $Na_2CO_3$ ;

d) 2—3 ml neutr. pankreas-ekstrakti + 2—3 ml 0.2% HCl.

Igasse katseklaasi asetatakse tükike kongopunasega värvitud fibriini. Kõik katseklaasid pannakse termostaati ning vaadeldakse aeg-ajalt seedimiskäiku.

### **Pankrease lipaas.**

Kahte katseklaasi asetatakse 10 ml värsket piima ja sinna juurde natuke lakmuselahust. Ühte katseklaasi lisandatakse 3 ml neutraalset pankreas-ekstrakti ja teise 3 ml dest. vett või keedetud pankreas-ekstrakti. Mõlemad katseklaasid asetatakse termostaati. Mis tagajärjed ja põhjused on kirjeldatud katsel?

# Sapp.

1. **Reaktsioon.** Katsetada sapi reageerimist lakmusele, fenoolftaleiinile ja kongopunasele.

2. **Nukleoproteiinid.** 2—3 ml sapile katseklaasis lisandatakse mõni tilk lahj. äädikhapet. Tekib nukleoproteiinide sade.

## Testid sapi värvainetele.

1. **Gmelin'i test.** 5 ml konts.  $\text{HNO}_3$ -le katseklaasis lisandatakse, vältides vedelikkude segunemist, lahj. sappi. Kokkupuutekohal tekivad rohelised, sinised, punakad ja kollakad ringid. Sapi lahjendamisega tehakse kindlaks reaktsiooni umbkaudne tundlikkus.

2. **Gmelin'i testi variant (Rosenbach).** Filtritakse umbes 5 ml lahj. sappi. Filterpaberile asetatakse üks tilk konts. lämmastikhapet. Viimase ümbruses tekib terve rida värvilisi ringe.

Kirjeldatud testid põhinevad sapivärvainete oksüdatsioonil biliverdiiniks (roheline), bilitsüaniiniks (sinine) ja koleteeliiniks (kollane).

## Sapihapete testid.

1. **Sahharoosi-väävelhappe-test (Pettenkofer).** 5 ml lahjendatud sapile katseklaasis lisandatakse 5 tilka 5% pilliroosuhkru-lahust. Nüüd lisandatakse küljeli hoitud katseklaasi 2—3 ml konts. väävelhapet. Vedelikkude kokkupuute kohal tekib punane ring. Katseklaasi sisaldise segunemisel muutub kogu sisaldis punaseks. Et vältida katseklaasi sisu liiga suurt temperatuuri tõusu (üle  $+70^\circ\text{C}$ ), on soovitatav hoida teda reaktsiooni vältel veekraani all.

2. **Pindpinevuse test (Hay).** Sapihapetele on omane langetada veepinna pinevust. Tavaliselt ujub pulveriseeritud väävel veepinnal. Juhul, kui viimases leidub sapihappeid (kuni 1:12 000-ni) langeb väävel lahuse pindpinevuse langemise tagajärjel põhja.

Lahjendatud sapilahusele katseklaasis lisandatakse natuke väävlit. Viimane vajub põhja. Kontrolliks täidetakse teine katseklaas veega ning korratakse katset.

## Kusi.

### Anorgaanilised osised.

#### Sulfatid.

1. **Anorgaanilise sulfati tõestamine.** Pannakse 10 ml kust katseklaasi, hapustatakse äädikhappega ja lisandatakse natuke baariumkloriidi-lahust. Tekib valge  $\text{BaSO}_4$ -sade.

2. **Aromaatiliste ühenditega seotud väavli tõestamine.** Osa kuse väävelhapet on ühenduses terve rea aromaatiliste ainetega (fenooli, indooli, skatooliga jne.). Filtritakse esimeses katses tekkinud baariumsulfati suspensioon. Filtraadile lisandatakse 1 ml lahj. soolhapet ja natuke baariumkloriidi-lahust. Keetmisel muutub vedelik väävelhappe vabanemise tagajärjel segaseks. Viimane ühineb  $\text{BaCl}_2$  baariumiga, moodustades lahustumatu  $\text{BaSO}_4$ .

3. **Oksüdeerimatu („neutraalse“) väavli tõestamine.** Osa kuse väävliit leidub oksüdeerimatul (neutraalsel) kujul tsüsteiinis, tsüsteiinis, tauriinis, etüülsulfiidis jne.

10 ml kust asetatakse katseklaasi, pannakse sinna tsingitükike ja küllaldaselt konts.  $\text{HCl}$ , et põhjustada vesinikumullikeste tekkimist. Katseklaasi avausse pannakse riba konts. pliitsetadiga niisutatud paberit. Lühikese aja pärast muutub filterpaber pliiisulfiidi tekkimise tagajärjel mustaks. Vesinik ühineb neutraalse väävliga, moodustades  $\text{H}_2\text{S}$ , mis omakorda reageerib pliitsetadiga, põhjustades musta pliiisulfiidi tekkimise.

#### Kloriidid.

5 ml kust pannakse katseklaasi, hapustatakse  $\text{HNO}_3$ -ga ja lisandatakse mõni tilk  $\text{AgNO}_3$ -lahust. Tekib valge  $\text{AgCl}$  sade. Viimane lahustub ammoniaagilahuses.

## Fosfatid.

**1. Fosfatite toime Fehling'i lahusele.** Katseklaasis lahjendatakse neljakordselt Fehling'i<sup>1</sup> lahust (võrdsed hulgad Fehling I + Fehling II). Keedetakse ning lisandatakse seejuures jaokaupa 1—2 ml  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -lahust, keetes korduvalt peale igakordset juurdelisamist. Tagajärg?

Katset korratakse Benedict'i lahusega.

## Orgaanilised osised.

### Kusihape.

24-tunniline inim-uriin sisaldab keskmiselt 0,7 g kusihapet. Üks osa sellest moodustab seedetraktist resorbeerunud — e k s o g e e n s e t — kusihapet. Viimase hulk sõltub tarvitatud toiduvahendite nukleoproteiidide sisaldusest ja on seega äärmiselt kõikuv. Teine osa kusihappest moodustab organismis rakkude hävimise tagajärjel vabanenud nukleoproteiidide lõpp-produkti. Viimane osa kujutab „endogeen-set“ puriini. Selle hulk kõigub 0,1—0,5 g vahel ja on iseloomustav igale indiviidile.

**1. Mureksiidi-test.** Portselankaussi pannakse veidi tahket kusihapet ja lisandatakse 2—3 tilka konts.  $\text{HNO}_3$ . Kuidatatakse, ettevaatlikult soojendades portselankaussi väikesel tulel. Kaussi jääb järele punane plekk. Lisandatakse mõni tilk ammoniaagi- või KOH-lahust. Tagajärjed?

**2. Fosfor-volframhappe-reaktsioon (Folin).** 20 ml küllastatud naatriumkarbonadi-lahusele keeduklaasis lisatakse juurde natuke kusihapet. Segatakse kuni viimase lahustumiseni ja lisandatakse siis 1 ml Folin'i<sup>2</sup> kusihapereaktiivi.

---

<sup>1</sup> Fehling'i lahus koosneb kahest osast: Fehling I — vasksulfaati-lahus — 34,65 g  $\text{CuSO}_4$  lahustatakse vees ja täidetakse 500 ml-ni; Fehling II — 125 g KOH ja 173 g naatrium-kaaliumtartratit lahustatakse ja täidetakse veega 500 ml-ni. Mõlemad lahused hoitakse eraldi.

<sup>2</sup> Folin'i reaktiivi valmistamine: 100 g naatriumvolframati pannakse kaheliitrilisse kolbi ja lisatakse juurde 750 ml vett. Raputatakse kuni lahustumiseni. Lahusele lisandatakse 80 ml 85% fosforhapet. Kolvi avasse pannakse lehter, mis sisaldab kahte erineva läbimõõduga uuriklaasi. Keedetakse kaks tundi, jahutatakse ning täidetakse liitrini.

**3. Hõbedareduktsiooni test (Schilff).** Küllastatud naatriumkarbonadi-lahuses lahustatakse natuke kusihapet. Üks tilk sellist vedelikku asetatakse küllastatud hõbenitrati-lahusega niisutatud filterpaberile. Hõbeda vabanemise tagajärjel tekib filterpaberile kollakaspruun või must plekk.

**4. Kusihaape toime Fehling'i ja Benedict'i lahusele.** Katseklaasis lahjendatakse neljakordselt Fehling'i lahust (võrdsed hulgad Fehling I + II). Lisandatakse aeglaselt, mõni tilk korraga, 1—2 ml KOH-lahuses lahustatud kusihapet. Keedetakse iga üksiku juurdelisamise järel.

Katset korratakse samaselt Benedict'i lahusega. Tagajärjed?

### Kreatiniin.

24-tunniline inim-uriiin sisaldab 1—1.25 g kreatiniini. Viimane tekib arvatavasti lihaskoe kreatiinist, ainest, mis omab äärmiselt suurt tähtsust lihase tegevusel. On avaldatud arvamust, et kreatiniini hulk uriinis osutab üksikindiviidi füüsilist jõudlusvõimet.

**1. Nitroprussiidi-reaktsioon (Weil).** 5 ml kusele katseklaasis lisandatakse mõni tilk naatrium-nitroprussiidi- ning KOH-lahust. Tekib punane värvus, mis aga varsti muutub kollaseks.

**2. Nitroprussiid-äädikhappe-reaktsioon (Salkowski).** Eelmise testi juures saavutatud kollasele lahusele lisandatakse äädikhapet (lahuse üleneutraliseerimiseks) ning keedetakse. Tekib roheline värvus, mis varsti muutub siniseks.

**3. Pikriinhappe-reaktsioon (Jaffé).** 5 ml kusele lisandatakse võrdne hulk küllastatud pikriinhappe-lahust ja siis mõni tilk konts. KOH- või NaOH-lahust. Tekib punane värvus, mis muutub lahuse hapendamisel kollaseks.

Glükoos annab sama punast värvust, kuid ainult lahuse keetmisel.

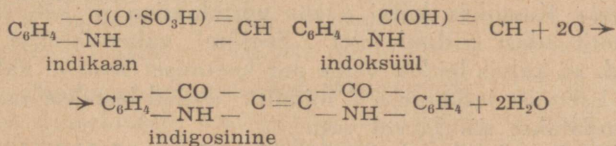
### Indikaan.

Valkude roiskumise tagajärjel seedetraktis tekib neist terve rida aineid, nagu fenool, kresool, indool jne. Viimane oksüdeerub maksas indoksüüliks ja ühineb ühtlasi väävelhappega, moodustades indikaani. Indikaani hulk uriinis osutab seega seedetraktis toimuvate roiskumisprotsesside

suurust. Ühtlasi tõuseb indikaani hulk uriinis ka mujal organismis toimuvate bakteriaalsete valkude lammutamise tagajärjel, nagu näiteks gangreeni juures.

**1. Jaffé test.** Katseklaasi pannakse võrdsed hulgad konts. HCl ja uriini. Lisandatakse 2—3 ml kloroformi ja mõni tilk Ca-hüpokloriti-lahust. Katseklaas kaetakse sõrmega ja raputatakse tugevalt viimase sisaldist. Kloroform värvub tavaliselt indikaani sisaldusel siniseks (indigosinine), kuid vahel ka punaseks (indigopunane).

Reaktsioon:



**2. Obermeyer'i test.** Asetatakse katseklaasi võrdsed hulgad Obermeyer'i reaktiivi (5 g FeCl<sub>3</sub> lahustatud ühes liitris konts. HCl) ja kust. Lisandatakse 2—3 ml kloroformi ning raputatakse katseklaasi sisaldist, nagu eelmise katse juures kirjeldatud.

**3. Jolle test.** 5 ml kusele lisandatakse 0.5 ml 5% alkoholilist tümoolilahust ja 5 ml Obermeyer'i reaktiivi. Raputatakse ja lastakse 15 minutit seista. Siis lisatakse juurde umbes 2 ml kloroformi ja raputatakse uuesti. Kloroform värvub violetseks. Käesolev on eelmistest reaktsioonidest palju tundlikum. Jolle reaktsiooniga on võimalik tõestada 5 ml kuses kuni 0.0016 ml indikaani.

**Kuse N kvantitatiivne määramine Kjeldahl-Folin'i meetodi järgi.** Kuse lämmastikusisaldise suurus osutab organismis toimunud valkude ainevahetuse suurust. Kuse lämmastikuhulga põhjal on võimalik kindlaks teha kehas dissimileerunud valgu hulk, korrutades esimest väärtust 6.25-ga (valgud sisaldavad keskmiselt 16% N).

**Põhimõte:** Keetes kust fosfor-väävelhappe-seguga, lammutatakse kõik orgaanilised lämmastikku sisaldavad ained ammooniumsulfatiks. Sellisele ammooniumsulfatit sisaldavale lahusele lisandatakse konts. KOH-lahust. Viimase juurdelisamise tagajärjel muutub vedeliku reaktsioon aluseliseks ja vabaneb ühtlasi ammoniaak, mida destillitakse

$\frac{1}{10}$ nHCl sisaldavasse nõusse. Soolhappe tiitri langemine on proportsionaalne üledestillunud  $\text{NH}_3$  hulga.

**Käik.** Pipetiga asetatakse täpsalt 5 ml kust Kjeldahl'i kolbi (ruumalaga 300 ml), lisandatakse 5 ml Folin'i<sup>1</sup> fosfor-väävelhappe-segu, 2 ml 10%  $\text{FeCl}_3$ -lahust ja lõpuks 3—4 kivikest.

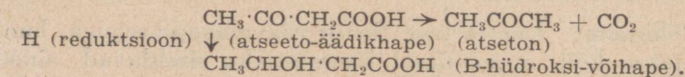
Kinnitatakse Kjeldahl'i kolb tõmbekapis klambri külge ning kuumutatakse viimase sisaldist keskmisel tulel (kolvi põhi olgu 1—2 cm tulest kõrgemal), kuni kõik kolvis leiduv vesi (mitte vedelik!) ära aurab ja ühtlasi kolb täitub valge suitsuga. Kaetakse kolvi avaus uuriklaasiga ja keedetakse 2 minutit edasi endisel tulel. Seejärel vähendatakse tuld niivõrd, et kolvis leiduv valge aur keetmisel sealt ei väljuks. Sellist keetmist jätkatakse 2 minutit. Nüüd lastakse jahtuda ja lisandatakse siis 50 ml vett.

Edasi lisandatakse kolbi 15 ml küllastatud NaOH-lahust ja ühendatakse viimane viibimatult, kõverdatud klaastoru abil, 25 kuni 75 ml  $\frac{1}{10}$ nHCl-lahust sisaldava kolviga. Kjeldahl'i kolvi sisaldist keedetakse 5 minutit, millise aja jooksul kogu ammoniaak üle destillub. Nüüd tiitritakse vastuvõtjas olev soolhape  $\frac{1}{10}$ nNaOH-ga. Tiitrimiste vahe alusel arvutatakse üledestillunud ammoniaagi hulk. Indikaatorina tarvitatakse 2 kuni 3 tilka alisariinpuna, mis juba katse alguses lisandatakse  $\frac{1}{10}$ nHCl-lahusele.

**Eelkatsed:** Kirjeldatud meetodiga tehakse kindlaks tundmatute kusiniku- ja ammooniumsulfati-lahuste kontsentratsioon.

## Atsetonained.

Rasvhapped oksüdeeruvad organismis täielikult ainult seoses korralikult toimuva süsihüdratite ainevahetusega. Juhul, kui viimane toimub puudulikult, peatub rasvhapete oksüdatsioon 4 süsinikuaatomit sisaldavatel ainetel. Viimaseid nimetatakse atsetonaineiks:



<sup>1</sup> Folin'i fosfor-väävelhappe segu: 50 ml 5% vaskulfati-lahusele lisandatakse 300 ml 85% fosforhapet ja segatakse. Segule lisandatakse 100 ml konts. väävelhapet, segatakse ja hoitakse kinnises pudelis, et vältida ammoniaagi absorptsiooni.

Atsetonained tekivad nälgimise ning ka rasvarikka, kuid süsihüdrativaese dieedi ja eriti suhkruhaiguse puhul. Kõik rasked haigused, nagu näiteks tüüfus, pneumonia jne., mis põhjustavad toitluse halvenemist, on sageli ühenduses atsetonuriaga. Viimane tekib ka kloroform- ja eeternarkoosi vältel.

Testid:

### Atseton.

**1. Jodoformi-test (Gunning).** Umbes 5 ml uriinile lisandatakse mõni tilk Lugol'i lahust (J lahustatud KJ) ja siis mõni tilk lahj.  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Katseklaasi seismisel tekib kollane jodoformi sade. (Viimast vaadeldakse mikroskoobi all.)

**2. Naatrium-nitroprussiidi-test (Legal).** Umbes 5 ml uriinile katseklaasis lisandatakse mõni tilk naatrium-nitroprussiidi-lahust ja siis mõni tilk lahj. KOH (mitte ümberpööratud järjekorras!). Kreatiniini, atsetoni või mõlemate sisalduse korral tekib lahuses punane värvus. Atsetoni sisalduse puhul jääb viimane püsima lahuse üleneutraliseerimisel äädikhappega, kuna vastasel korral punane värvus muutub kollaseks.

### Atseeto-äädikhape.

**1. Le Nobel'i reaktsioon.** Umbes 10 ml uriini hapustatakse katseklaasis äädikhappega ja lisandatakse mõni tilk lahj. naatrium-nitroprussiidi-lahust. Nüüd valatakse katseklaasi ettevaatlikult, vältides vedelikkude segunemist, mõni ml konts.  $\text{NH}_4\text{OH}$ -lahust juurde. Uriini atseeto-äädikhappe sisaldusel tekib violetne ring vedelikkude kokkupuute pinnal.

# Lisa<sup>1</sup>.

Tabel I.

Vee dissotsiatsiooni-konstant ja selle negatiivne logaritm mitmesugustel temperatuuridel.

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K; \quad pH + pOH = pK.$$

t°	K	pK	t°	K	pK
0	0.12 · 10 <sup>-14</sup>	14.92	60	12.6 · 10 <sup>-14</sup>	12.90
10	0.3 · 10 <sup>-14</sup>	14.52	70	21.2 · 10 <sup>-14</sup>	12.67
18	0.7 · 10 <sup>-14</sup>	14.16	80	35 · 10 <sup>-14</sup>	12.46
25	1.2 · 10 <sup>-14</sup>	13.92	90	53 · 10 <sup>-14</sup>	12.28
30	1.8 · 10 <sup>-14</sup>	13.75	100	73 · 10 <sup>-14</sup>	12.14
50	8 · 10 <sup>-14</sup>	13.10			

Tabel II.

Mõnede hapete ja aluste dissotsiatsiooni-konstandid ja nende negatiivsed logaritmid taotemperatuuril (~20° C).

Nimetus	K	pK	Nimetus	K	pK
---------	---	----	---------	---	----

## Happed:

Arsen-, I aste	5 · 10 <sup>-8</sup>	2.30	Glükool-	1.5 · 10 <sup>-4</sup>	3.82
„ II „	8.3 · 10 <sup>-8</sup>	7.08	Kaneel-	3.7 · 10 <sup>-5</sup>	4.43
Arsenis-	6 · 10 <sup>-10</sup>	9.22	Merivaik-, I aste	6.5 · 10 <sup>-5</sup>	4.18
Bensoe-	6.9 · 10 <sup>-5</sup>	4.16	„ II „	2.7 · 10 <sup>-6</sup>	5.57
Boor-	6 · 10 <sup>-10</sup>	9.22	Oblik-, I „	3.8 · 10 <sup>-2</sup>	1.42
Fenool- (karbol-)	1.3 · 10 <sup>-10</sup>	9.89	„ II „	6.1 · 10 <sup>-5</sup>	4.21
Fluorvesinik-	1.7 · 10 <sup>-5</sup>	4.77	Piim-	1.5 · 10 <sup>-4</sup>	3.81
Fosfor-, I aste	1.1 · 10 <sup>-2</sup>	1.96	Pikriin-	1.6 · 10 <sup>-1</sup>	0.80
„ II „	7.5 · 10 <sup>-8</sup>	7.13	Pürofosfor-, I aste	1.4 · 10 <sup>-1</sup>	0.85
„ III „	5 · 10 <sup>-13</sup>	12.30	„ II „	1.1 · 10 <sup>-2</sup>	1.96
Ftaal-, I „	1.3 · 10 <sup>-3</sup>	2.90	„ III „	2.9 · 10 <sup>-7</sup>	6.54
„ II „	3.9 · 10 <sup>-6</sup>	5.41	„ IV „	4 · 10 <sup>-10</sup>	9.40
Glükokoll	3.4 · 10 <sup>-10</sup>	9.37	Salitsüül-	1.1 · 10 <sup>-8</sup>	2.97

<sup>1</sup> Tabelite andmed võetud peamiselt I. M. Kolthoff'i raamatust „Die Massanalyse“ I (1930).

Tabel II (järg).

Nimetus	K	pK	Nimetus	K	pK
Salpeetris-	$4 \cdot 10^{-4}$	3.40	Süsi-, II aste	$4 \cdot 10^{-11}$	10.35
Sidrun-, I aste	$8.2 \cdot 10^{-4}$	3.09	Vesinikülihapend	$2 \cdot 10^{-12}$	11.7
„ II „	$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.75	Viin-, I aste	$9.7 \cdot 10^{-4}$	3.01
„ III „	$3.9 \cdot 10^{-7}$	6.41	„ II „	$2.8 \cdot 10^{-5}$	4.55
Sini- (HCN)	$7.2 \cdot 10^{-10}$	9.14	Väävel-, II aste	$3 \cdot 10^{-2}$	1.50
Sipelg-	$2 \cdot 10^{-4}$	3.70	Väävelvesinik-, I a.	$5.7 \cdot 10^{-8}$	7.24
Sulfaniil-	$6.3 \cdot 10^{-4}$	3.20	„ II „	$1.2 \cdot 10^{-15}$	14.92
Süsi-, I aste	$3 \cdot 10^{-7}$	6.52	Äädik-	$1.9 \cdot 10^{-5}$	4.73

Alused:

Ammoniaak	$1.7 \cdot 10^{-5}$	4.76	Kiniin, I aste	$1 \cdot 10^{-6}$	6.0
Aniliin	$4.6 \cdot 10^{-10}$	9.34	„ II „	$1.3 \cdot 10^{-10}$	9.89
Brutsiin, I aste	$9 \cdot 10^{-7}$	6.04	Kokaiin	$2.6 \cdot 10^{-6}$	5.60
„ II „	$2 \cdot 10^{-12}$	11.70	Metüülamiin	$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.30
Dietüülamiin	$1.3 \cdot 10^{-3}$	2.90	Morfiin	$7.4 \cdot 10^{-7}$	6.13
Etüülamiin	$5.6 \cdot 10^{-4}$	3.25	Püridiin	$1.4 \cdot 10^{-9}$	8.85
Glükokoll	$2.7 \cdot 10^{-12}$	11.57	Strühniin, I aste	$1.0 \cdot 10^{-6}$	6.0
Hüdrasiin	$3 \cdot 10^{-6}$	5.52	„ II „	$2.0 \cdot 10^{-12}$	11.7
Hüdroksüülamiin	$1 \cdot 10^{-8}$	8.00	Trietüülamiin	$6.4 \cdot 10^{-4}$	3.19

Tabel III.

Ekvivalentspunkti vesinik-ioonide kontsentratsioon.

 $pH_1 = pH$  0.2% enne ekvivalentspunkti. $pT = pH$  ekvivalentspunktis. $pH_2 = pH$  0.2% peale ekvivalentspunkti.

K = dissotsiatsioonikonstant.

(Toatemperatuur; happe ja aluse lahused võrdsete kangustega.)

K	1n-lahused			0.1n-lahused			0.01n-lahused		
	$pH_1$	pT	$pH_2$	$pH_1$	pT	$pH_2$	$pH_1$	pT	$pH_2$
	Nõrkade hapete tiitrimine tugevate alustega								
$10^{-3}$	5.5	8.3	11.0	5.6	7.8	10.0	5.70	7.35	9.0
$10^{-4}$	6.5	8.8	11.0	6.6	8.3	10.0	6.70	7.85	9.0
$10^{-5}$	7.5	9.3	11.0	7.6	8.8	10.0	7.70	8.35	9.0
$10^{-6}$	8.5	9.8	11.0	8.6	9.3	10.0	8.57	8.85	9.14
$10^{-7}$	9.5	10.3	11.0	9.56	9.8	10.13	9.25	9.35	9.46
$10^{-8}$	10.44	10.8	11.1	10.21	10.3	10.42	9.83	9.85	9.87
$10^{-9}$	11.16	11.3	11.39	10.78	10.8	10.82	10.35	10.35	10.35
$10^{-10}$	11.76	11.8	11.85						

Tabel III (järg).

K	1n-lahused			0.1n-lahused			0.01n-lahused		
	pH <sub>1</sub>	pT	pH <sub>2</sub>	pH <sub>1</sub>	pT	pH <sub>2</sub>	pH <sub>1</sub>	pT	pH <sub>2</sub>
	Nõrkade aluste tiitrimine tugevate hapetega								
10 <sup>-3</sup>	8.5	5.7	3.0	8.4	6.2	4.0	8.3	6.65	5.0
10 <sup>-4</sup>	7.5	5.2	3.0	7.4	5.7	4.0	7.3	6.15	5.0
10 <sup>-5</sup>	6.5	4.7	3.0	6.4	5.2	4.0	6.3	5.65	5.0
10 <sup>-6</sup>	5.5	4.2	3.0	5.4	4.7	4.0	5.43	5.15	4.86
10 <sup>-7</sup>	4.5	3.7	3.0	4.44	4.2	3.87	4.75	4.65	4.54
10 <sup>-8</sup>	3.56	3.2	2.9	3.79	3.7	3.58	4.17	4.15	4.13
10 <sup>-9</sup>	2.84	2.7	2.7	3.22	3.2	3.18	3.65	3.65	3.65
10 <sup>-10</sup>	2.26	2.2	2.15						

Tabel IV.

Mõnede ainete lahustuvuskorrutised ja nende negatiivsed logaritmid toatemperatuuril (~20°C).

Valem või nimetus	L	pL	Valem või nimetus	L	pL
AgBr	4 · 10 <sup>-13</sup>	12.4	CdS	4 · 10 <sup>-29</sup>	28.4
AgBrO <sub>3</sub>	5 · 10 <sup>-5</sup>	4.3	Ce <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2.6 · 10 <sup>-29</sup>	28.39
AgCl	1.1 · 10 <sup>-10</sup>	9.96	Ce(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.5 · 10 <sup>-10</sup>	9.46
AgCN	2 · 10 <sup>-12</sup>	11.7	CuBr	4.1 · 10 <sup>-8</sup>	7.39
AgCNS	1 · 10 <sup>-12</sup>	12.0	CuCl	1 · 10 <sup>-6</sup>	6.0
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5 · 10 <sup>-12</sup>	11.3	CuCNS	~1.6 · 10 <sup>-11</sup>	~10.80
Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 · 10 <sup>-12</sup>	11.3	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.9 · 10 <sup>-8</sup>	7.54
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	2 · 10 <sup>-12</sup>	11.7	CuJ	5 · 10 <sup>-12</sup>	11.3
Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2 · 10 <sup>-7</sup>	6.7	Cu(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.4 · 10 <sup>-7</sup>	6.85
AgJ	1 · 10 <sup>-16</sup>	16.0	CuS	8.5 · 10 <sup>-45</sup>	44.07
AgJO <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-8</sup>	7.7	Cu <sub>2</sub> S	2 · 10 <sup>-47</sup>	46.7
AgOH	2 · 10 <sup>-8</sup>	7.7	Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1.3 · 10 <sup>-21</sup>	20.89
Ag <sub>2</sub> S	1.6 · 10 <sup>-49</sup>	48.8	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.1 · 10 <sup>-18</sup>	17.5
BaCO <sub>3</sub>	7 · 10 <sup>-9</sup>	8.16	Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	1.2 · 10 <sup>-28</sup>	27.92
BaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.7 · 10 <sup>-7</sup>	6.77	HgO	1.4 · 10 <sup>-26</sup>	25.9
BaCrO <sub>4</sub>	2 · 10 <sup>-10</sup>	9.7	HgS	4 · 10 <sup>-53</sup>	52.4
BaJO <sub>3</sub>	6 · 10 <sup>-10</sup>	9.22	K-bitartrat	3 · 10 <sup>-4</sup>	3.5
BaSO <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-10</sup>	10.0	La <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-28</sup>	27.7
CaCO <sub>3</sub>	1.2 · 10 <sup>-8</sup>	7.92	La(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5.9 · 10 <sup>-10</sup>	9.23
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2 · 10 <sup>-9</sup>	8.7	MgCO <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-4</sup>	3.7
CaF <sub>2</sub>	3.5 · 10 <sup>-11</sup>	10.46	MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.6 · 10 <sup>-5</sup>	4.07
CaJO <sub>3</sub>	6.5 · 10 <sup>-7</sup>	6.19	MgF <sub>2</sub>	7 · 10 <sup>-9</sup>	8.16
CaSO <sub>4</sub>	6.1 · 10 <sup>-5</sup>	4.22	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	2.5 · 10 <sup>-13</sup>	12.6
CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.1 · 10 <sup>-8</sup>	7.96	Mg(OH) <sub>2</sub>	1.2 · 10 <sup>-11</sup>	10.92

Tabel IV (järg).

Valem või nimetus	L	pL	Valem või nimetus	L	pL
PbCO <sub>3</sub>	3.3 · 10 <sup>-14</sup>	13.48	TlBrO <sub>3</sub>	8.5 · 10 <sup>-5</sup>	4.07
PbC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3.4 · 10 <sup>-11</sup>	10.47	TlCl	1.5 · 10 <sup>-4</sup>	3.82
PbCrO <sub>4</sub>	1.8 · 10 <sup>-14</sup>	13.75	TlJ	2.8 · 10 <sup>-8</sup>	7.55
PbF <sub>2</sub>	7 · 10 <sup>-9</sup>	7.5	TlJO <sub>3</sub>	2.2 · 10 <sup>-6</sup>	5.66
PbJ <sub>2</sub>	1.3 · 10 <sup>-8</sup>	7.5	Tl <sub>2</sub> S	4.5 · 10 <sup>-23</sup>	22.35
Pb(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.2 · 10 <sup>-13</sup>	12.92	Atropiin	2.5 · 10 <sup>-7</sup>	6.6
PbS	1 · 10 <sup>-20</sup>	29.0	Brutsiin	1.2 · 10 <sup>-9</sup>	8.92
PbSO <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-8</sup>	8.0	Kiniin	4.5 · 10 <sup>-9</sup>	8.35
SrCO <sub>3</sub>	1.6 · 10 <sup>-9</sup>	8.80	Kokaiin	1 · 10 <sup>-8</sup>	8.0
SrC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 · 10 <sup>-8</sup>	7.3	Morfiin	3.1 · 10 <sup>-10</sup>	9.51
SrSO <sub>4</sub>	2.8 · 10 <sup>-7</sup>	6.56	Strühniin	4 · 10 <sup>-10</sup>	9.4
TlBr	2 · 10 <sup>-6</sup>	5.7			

Tabel V.

Mõnede kompleksühendite lagunemiskonstandid.

	K		K		K
$\frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$	6.8 · 10 <sup>-8</sup>	$\frac{[Cu^+] \cdot [CN]^4}{[Cu(CN)_4^{''}]}$	5 · 10 <sup>-28</sup>	$\frac{[Hg^{''}] \cdot [J]^4}{[HgJ_4^{''}]}$	5 · 10 <sup>-31</sup>
$\frac{[Ag^+] \cdot [NO_2]^2}{[Ag(NO_2)_2^+]}$	1.5 · 10 <sup>-3</sup>	$\frac{[HgCl_2] \cdot [Cl]^2}{[HgCl_4^{''}]}$	1 · 10 <sup>-2</sup>	$\frac{[Hg^{''}] \cdot [CN]^4}{[Hg(CN)_4^{''}]}$	4 · 10 <sup>-41</sup>
$\frac{[Ag^+] \cdot [S_2O_3]^{''}}{[AgS_2O_3^+]}$	1 · 10 <sup>-13</sup>	$\frac{[Hg^{''}] \cdot [Cl]^4}{[HgCl_4^{''}]}$	6 · 10 <sup>-17</sup>	$\frac{[Hg^{''}] \cdot [CNS]^4}{[Hg(CNS)_4^{''}]}$	1 · 10 <sup>-22</sup>
$\frac{[Ag^+] \cdot [CN]^2}{[Ag(CN)_2^+]}$	1 · 10 <sup>-21</sup>	$\frac{[Hg^{''}] \cdot [Br]^4}{[HgBr_4^{''}]}$	2.2 · 10 <sup>-22</sup>		

Tabel VI.

Mõningad hapendus-taandus-normaalpotentsiaalid (normaalvesinikelektroodi suhtes).

Reaktsioon	E <sub>0</sub> voltides	Reaktsioon	E <sub>0</sub> voltides
Zn <sup>''</sup> + 2e ⇌ Zn	-0.76	Ni <sup>''</sup> + 2e ⇌ Ni	-0.25
S + 2e ⇌ S <sup>''</sup>	-0.55	Sn <sup>''</sup> + 2e ⇌ Sn	-0.14
Cr <sup>'''</sup> + 3e ⇌ Cr	-0.51	Pb <sup>''</sup> + 2e ⇌ Pb	-0.13
Fe <sup>''</sup> + 2e ⇌ Fe	-0.44	Fe <sup>'''</sup> + 3e ⇌ Fe	-0.04
Cd <sup>''</sup> + 2e ⇌ Cd	-0.40	Ti <sup>''''</sup> + e ⇌ Ti <sup>'''</sup>	-0.04
Co <sup>''</sup> + 2e ⇌ Co	-0.26	2H <sup>+</sup> + 2e ⇌ H <sub>2</sub>	0.00

Tabel VI (järg).

Reaktsioon	$E_0$ voltides	Reaktsioon	$E_0$ voltides
$\text{Sn}^{++++} + 4e \rightleftharpoons \text{Sn}$	+0.05	$2\text{Hg}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0.92
$\text{Cu}^{++} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^{\cdot}$	+0.17	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons$	
$\text{Sb}^{+++} + 3e \rightleftharpoons \text{Sb}$	+0.20	$\rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.95
$\text{Sn}^{++++} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{++}$	+0.20	$\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	+1.0
$2\text{JO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e \rightleftharpoons$		$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.08
$\rightleftharpoons \text{J}_2 + 12\text{OH}^-$	+0.21	$\text{JO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{J} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.08
$\text{Bi}^{+++} + 3e \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0.23	$2\text{JO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e \rightleftharpoons$	
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.27	$\rightleftharpoons \text{J}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.19
$\text{Cu}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.34	$\text{Au}^{+++} + 2e \rightleftharpoons \text{Au}^{\cdot}$	+1.20
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0.41	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Co}^{+++} + 3e \rightleftharpoons \text{Co}$	+0.42	$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons$	
$\text{Feic}^{+++} + e \rightleftharpoons \text{Feoc}^{++++}$	+0.44	$\rightleftharpoons \text{Cr}^{+++} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.3
$2\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e \rightleftharpoons$		$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons$	
$\rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 12\text{OH}^-$	+0.48	$\rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.35
$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e \rightleftharpoons$		$\text{Au}^{+++} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.38
$\rightleftharpoons \text{Br}_2 + 12\text{OH}^-$	+0.51	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.40
$\text{Cu}^{\cdot} + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.52	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons$	
$3\text{J}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{J}_3^{\cdot}$	+0.54	$\rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.44
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons$		$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons$	
$\rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.54	$\rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.44
$\text{J}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{J}^{\cdot}$	+0.58	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e \rightleftharpoons$	
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons$		$\rightleftharpoons \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.49
$\rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.58	$\text{Au}^{\cdot} + e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.5
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightleftharpoons$		$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons$	
$\rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0.60	$\rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.52
$\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{\cdot}$	+0.61	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons$	
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e \rightleftharpoons$		$\rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.59
$\rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	+0.62	$\text{Ce}^{++++} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{+++}$	+1.60
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0.70	$2\text{HOBr} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons$	
$\text{Fe}^{+++} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}$	+0.76	$\rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.61
$\text{Hg}_2^{++} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0.79	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons$	
$\text{Ag}^{\cdot} + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.81	$\rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.64
$\text{Cu}^{++} + \text{J}^{\cdot} + e \rightleftharpoons \text{CuJ}$	+0.85	$\text{Co}^{+++} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{++}$	+1.79
$\text{Hg}^{++} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0.86	$\text{Pb}^{++++} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{++}$	+1.80
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0.90	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2.85

# Kirjandust keemilise analüüsi alalt.

## Valik tähtsamaist teoseist.

### A. Keemilise analüüsi teooria.

- Basset, H.: The Theory of Quantitative Analysis and its Practical Application. Routledge, 1925.
- Bjerrum, N.: Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen. Enke, 1914.
- Ostwald, W.: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. 7. trükk. Steinkopff, 1920.
- Smith, T. B.: Analytical Processes, A Physico-Chemical Interpretation. Longmans, 1929.

### B. Üldteoseid.

- Classen, A. (ja Cloeren, H.): Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. 2 köidet. Vieweg, 1901—1903.
- Classen, A.: Handbuch der analytischen Chemie, 2 köidet. 9. trükk. Enke, 1922—1924.
- Fresenius, R.: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 17. trükk. Vieweg, 1919.
- Fresenius, R.: Quantitative chemische Analyse, 2 köidet. 6. trükk. Vieweg, 1903—1905.
- Hillebrand, W. F. ja Lundell, G. E. F.: Applied Inorganic Analysis, with special reference to the analysis of metals, minerals and rocks. Wiley, 1929.
- Lunge, G. ja Berl, E.: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 5 köidet. 4.—8. tr. Springer, 4. köide, 1933.
- Margosches, B. M.: Die chemische Analyse. 30 köidet mitmesugustelt autoritelt (jätkub). Enke, 1907—1932.
- Rüdisüle, A.: Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente. 7 köidet (jätkub). Drechsel-Haupt, 1912—29.
- Scott, W. W.: Standard Methods of Chemical Analysis. 2 köidet. 4. trükk. Van Nostrand, 1925—1927.
- Treadwell, F. P.: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 2 köidet. Deuticke.
- I. Qualitative Analyse. 14. tr. 1930.
- II. Quantitative Analyse. 11. tr. 4. äratr. 1927.

Uksikute elementide kohta leiduvad analüütilised ülevaated ka anorgaanilise keemia käsiraamatuis, nagu:

- A b e g g, R. ja A u e r b a c h, F.: Handbuch der Anorganischen Chemie. Senini ilmunud 11 raamatut. Hirzel, 1905—1933.
- G m e l i n - K r a u t s Handbuch der anorganischen Chemie. 7. tr. 5 köidet 14 raamatus. Winter, 1907—1932. 8. trükk, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, senini ilmunud 31 vihku. Verlag Chemie, 1926—1933.

### C. Eriteoseid käesolevas osas käsitletud aladelt.

#### a. Kvalitatiivne analüüs.

- B i l t z, W.: Ausführung qualitativer Analysen. 4. trükk. Akad. Verl., 1930.
- B ö t t g e r, W.: Qualitative Analyse und ihre wissenschaftliche Begründung. 4.—7. trükk. Engelmann, 1925.
- N o y e s, A. A.: Qualitative Chemical Analysis. 9. trükk. Macmillan, 1926.
- N o y e s, A. A. ja B r a y, W. C.: Qualitative Analysis for the Rare Elements. Macmillan, 1927.

#### b. Mõõtanalüüs.

- B e c k u r t s, H.: Die Methoden der Massanalyse (ühtlasi Fr. Mohr'i Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode. 8. tr.). Vieweg, 1913. 2. (9.) trükk I osa, 1931.
- K o l t h o f f, I. M. (ja M e n z e l, H.): Die Massanalyse. I. Die theoretischen Grundlagen der Massanalyse. 2. trükk. Springer, 1930. II. Die Praxis der Massanalyse. 2. trükk. Springer, 1931. Sama ingliskeelses tõlkes N. H. F u r m a n'i poolt: Wiley, 1928—1929.

#### c. pH määramine.

- C l a r k, W. M.: The Determination of Hydrogen Ions. 3. trükk. Williams & Wilkins, 1928.
- K o l t h o f f, I. M.: Säure-Basen-Indikatoren. Ihre Anwendung bei d. colorimetr. Bestimmung d. Wasserstoffionenkonzentration. 4. trükk (varem „Der Gebrauch von Farbindikatoren"). Springer, 1932.
- K o l t h o f f, I. M.: Die kolorimetrische und potentiometrische pH-Bestimmung. Springer, 1932.
- M i c h a e l i s, L.: Die Wasserstoffionenkonzentration. I. Die theor. Grundlagen. 2. tr., Springer, 1922. II. Oxydations-Reductions-Potentiale. 2. trükk. Springer, 1933.

#### d. Füsioloogiline keemia.

- C o l e, S. W.: Practical Physiological Chemistry. 9. trükk. Baillière, Tindall & Cox, 1932.
- F o l i n, O.: Laboratory Manual of Biological Chemistry. Appleton & Co, 1925.
- H a w k, Ph. B. ja B e r g e i m, O.: Practical Physiological Chemistry. 10. trükk. Baillière, Tindall & Cox, 1931.
- M a t h e w s, A. P.: Physiological Chemistry. 5. trükk. Baillière, Tindall & Cox, 1930.

#### D. Tabelkogusid.

International Critical Tables of numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. Senini ilmunud 7 köidet. McGraw-Hill, (1926—1933).

L a n d o l t - B ö r n s t e i n : Physikalischemische Tabellen. 5. trükk. Senini ilmunud 5 köidet. Springer, (1923—1931).

Tables Annuelles de Constantes et Données Numeriques de chimie, de physique, de biologie et de technologie. Senini 8 köidet 15 raamatus. Gauthier-Villars, (1912—1932).

#### E. Väikesi tabelleid ja käsiraamatuid.

C a l e y, E. R.: Analytical Factors and Their Logarithms. Wiley, 1932.

Chemiker-Kalender. 3 osa. Peale tabelite ka igasuguseid muid konsept. ülevaateid. Ilmub iga aasta. Springer, 54. aastakäik 1933.

K ü s t e r, F. W. ja T h i e l, A.: Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. 35.—40. trükk. De Gruyter, 1929.

#### F. Ajakirju.

The Analyst (London).

Annales de Chimie analytique et de Chimie appliquée et Revue de Chimie analytique réunies (Paris).

Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition (Easton, U. S. A.).

Zeitschrift für analytische Chemie (Wiesbaden-München).

Peale nende ilmub anal. töid ka paljudes teistes keemilistes ajakirjades. Referaadid:

Chemical Abstracts (Easton, U. S. A.).

Chemisches Zentralblatt (Berlin).

## Nimede register.

- |                         |                          |                          |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Abegg 264               | Fajans 181, 183          | Knop 223                 |
| Auerbach 264            | Fehling 212, 231, 253    | Kogan 211                |
| Autenrieth 94           | Feigl 208                | Kohlrausch 125           |
| Barber 208              | Fellenberg 212           | Kolthoff, I. M. 73, 144, |
| Bassett 263             | Fischer, E. 79           | 146, 152, 155, 157, 162, |
| Beckurts 192, 204, 207, | Fischer, W. M. 223       | 168, 169, 183, 184, 185, |
| 264                     | Folin 244, 253, 255, 265 | 192, 194, 197, 203, 204, |
| Benedict 229, 231       | Fresenius 263            | 207, 208, 209, 210, 211, |
| Bergeim 265             | Gay-Lussac 182           | 214, 222, 223, 224, 225, |
| Berl 263                | Gmelin 250, 264          | 226, 258, 264            |
| Bettendorf 48           | Grünberg 170             | Kraut 264                |
| Biltz, W. 264           | Guareschi 80             | Kubina 224               |
| Bjerrum 146, 263        | Gunning 257              | Kurtenacker 210          |
| Blacher 169, 170        | Gustavson 207            | Köszegi 210              |
| Bray 224, 264           | Göckel 203, 223          | Küster 265               |
| Bruhns 205, 206, 207    | Günzburg 248             | Landolt 265              |
| Bunsen 205, 206, 207    | Haën De 224              | Lang, C. 223             |
| Burchard 239            | Hahn, F. L. 195, 221     | Lang, R. 201, 208, 211,  |
| Börnstein 265           | Hall 207                 | 223                      |
| Böttger 264             | Hantsch 157              | Laur 197                 |
| Caley 265               | Hawk 265                 | Legal 257                |
| Cassius 50              | Hay 251                  | Liebermann 239           |
| Charmandarjan 69        | Heller 240               | Liebig 184, 205          |
| Clark 174, 264          | Hempel 207               | Lubs 174                 |
| Classen 263             | Herrmann 211             | Luckow 221               |
| Cloeren 263             | Herzfeld 212             | Lugol 232                |
| Clos 195                | Hillebrand 263           | Lundell 263              |
| Cole 241, 265           | Holluta 215              | Lunge 263                |
| Conrath 223             | Hopkins 241              | Mach 211                 |
| Contat 203, 222         | Höeg 222                 | MacKenzie 224            |
| Čugajev 56              | Hübl 237                 | Manchot 219              |
| Dam van 224             | Jaffé 254, 255           | Mandel 238               |
| Débourdeaux 224         | Jolle 255                | Margueritte 218          |
| Dénigès 184, 205        | Kahlbaum 164             | Margosches 263           |
| Denis 244               | Kelling 248              | Marsh 48                 |
| Devarda 88, 105, 208    | Kilkson 122              | Mathews 265              |
| Diefenthäler 198        | Kirschbaum 195           | Mayr 195                 |
| Ditz 210                | Kissa 170                | Meade 207                |
| Eaton 125               | Kjeldahl 148, 255        | Mecklenburg 63           |
| Engle 207               | Klanfer 208              |                          |

Meissl 212	Raquet 217	Soxhlet 116, 212
Menzel, H. 264	Reifer 208	Stahre 98
Merck 164, 222	Reinhardt 219, 220	Stieglitz 157
Messinger 211	Reinitzer 223	Stschigol 183
Meulen van der 209	Richards 123	Sörensen 151, 164, 217
Michaelis 264	Richert 225	Thénard 59
Millon 240	Rinmann 60	Thiel 265
Mohr 170, 180, 181, 182, 183, 217	Romijn 211	Treadwell 125, 204, 263
Molisch 229	Rosenbach 250	Trommer 231
Moore 231	Rosenbaum 225	Turnbull 57, 81, 82
Mörner 244	Rosenthaler 207	Uffelmann 248
Müick 208	Rupp 207, 210	Volhard 183, 207, 223
Müller, E. 197, 198	Rüdisüle 263	Votoček 94
Nessler 73	Sahl 249	Walton 225
Neuberg 238	Salkowski 239, 254	Wartha 169
Nobel Le 257	Sartorius 125	Weatherill 125
Noyes 264	Schiff 80	Weidenfeld 208
Nylander 232	Schilff 254	Weil 254
Obermeyer 255	Schoorl 212, 213, 214	Weiler 221
Ostwald, Wi. 187, 263	Scott 263	Willard 207
Péan de St. Gilles 255	Selivanoff 234	Wilner 222
Pettenkofer 250	Signer 211	Windaus 94
Pfeifer 169	Simpson 224	Winkler 169, 170, 210
Pincas 106	Skrabal 218, 219	Wolff 183
Plichta 224	Smith 263	Wollak 210
Pregl 209	Someya 219	Zimmermann 219, 220
	Sommer 106	

## Ainete register.

Lühendid: *f* = füsioloogilis-keemilised katsed; *ind* = indikaator; *j* = jodomeetriline määramine; *k* = kesendusmeetod; *K* = disotsiatsioonikonstant; *kv* = tõestamine kvalitatiivselt; *p* = permanomeetriline tiitrimine; *põ* = tarvitamine põhinaena; *r-na* = reaktiivina; *s* = sadestus- või kompleksmeetod.

Isikunimega seotud aineid ja katseid tuleb otsida nimede registri abil.

- Aatomi ehitus 14  
Adsorptsioon-indikaator *s* 181  
Akro-dekstriin 236  
Aktiivne kloor *j* 200  
Alakloorishape *kv* 85  
Albumiin *r-na* 95  
Albuminuria 240  
Alisariinkold *ind* 159  
Alisariinpuna *ind* 256  
Alkoholid *p* 226  
Alumiinium *kv* 59  
Alumiiniumkarbiid 31  
Alused *k* 161  
    dissotsiatsioon 10  
    diss.-konstantide tabel 259  
Amfolüüt 17  
Amfoteersed elektrolüüdid 17  
Amiinohapped *kv f* 243  
Ammoniaak *k* 161, 162, 168; *K* 259  
Ammoonium *kv* 73  
Ammooniumkloriid, hüdroolüüs 16  
Ammooniumpolüsulfiid *r-na* 54  
Ammooniumsoolad *k* 168  
Analüüsi erikäike 107  
Analüüsi käik fosforhappe puhul  
    63, 68  
    fosforhappe puudumisel 55  
    Mo ja W puhul 107  
Analüütiline preparaat 164  
Aniliin *K* 259  
Anioon 10  
Anioonide lahus *kv* 75  
    rühmad 36, 76  
Antimon *kv* 48, 49  
    Sb<sup>III</sup> *j* 202; *p* 223; KBrO<sub>3</sub>-ga 202  
    sulamites 204  
    Sb<sup>V</sup> *j* 200, 206  
Arabinoos *j* 211, 212  
Argentomeetria 179  
Arsen, sadestamine 41, 42; *kv* 47  
    As<sup>III</sup> *j* 193, 196, 202; *p* 223;  
    KBrO<sub>3</sub>-ga 202  
    As<sup>V</sup> *j* 193, 202, 206  
Arsenat *kv* 91  
Arsenhape *k* 171; *K* 258  
Arsenidilahus *j* 195  
Arsenishape *K* 258  
Arsentrioksiid *põ j* 196  
Arvutamine 148  
Atsetaniliid 221  
Atseto-äädikhape 257  
Atsetat *kv* 103  
Atseton *f* 257; *j* 211  
    -ained *f* 256  
    -dikarbonhape 98  
Atsetonuria 257  
Aurud *kv* 22

- Baarium *j* 207; *k* 170; *kv* 68  
 -karbonatmeetod 60  
 -peroksüüd *j* 210  
 Baldrianhape (r.  $\text{KMnO}_4$ -ga) 225;  
 vt. ka palderjanhape  
 Bensaldehüüdsüaanhüdrin 205  
 Bensoehape *j* 207; *k* 165; *K* 258;  
*põ* *k* 164  
 Bilitsüaniin 251  
 Biliverdiin 251  
 Biureet-reaktsioon 241  
 Berliini sini 57, 82, 84  
 Bërüllium *kv* 114  
 Boor sulamites *kv* 114  
 Booraks *põ* *k* 163, 165  
 Booraksihelmes 28  
 Boorhape katioonide juures 51;  
*K* 258  
 Borat *kv* 96  
 Boriid 114  
 Bromat *j* 200; *kv* 88; *p* 224  
 Bromiid *j* 209; *kv* 80; *s* 182, 183, 184  
*kv* eraldamine  $\text{Cl}^-$ -st 86  
 Broom (vaba) *j* 199  
 -fenoolsini *ind* 159  
 -kresoolpurpur *ind* 159  
 -kresoolrohe *ind* 159  
 -tümoolsini *ind* 159  
 Brutsiin *K* 259; *r*-na *kv* 106  
 Büretid 127; kaliibrimine 135; kor-  
 rektuurtabel 135; kraanid 128; lu-  
 gemine 130, 131; sulgemisabinõud  
 128; täitmine 130; väljajooksu  
 kestus 135; väljalaskmine 130  
  
 D-vitamiin 238  
 Dekstriin 212; *f* 236  
 Destillatsioon-meetod *j* 205  
 Detsinormaalne lahus 138  
 Devarda sulam 88, 105; *j* 208  
 Diabetes mellitus 229  
 Dibroom-o-kresoolsulfoftaleiin *ind*  
 159  
 Dibroomtümooolsulfoftaleiin *ind* 159  
 Didüm *p* 221  
 Difenüülamiin 106  
 Difenüül-amiino-azo-p-bensoolsulfo-  
 hapu-Na *ind* 159  
 Dietüülamiin *K* 259  
 Dikromat *kv* 89; *j* 197, 201  
 Dimetüül-amiino-azobensool *ind* 159  
 -o-karbonhape *ind* 159  
 -sulfohapu-Na *ind* 159  
 as-Dimetüül-diamiinofenaziin-kloriid  
*ind* 159  
 Dimetüülglükosiim 56  
 Dimetüülkold *ind* 159  
 Dimetüülparafenüleendiamiinsulfat  
 79  
 Dimetüülsulfiid 114  
 Disahhariidid 234  
 Dissotsiatsiooni-konstant 11, 12  
 -suurus 11; tabel 258  
  
 Eelkatsed tahke ainega 23  
 vedelikuga 21  
 Eksogeenne kusihape 253  
 Ekssikaator 122  
 Ekvivalent-kaal 136  
 Ekvivalentens-joon 154  
 Ekvivalentspunkti vesinik-ioonide  
 • kontsentratsioon (tabel) 259  
 Elavhõbe,  $\text{Hg}^I$  *j* 207; *kv* 38, 39  
 $\text{Hg}^{II}$  *j* 207; *k* 170; *kv* 44; *p* 221  
 Elektroafiinsus 14  
 Elektroanalüüs 9  
 Elektrolüüt 10  
 toime raskesti lahustuvate ainete  
 lahustuvusse 14  
 Elektrolüütiline dissotsiatsioon 10  
 Elektronid 14  
 Elektrostaatilised tungid 12  
 Empiiriline lahus 135, 138  
 Endogeenne kusihape 253  
 Erütro-dekstriin 236  
 Etiketid pudelitel 145  
 Etüülalkohol *p* 225  
 Etüülamiin *K* 259  
 Etüülsulfiid 252  
  
 Faktor 140, 141, 142  
 Fenool 240; *K* 258  
 -ftaleiin *ind* 159  
 -puna *ind* 159  
 -sulfoftaleiin *ind* 159  
 Fenüülhüdrasiin *f* 230; *j* 205  
 Fermentid 245  
 Ferri tiitrimine stannoga 187, 190  
 Ferriammooniumsulfat *ind* 181  
 Ferritsüaniid *j* 197, 211; *kv* 81; *kv*  
 $\text{Feoc}'''$  kõrval 83;  $\text{CNS}'$  kõrval 82  
 Ferro ja ferri kõrvuti *kv* 57  
 Ferrosilikoalumiinium 113

- Ferrotsüaniid *j* 211; *kv* 82; *p* 224  
*kv* CNS' kõrval 82; Feic''' kõrval  
 57, 82  
 Ferrum reductum *p* 222  
 Fluoriid *kv* 101  
 Fluorvesinikhape *K* 258  
 Fosfat *f* 253; *kv* 90  
 Fosfiid *kv* 113  
 Fosfor sulamites *kv* 113  
 Fosforhape *k* 161, 170; *K* 258; *kv*  
 52; eraldamine 63, 64  
 Fosforishape *k* 171  
 Fosforsool 29  
 Formaldehüüd ehk formaliin *j* 211  
 Formiat *kv* 102  
 Fruktoos 212, 233  
 Ftaalhape *K* 258  
 Furfural 229
- Gaas-analüüs 9  
 Galaktoos *j* 211, 212  
 Galleenhape *p* 226  
 Glükogeen *f* 236  
 Glükokoll *K* 258, 259  
 Glükool *p* 226  
 -hape *K* 258; *p* 226  
 Glükoos *f* 229, 233 (kvant.); *j* 211,  
 212  
 Glükosuria 229  
 Glütseriin-reaktsioon joodiga 212; *f*  
 238; *p* 226  
 Glütseroos 238  
 Grafiit 114  
 Gramm-ekvivalent 135
- Hapendajad 18  
 Hapendumine 14, 18  
 Hapendus-taandus-meetodid 186  
 Hapendus-taandus-potentsiaal 186  
 Hapete dissotsiatsioonikonstantide  
 tabel 258  
 Hapnik (lahust.) *j* 210  
 joodilahuses (korr.) 202  
 Happe dissotsiatsioon 10  
 Happed *j* 198; *k* 160, 161, 164, 170  
 Happe halogeniid 31  
 Hapuvärvus 157  
 Heksa-atseeto-triferri-ioon 103  
 Heksoosid *f* 229  
 Hematiit *p* 220  
 Hemolüsiinid 238  
 Heparid reaktsioon 29, 100
- Hõbe *kv* 38, 39; *p* 221; *s* 182, 183  
 Hüdrasiin *j* 205; *K* 259; *p* 224  
 Hüdroksüülamiin *K* 259; *p* 224  
 Hüdroksüül-ioon 10  
 Hüdroolüüs 16  
 „Hüpe” tiitrimisreaktsioonil 154  
 Hüpoklorit *j* 200; *kv* 85
- Indigokarmiin 162  
 Indigolahuse valastajad 76  
 Indigosulfohapped *ind* 191  
 Indikaan *f* 254  
 Indikaator 126 (defin.); *k* 159 (ta-  
 bel); *s* 179, 181, 183; redoks- 191;  
 sega- 161; valik 160  
 Indoksüül 254  
 Indool 252, 254  
 Induktsiooniperiood 218  
 Inglise kraad (veekalkus) 168  
 Inkubatsiooniperiood 218  
 Ioon-eksponent 178  
 Iooni aktiivsus 14; elektrilaeng 11  
 Isopropüülalkohol *p* 226
- Jodat *j* 196, 200; *kv* 88; *p* 224  
 Jodiid *j* 209; *kv* 79; Br' kõrval 81;  
 eraldamine Cl'-st 86; *s* 182, 183, 184  
 Jodomeetria 193  
 veavõimalusi 198  
 Jood (vaba) *j* 199  
 kaalumine 139, 194, 200  
 -kolvid 194  
 -meetodid 193  
 -tinktuur 199  
 -tiosulfat-reaktsioon, leelise mõ-  
 ju 198  
 -tärklistpaber 86  
 -tärklistreaktsioon 193, 194  
 Joodi-joodkaaliumilahus 194  
 -lahuse valastajad 77  
 Jootetoru 29  
 Järeksinistumine 199  
 Järeljooksu viga 130  
 Järjestusarv 14
- Kaal-analüüs 9  
 Kaalium *kv* 72  
 -bijodat 139; *põ* *k* 166  
 -bikarbonat *k* 168  
 -bromat 139  
 -dikromat 139; *põ* *j* 197  
 -ferritsüaniid *põ* *j* 197  
 -hüdroksüüd *k* 167; *kv* 21

- Kaaliumjodat *põ* *j* 196  
 -karbonat *k* 167, 168; *kv* 21  
 -kromat *ind* 180  
 -palmitadilahus 170  
 -permanganadilahus 140; 216;  
 hapenduspotentsiaal 215; va-  
 lastajad 76  
 -tsüaniidi hüdroliiis 16  
 Kaalumine 122  
 Kaalutise parajus 148  
 Kadmium *j* 207; *kv* 46; *p* 221  
 -atsetatpaber 114  
 Kakodüüloksiid 103  
 Kalomel *j* 207  
 Kaltsium *k* 170; *kv* 68; *p* 221  
 Kaneelhape *K* 258; *p* 226  
 Karbamiid 106  
 Karbiid 114  
 Karbonat *k* 167, 168; *kv* 92  
 Karmiinfibriin 246  
 Kateklaasid 122  
 Katioon 10  
 Katioonide anal. rühmad 35  
 Kesenduse käik 153; hüppe olene-  
 vus diss. kraadist 155, tempera-  
 tuurist 155  
 Kesenduse kõver 153; hüdroliiis  
 mõju 156  
 Kesendusmeetodid 150  
 Kiniin *K* 259  
 Kirjandust keemilise analüüsi alalt  
 263  
 Kirmed söel 30  
 Klaaspulgad 122  
 Kloor (vaba) *j* 199  
 -lubi *j* 200  
 Klorat *j* 206, 210; *kv* 104, 105; *p* 224  
 Kloriid *f* (kuses) 252; *kv* 86; *Br* ja  
*J* kõrval *kv* 87; *j* 209  
 Kokaiin *K* 259  
 Kolesterool *f* 238  
 Koleteliin 251  
 Kompleksioon 14  
 stabiilsus 16  
 Kompleksmeetodid 177  
 Komplektsüaniid *kv* 33  
 Komplektsühendite lagunemiskons-  
 tandid (tabel) 261  
 Konduktomeetria 127  
 Koobalt *j* 207; *kv* 56; *p* 221  
 Korrekturetabel büretile 135, vihti-  
 dele 125  
 Korund 115  
 Kreatiniin *f* 254  
 Kresoolpuna *ind* 159  
 Kromat *j* 200; *kv* 89  
 Kromüülkloriid 86  
 Kroom *kv* 58; *CrIII* *j* 207, *p* 223;  
*CrVI* *j* 197, 200 *p* 219, 224  
 -hape *k* 171  
 -raud 115  
 -ülilhape 58  
 Ksantoproteiinreaktsioon 240  
 Ksüloos 212  
 Kuivati 122  
 Kuld *kv* 49  
 Kuldpurpur 50  
 Kurkuma-paber 96  
 Kusi *f* 252  
 -aine (reaktsioon joodiga) 212  
 -hape ( $H_2O_2$ -s) 221; *f* 253  
 Kuumutamiskatse 23  
 söel 29  
 Kvarts *kv* 115  
 Kümnendiknormaalne lahus 138  
 Lab-ferment 247  
 Lahustuvuseksponent 178  
 -korrutis 14, 177; tabel 260  
 Lakmus 158  
 Laktoos *f* 233, 234; *j* 211, 212  
 Lantan *p* 221  
 Leegi värvimiskatse 27  
 Leelised ja leeliskarbonadid kõrvu-  
 ti *k* 167, 168; *kv* 21  
 Leelismuldmetallid *k* 170  
 Leelivärvus 157  
 Liitium *kv* 73  
 Logaritmidega arvutamine 149  
 Loistamine 115  
 Lõpp-periood 218  
 Lämmastik *kv* 114; kvant. 148, 255  
 Magneesium *j* 207; *k* 170; *kv* 71;  
 Ca kõrval *k* 170  
 Maltoos *f* 233, 234; *j* 211, 212  
 Mangan *j* 207; *kv* 58; *p* 223  
 -dioksiid *p* 224  
 Manniit *p* 226;  $J_2$ -tarv. 212  
 Mannos *j* 212, 214  
 Maokartsinoom 247  
 Maofermendid *f* 246  
 Maosisaldis *f* 247, 248  
 Massitoime seadus 11  
 Mennik *p* 224

- Merivaikhape 225; *j* 207; K 258  
Merkuurialitsüülhape r-na 105  
Merkuuronitrat r-na 90  
Metaborat *kv* 96  
- fosfat *kv* 95  
- tinahape r-na 63  
Metallsulamid *kv* 110  
Metüleensini 79, 162, 191  
Metüülalkohol *p* 226  
- amiin K 259  
- kold (Di-) *ind* 159  
- oranž *ind* 159  
- puna *ind* 159  
Milliliiter (ml) 127  
Millivaal 169  
Mineraalhapped *j* 206; *k* 160, 170  
Mineraalide analüüs *kv* 115  
Molaarne lahus 138  
Molübden *j* 206; *kv* 50; *p* 219  
- sini 92  
Monosahhariidid *f* 229  
Mool 136  
Morfiin K 259  
Moriin r-na 60  
Mureksiidi-test 253  
Mutsiin-reaktsioon 245  
Mõrumandlivesi *j* 205  
Mõõtanalüütilised lahused 135  
reaktsioonid 126  
Mõõtkolb 127; täitmise 129; kaliib-  
rimine 133  
Mõõtlahused 126; valmistamine 139;  
hoidmine 140  
Mõõtriistad 127; käsitsemine 128;  
kaliibrimine 131, 143  
Möödud kalkus *k* 168, 169  
Naatrium *j* 208; *kv* 72  
- aziid 106  
- bikarbonat 163; *k* 168  
- formiat ( $J_2$ -tarv.) 212  
- hüdroksüüd *k* 161, 167; mõõt-  
lahuse valm. 163, 165  
- karbonat *k* 167, 168; *kv* 21; *põ*  
*k* 164  
- kloriid 139; *põ* *s* 179  
- oksalat 139; *põ* *k* 164; *põ* *p* 217  
- peroksüüd *j* 210; *p* 221  
- tiosulfat 140; mõõtlahuse valm.  
ja püsivus 195, 196  
Neutraalpuna *ind* 159  
Neutraliseerimismeetodid 150 (vt.  
kesendus-)  
Nikkel *kv* 55; *p* 221  
Niob 116  
Nitrat *kv* 105, 106; *p* 224  
Nitrit *kv* 105, 106; *p* 222  
Nitron r-na 106  
Nitroprussiid-Na r-na 79  
Normaal-lahus 135  
- potentsiaal 187; tabel 261  
- temperatuur 143  
- vesinik-elektrood 187  
Nukleoproteiinid 251  
Oblikhape *j* 207; *k* *põ* 165; K 258;  
*kv* 53; *põ* 142  
mõõtlahusena 216  
Oksalat *kv* 94; F' kõrval 95;  $SO_3''$   
ja  $S_2O_3''$  kõrval 95; *p* 217  
Oksekivi (SbIII) *j* 202  
Oksüdans 187  
Oksüdatsioon 14, 18 (vt. hapendus)  
Oksüdeerijad 18  
Orgaanilised ained, kõrvaldamine  
34, 52, 53, 116  
*f* (kuses 253; *j* 211; *p* 225; happed  
*j* 207  
Ortokreesoolsulfoftaleiin *ind* 159  
Osasoonid 230  
Palderjanhape (r.  $As_2O_3$ -ga) 103  
Pankrease fermendid *f* 249  
Para-nitraniliin-azosalitsüülhapu-  
Na *ind* 159  
„Paras” hulk 147  
Parkhape *p* 226  
Paukkuld 50  
Pealkirjad mõõtlahuste pudelitel  
145  
Pe-ha 151  
Pentabroomatseton 98  
Pepsiin *f* 246  
Pepsinogeen *f* 246  
Perborat *j* 210; *p* 221  
- jodat *j* 200  
- karbonat *j* 210; *p* 221  
- klorat *kv* 103  
- manganat *j* 200; *kv* 104; kõr-  
valdam. 104; mõõtlahuse valm.  
216; tselluloosi toime 104  
- manganomeetria 215  
- oksüüdid *j* 206, 210; *p* 221

- Pesupudelid 122  
 pH mõiste 151; arvutamine 151  
   kolorim. määram. 172, 175  
 Piima hüübimine 247  
 Piimhape *f* 248; *j* 207; K 258; *p* 226  
 Pikriinhape K 258  
 Pikriinhape-test 232  
 Pilliroosuhkru hüdrolüüs 212, 233  
 Pipett 128; kaliibrimine 134; lugem.,  
   täitm., väljalaskm. 130  
 Plaatina *kv* 50  
   -purpur 50  
 Pleeklubi *j* 200  
 Plii *j* 207; *k* 170; *kv* 38, 44, 46; *p* 221  
   -dioksüüd *j* 206; *p* 224; hapen-  
   dajana 19; r-na 58  
 Plumbitpaber 57  
 Polüsahhariidid *f* 235  
 Potentsiomeetria 127  
 Prantsuse kraad (veekalkus) 168  
 Propioonhape 225  
 Propüülalkohol *p* 226  
 Protokoll 121, 123  
 Pruun ring 105  
 Ptüaliin *f* 245  
 Puhastuslahus 128  
 Puhver 172; -lahused e. -segud 172  
 Puhverduisvõime 173  
 Põhiained 140, 142; *j* 196; *k* 163; *p*  
   217; *s* 179  
 Päävaraamat 121  
 Põordeala 158  
 Püridiin K 259  
 Püroantimonhapu-K (hapu-) r-na  
   72  
 Pürofosfat *kv* 95  
 Pürofosforhape K 258  
 Pürolusiit *j* 206; *p* 224  
 Püsiv kalkus *k* 168, 169  
  
 Ramnoos *j* 212  
 Rasvad *f* 237  
 Rasvhapped *f* 237  
 Raud *kv* 57; met. oksüüdide kõrval  
   *p* 222; FeII *j* 202; *p* 218; FeIII  
   *j* 202, 206; *p* 219  
   -maarjas *ind* 181  
 Redoksindikaator 191  
 Reduktor 187  
 Reduktsioon 14, 18  
   vt. taandamine  
 Redutseerijad ained 18  
  
 Resortsinool-HCl-reaktsioon 234  
 Rodamiin 6G *ind* 183  
 Rodaniid *kv* 83; *s* 179, 181, 183, 184  
 Roosuhkur *f* 234; *j* 212  
 Rubiidium *kv* 74  
 Rübude analüüs *kv* 115  
 Räni sulamites *kv* 113  
 Ränihape *kv* 91; kõrvaldam. 37; 3.  
   kat. rühma juures 51; skelett 29,  
   91  
  
 Sadestusköover 177, 178  
   -meetodid 177  
 Sahharoos *f* 234; *j* 212  
 Saksa kraad (veekalkus) 168  
 Salitsüülhape *j* 207; K 258; *p* 226  
 Salpeetrishape K 259  
 Sapikivid 238  
 Sapp *f* 251  
 Seatina 4; vt. plii  
 Seebid *f* 238  
 Seedetrakti fermentid *f* 245  
 Sega-indikaator 161  
 Selen katalüsaatorina 117  
 Selenat *j* 206  
 Selenit *p* 224  
 Sidrunhape *j* 207; K 259; *kv* 98; *p*  
   226  
 Silikat *kv* 91  
 Silikofluoriid *kv* 100; F' kõrval 101  
 Silitsiid *kv* 113  
 Sinihape K 259  
 Sipelghape *j* 207; K 259; *p* 225  
 Skatool 252  
 Sooda *põ* *k* 163, 164  
   -tikk 30  
 Sool 11  
 Soolhape *k* 161, 170; mõõtlahusena  
   163; *põ* *j* 198  
 Spektraalanalüüs 9  
 Spinell 115  
 Stannokloriid taandajana *p* 220  
 Strontsium *j* 207; *k* 170; *kv* 68; *p*  
   221  
 Strühniin K 259  
 Strühniinsulfat r-na 90  
 Sublimaat *j* 207; *p* 224  
 Suhkur *f* 229; *j* 212  
 Sulamid *kv* 110  
 Sulfat *f* (kuses) 252; *j* 210; *kv* 100  
 Sulfaniilhape K 259

- Sulfaniilhapu-azoresortsiin-Na *ind*  
159
- Sulfiid *j* 204 ( $\text{SO}_3'' + \text{S}_2\text{O}_3''$ ) 210;  
*kv* 78, 79; *p* 224
- Sulfit *j* 204; *kv* 93; *p* 224
- Söötteleised *k* 167
- Sülg *f* 245
- Süsihape K 259
- Süsihüdratid *f* 229
- Süsinik sulamites *kv* 114
- Taandajad ained 18
- Taandumine 14, 18
- Tagasitiirimine 147
- Tahked ained *kv* 23
- Tallium *kv* 39
- Tantal 116  
-hape, reaktsioon kurkuma-pa-beriga 96
- Tartrat *kv* 96
- Tasakaal elektrolüüdilahuses 11
- Tasakaalukonstant 187
- Tauriin 252
- Tellurat *j* 206
- Tellurhape *j* 206
- Tellurit *p* 224
- Temperatuuri mõju klaasnõudele 132, mõõtlahustele 143
- Teras 113
- Tetraborhape 96
- Tetrabroomfenoolsulfoftaleiin *ind*  
159
- Tetrabroom-m-kresoolsulfoftaleiin *ind*  
159
- Tiiter 126
- Tiitrimine 126
- Tilkkatse 179
- Tina *kv* 48, 49; Sn<sup>II</sup> *j* 203; *p* 223; Sn<sup>IV</sup> *j* 204; *p* 219
- Tio 206
- Tiosulfat *j* 193, 196, 210 (S'' ja SO<sub>3</sub>'' kõrval); mõõtlahuse valm. 195, 196; *kv* 93; *p* 224  
-bakterid 195
- Titaan *kv* 65; Ti<sup>III</sup> *p* 223; Ti<sup>IV</sup> *p* 219
- Tooriumnitrat r-na 82
- Trietüülamiin K 259
- Tropeoliin 0 *ind* 159
- Tropeoliin 00 *ind* 159
- Trüpsiin *f* 249
- Trüptofaan *f* 241, 244
- Tseerium *p* 221  
-dioksiid *j* 206
- Tseesium *kv* 74
- Tsink *j* 207, 208; *k* 170; *kv* 60; *p* 221  
-amalgaami walm. 219  
-oksiidammoniaak r-na 91  
-uranüülsetat r-na 73
- Tsircoonhape, mõju kurkuma-pa-berile 96
- Tsitrat *kv* 98
- Tsüanat *kv* 99
- Tsüaniid *j* 205; *kv* 33, 84; eraldam. Cl', Br'- ja J'-st 85; *s* 182, 183, 184
- Tsüstein *f* 243; (S) 252
- Tsüstiin (kuses, S) 252
- Tuhastamine 116
- Tugev elektrolüüt 12
- Tõeline liiter 131
- Tärklis *f* 235
- Tärkliselahus 193, 194
- Töö kava ja kord 121
- Tümooll *f* 240
- ftaleiin *ind* 159  
-sini *ind* 159  
-sulfoftaleiin *ind* 159
- Türosiin *f* 240, 243
- Vaal 136
- Vabad happed *k* 170
- Valentselektron 14
- Valgud *f* 240
- Vanaadium *j* 206; *kv* 114; *p* 219
- Vask *kv* 45  
Cul *j* 201; *p* 223  
Cull *j* 201; *p* 221  
-sulfiidi lahustuvus NH<sub>4</sub>-polüsulfiidis 45
- Vesi, dissotsiatsioon 12, 16; dissots. konstant 150, 258 (tabel); -joon 154; kalkus *k* 168
- Vesinik-eksponent 151  
-ioon 14; kontsentratsioon 150  
-ühilapend *j* 210; K 259; *kv* 22; *p* 221
- Viga tiitrimisel 146
- Vihtide kaliibrimine 122; tabel 124; ratsion. kast 125
- Viinhape *j* 207; K 259; *kv* 96; *p* 225, 226
- Vismut *j* 207; *kv* 45; *p* 221, 224; re-dutseerim. suhkruka 232

Volfram *kv* 109; *p* 219  
Võihape, reaktsioon As-ga 103  
Võrdluslahus tiitrim. 161  
Väärisgaaside ehitus 14  
Väävel, kuses 252; sulamites 114  
-dioksüüd *j* 204  
-hape *k* 161, 170; K 259; *kv* 100  
-vesinik *j* 204; K 259; *kv* 78; sa-  
destam. temaga 42  
Väävlishape *j* 204; *k* 171; *kv* 93  
  
Uraan *kv* 66; *p* 219

Õunhape *j* 207; *p* 226  
  
Äädikhape *j* 207; *k* 162, 163; K 259;  
*kv* 103; reakts.  $\text{KMnO}_4$ -ga 225  
Äädikhappeanhüdriid *p* 225  
-puhver 172  
  
Üldkalkus *k* 168, 169  
Üldleeline *k* 167  
Ületitrimine 141  
Ülikroomhape, tekkim. 86