TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

Kvalitatiivne POOLMIKROANALÜÜS

TARTU 1962

A-21106

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL
ANALÜÜTILISE KEEMIA KATEEDER

Kvalitatiivne POOLMIKROANALÜÜS

TARTU 1962

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, I8

КАЧЕСТВЕННЫЙ ПОЛУМИКРОАНАЛИЗ
На эстонском языке

Arh.
Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu
206

Vastutav toimetaja E. Männik
Korrektor E. Oja

TRÜ rotaprint 1962. Trükipoognaid 14,25.
Tir. 500 eks. MB 01412. Tell. nr. 671.

Hind 43 kop.

EESSÕNA.

Käesolev õppevahend on mõeldud kvalitatiivse poolmikroanalüüsi praktikumi juhendiks TRÜ Arstiteaduskonna I kursuse üliõpilastele.

Juhendis on käsitletud anorgaaniliste ühendite analüüsi teoreetilisi aluseid, analüüsimeetodeid ja praktilisi töövõtteid.

Juhend vastab meditsiinilistes instituutides kehtivale analüütilise keemia õppeprogrammile.

Käesoleva juhendi koostamisel on võetud aluseks õpik A. Й. Горбузов, В. П. Мишин, В. К. Тиле "Качественный химический полумикроанализ" Медгиз, М.,1960.

TRÜ analüütilise keemia kateedri töökogemuste põhjal on täiendatud II, IV, VII-VIII, XI, XIII peatükke ning on koostatud analüüsiskeemid (I-V), tabelid (nr.3-12) peatükid XII ja XVII ja § 79-80 kasutatud kirjanduse loetelus märgitud õpikute alusel.

Juhendi koostamisest võtsid osa analüütilise keemia kateedri õppejõud:

ass. M. L. Allsalu (ptk. VI-VII, X-XI),
ass. Ü. Haldna (ptk. I, VIII, IX ja sissejuhatus),
ass. M. Kanter (ptk. II-III, XIV),
v.-õp. E. Männik (ptk. XII-XIII),
ass. E. Pedak (ptk. IV-V, XV-XVI, XVII, § 78-80),

S i s s e j u h a t u s .

§ 1. Analüütilise keemia aine ning tema tähtsus teaduses ja praktikas.

Analüütiline keemia on teadus ainete ja nende segude keemilise koostise määramise meetoditest. Analüütiline keemia jaguneb kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks keemiliseks analüüsiks. Kvalitatiivse keemilise analüüsi ülesandeks on kindlaks teha, millistest keemilistest elementidest (ioonidest) koosneb uuritav aine või ainete segu. Kvantitatiivne keemiline analüüs aga annab vastuse küsimusele, kui palju on mingit määratavat komponenti (keemilist elementi, iooni või ühendit) uuritavas aines või ainete segus. Kvalitatiivne analüüs eelneb alati kvantitatiivsele analüüsile, kuna mistahes komponendi kvantitatiivse määramise meetodi valik sõltub uuritava aine kvalitatiivsest koostisest.

Analüütilisel keemial on suur tähtsus nii teaduses kui ka praktikas. Kõik meie teadmised meid ümbritsevate kehade, sealhulgas ka organismide keemilise koostise kohta on saadud analüütilise keemia meetodite abil. Analüütilise keemia meetodeid kasutatakse laialdaselt sanitaarhügieenilistes laboratooriumides, kus teostatakse tööstusettevõtete õhu, joogivee ja roiskvete, toiduainete jms. analüüse; sama on kehtiv kliiniliste laboratooriumide kohta, kus analüüsitakse verd, maomahla, uriini jms. mitmesuguste haiguste diagnoosimiseks. Erakordse tähtsusega on analüütilise keemia meetodid füsioloogilistes ja biokeemilistes laboratooriumides, kus määratakse üksikute organite või kudede (samuti ka tervete orga-

nismide) keemilist koostist ja uuritakse mitmesuguseid aine-vahetusprotsesse, valkude ehitust jne. Mitte väiksem ei ole ka analüütilise keemia tähtsus tööstuse ning põllumajanduse seisukohalt. Analüütilise keemia meetodeid kasutatakse väga laialdaselt tooraine, poolproduktide ja valmistoodangu kvaliteedi määramiseks, samuti paljude tehnoloogiliste protsesside kontrollimisel.

Sageli sõltub ühe või teise teadusliku või praktilise ülesande lahendamine sellest, kuivõrd õnnestunult on valitud selle ülesande lahendamiseks vajalike keemiliste analüüside teostamise meetodid.

Analüütilise keemia praktikumis tutvustatakse üliõpilast-meedikut peamiselt nende keemilise analüüsi meetoditega (ja tehniliste võtetega), mis leiavad laialdast rakendamist kliinilistes ning sanitaar-hügieenilistes laboratooriumides. Sealjuures õpetatakse üliõpilast tegema iseseisvaid järeldusi mitmesuguste keemiliste protsesside sisu kohta, lähtudes vaadeldavate protsesside välistest efektidest (sademe tekkimine, värvuse muutus jne.). Praktikumi käigus omandab üliõpilane kogemusi laboratoorsete katsete teostamiseks ning nendest tulenevate üldistuste tegemiseks, samuti tutvub teoreetilise ja praktilise keemia mõningate osadega, mis on hiljem vajalikud bioloogia, biokeemia, füsioloogia, farmakoloogia ja rea teiste eriainete õppimisel.

§ 2. Kvalitatiivse analüüsi meetodid.

Ainete keemilise koostise määramiseks kasutatakse nii keemilisi kui ka füüsikalis-keemilisi meetodeid.

Kvalitatiivse analüüsi keemilised meetodid põhinevad uuritava elemendi või tema ühendi iseloomulike keemiliste reaktsioonide kasutamisel. Aineid, mille toimel nimetatud reaktsioonid aset leiavad, nimetatakse reaktiivideks antud elemendile või tema ühendeile. Ülalmainitud keemilisi reaktsioone nimetatakse erireaktsioonideks antud elemendile või tema ühenditele. Erireaktsioonidelt nõutakse, et neil oleks

mingi väliselt märgatav tunnus: sademe tekkimine või lahustumine, gaasi eraldumine, lahuse värvuse muutus jne. See võimaldab meil kindlaks teha, kas vastav reaktsioon toimub või mitte. Peale selle nõutakse erireaktsioonidelt, et nad oleksid spetsiifilised, s. o. et võimalikult ainult üks element või ühend annaks antud reaktiiviga vaadeldava erireaktsiooni. Vastasel korral hakkavad elemendid (ühendid) segama üksteise tõestamist, sest ei saa enam otsustada, milline element (ühend) kutsus esile vaadeldava erireaktsiooni.

Näiteks väävelhappe (täpsemalt SO_4^{2-}-iooni) tõestamisel kasutatakse reaktiivina baariumkloriidilahust, mis annab SO_4^{2-}-iooniga vees ja hapetes lahustumatu valge sademe (baariumsulfaat):

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2HCl.$$

Ammooniumisoolade reaktiiviks on mistahes tugev leeline, mis ammooniumisooladest tõrjub välja ammoniaagi:

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

Ammoniaagil on iseloomulik lõhn, mille järgi teda võib ära tunda. Samuti muudab ta märja punase lakmuspaberi siniseks (tekkiva NH_4OH dissotsiatsioonil vabanevate OH^--ioonide toimel).

Kvalitatiivse analüüsi füüsikalis-keemilised meetodid on rajatud uuritava elemendi või tema ühendi mingi füüsikalise tunnuse jälgimisele. Nendeks füüsikalisteks tunnusteks võivad olla näiteks ainete kiirgusspektrid või neeldumisspektrid (spektraalanalüüs), kristallide kuju ja värvus (mikrokristalloskoopiline analüüs), sulamistemperatuur (termiline analüüs), adsorptsioonivõime mitmesugustel adsorbentidel (kromatograafiline analüüs), ultraviolettkiirte poolt esile kutsutud helenduse värvus (luminestsentsanalüüs) jne.

Käesolevas praktikumi juhendis vaadeldakse peamiselt anorgaaniliste ainete kvalitatiivse analüüsi keemilisi meetodeid.

Aine analüüsi võib teostada nii "märjal" kui ka "kuival" meetodil. Esimesel juhtumil lahustatakse analüüsitav aine

vees, hapetes või alustes. Saadud lahusele toimitakse vastava reaktiivi lahusega. Enamik erireaktsioone, mida käsitletakse käesoleva juhendi praktilises osas, teostatakse "märjal" meetodil. Teisel juhtumil kasutatakse analüüsiks vahetult tahket ainet. Sealjuures põhineb aine koostise määramine tavaliselt tema omadusel värvida põleti leeki või anda värvilisi "helmeid" sulamisel booraksiga ja naatriumdivesinikfosfaadiga (plaatintraadist keeratud aasa küljes).

Sõltuvalt analüüsiks võetavast aine kogusest eristatakse järgmisi analüüsimeetodeid:

1. Makroanalüüs - analüüsiks võetakse suhteliselt suur hulk ainet: 0,1 ÷ 1,0 g tahket ainet või 10 - 50 ml lahust.

2. Poolmikroanalüüs - analüüsiks võetakse 10 ÷ 100 mg tahket ainet või 0,5 ÷ 5 ml lahust.

3. Mikroanalüüs - analüüsiks võetakse 1 ÷ 10 mg tahket ainet või 0,1 ÷ 0,5 ml lahust.

4. Ultramikroanalüüs - analüüsiks võetavad aine kogused on veel umbes 10 korda väiksemad kui mikroanalüüsi puhul.

Ülalloetletud analüüsimeetodid ei erine üksteisest mitte ainult analüüsiks võetavate aine koguste poolest, vaid ka tehniliste võtete poolest, mida kasutatakse analüüsi teostamisel. Üldiselt on analüüsi tehnika seda keerulisem, mida väiksema uuritava aine kogusega teostatakse analüüse.

§3. Kvalitatiivse keemilise analüüsi ajaloost.

Kvalitatiivse keemilise analüüsi ajalugu on tihedalt seotud tootmise ning loodusteaduste arenguga.

Juba kauges minevikus (meie ajaarvamise algul ja isegi enne seda) tunti üksikuid kvalitatiivseid katseid metallide määramiseks maakides. Kuid sellel perioodil ja samuti sellele järgnenud algkeemia perioodil (2. - 16. saj.) ei eksisteerinud kvalitatiivne keemiline analüüs veel kui teaduslik distsipliin. Alles jatrokeemia (ιατρος = arst) perioodil (16. - 17. saj.), mida iseloomustab tihedate sidemete tekkimine keemia ja meditsiini vahel, algab kvalitatiivse analüü-

si laialdasem uurimine ja rakendamine.

17. saj. teisel poolel tegutses väljapaistev teadlane Robert Boyle, kes oluliselt täiendas olemasolevaid keemilise analüüsi meetodeid ja rajas aluseid uutele meetoditele. Ta töi esimesena keemiasse "analüüsi" mõiste selle kaasaegses tähenduses. R. Boyle soovitas rea reaktiive mitmesuguste ainete määramiseks sademe tekkimise põhjal, näiteks väävelhappe avastamiseks ta soovitas kasutada kaltsiumisooli, soolhappe avastamiseks hõbedasooli, happeid ja aluseid ta aga määras taimemahlade abil (lakmus jt.).

Järgmine etapp analüütilise keemia (sealhulgas ka kvalitatiivse analüüsi) arengus on seotud massi jäävuse seaduse avastamisega (M. Lomonossov, A. L. Lavoisier) ning kvantitatiivsete meetodite rakendamisega keemias. 18. saj. alguses olid välja kujunenud juba küllaltki täiuslikud keemilise analüüsi meetodid. Sellele vaatamata ei kujutanud see keemiateaduse haru enesest veel teaduslikku distsipliini, vaid sarnanes pigem empiiriliste retseptide kogumile. Üheks kõige süstemaatilisemaks ja põhjalikumaks teoseks, mis sisaldas ülalmainitud retsepte ehk analüüsi teostamise juhiseid, oli 1801. a. ilmunud V. M. Severgini raamat "Katseklaasi kunst ehk juhend maakide ja teiste kaevandatavate kehade keemiliseks proovimiseks".

Analüütilise keemia teaduslik lahtimõtestamine ja põhjendamine on tihedalt seotud elementide perioodsuse seaduse avastamisega D. I. Mendelejevi poolt (1869) ning elektrolüütilise dissotsiatsiooniteooria loomisega S. Arrheniuse poolt (1887). Juba 1871. a. ilmus silmapaistev analüütilise keemia õpik, N. A. Menšutkini "Analüütiline keemia". Analüütilise keemia õpetamise rangelt teaduslik meetod, mis oli selle raamatu aluseks, leidis tunnustamist kogu maailmas ning õpik tõlgiti saksa ja inglise keelde. Venemaal ja hiljem Nõukogude Liidus on see klassikaline teos ilmunud 16 väljaandes.

Käesoleval ajal on analüütiline keemia kujunenud laialdaseks keemiateaduse haruks. Ikka enam hakatakse analüütilises keemias kasutama füüsikalis-keemilisi analüüsimeetodeid. See kehtib nii kvalitatiivse kui kvantitatiivse analüüsi kohta.

Esimene osa.

KVALITATIIVSE ANALÜÜSI TEOREETILISED ALUSED.

I peatükk.

PÕHIMÕISTED LAHUSTEST.

Valdav enamik analüütilisi reaktsioone toimub lahustes, seetõttu on analüütiliste reaktsioonide õigeks teostamiseks ning nende sisu mõistmiseks tarvis tutvuda lahuste mõningate omadustega.

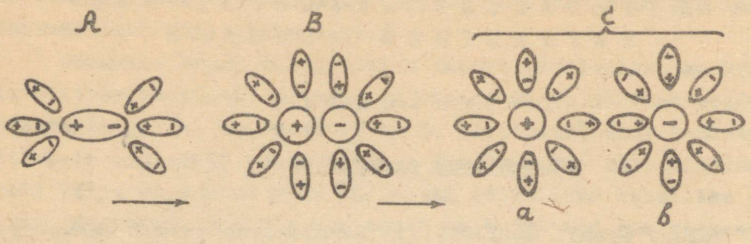
§4. Lahused ja lahuste kontsentratsioonid.

Lahusteks nimetatakse muutuva koostisega homogeenseid süsteeme. Analüütilises keemias on kõigist tuntud lahustest erilise tähtsusega tahkete, vedelate ja gaasiliste ainete lahused vedelates lahustites, harilikult vees.

D. I. Mendelejev tegeles väga palju mitmesuguste lahuste uurimisega ja esitas nn. lahuste hüdraat-teooria. Selle teooria järgi leiab lahustunud aine osakeste ja vee molekulide vahel aset vastastikune keemiline toime, mille tulemusena moodustuvad muutliku koostisega ebapüsivad ühendid ehk nn. hüdraadid (üldjuhul, kui lahustiks ei ole vesi, nimetatakse moodustuvaid ühendeid solvaatideks).

Lahustumise mehhanismi võiks üldjoontes ette kujutada järgmiselt: lahustunud aine osakene (molekul) solvateeritakse lahusti molekulide poolt. Solvatatsioon toimub seetõttu,

et lahustunud aine polaarsed molekulid või ioonid tõmbavad elektrostaatiliste tungidega enda poole polaarseid solvendi molekule või tekivad vesiniksidemed[x] lahustunud aine ja solvendi molekulide vahel. Lahustunud aine molekulide või ioonide eraldumine üksteisest toimub solvatatsioonil vabaneva energia arvel.



Joonis 1. Polaarse elektrolüüdi ionisatsiooni skeem.
A - polaarse elektrolüüdi molekuli hüdratatsioon.
B ja C - ioonide hüdratatsioon ja lahustamine.
a - katioon.
b - anioon.

Lahuse kontsentratsiooniks nimetatakse lahustunud aine hulka mingis kindlas kaalulises või mahulises lahuses (lahusti) koguses.

Protsentides väljendatud lahuse kontsentratsioon näitab, mitu g lahustunud ainet leidub 100 g lahuses. Kui näiteks 100 g lahuse kohta tuleb 5 g KCl, siis niisugune lahus on 5 %-line KCl suhtes. Üldjuhul, kui lahuse valmistamiseks võetakse a g lahustuvat ainet ja b g lahustit (solventi), siis lahustunud aine % lahuses on

$$c = \frac{a}{a + b} \cdot 100\ \% \qquad (1),$$

[x] Vesiniksidemeks nimetatakse suhteliselt nõrka vastastikust keemilist toimet kahe molekuli (iooni) vahel.

Molaarne kontsentratsioon väljendab lahustunud aine moolide (ehk g-molekulide) arvu ühes liitris lahuses. Nii näiteks sisaldab 1,5 M (loe: molaarne) HCl-lahus ühes liitris lahuses 1,5 mooli HCl. Kui lahuse valmistamiseks on võetud a grammi lahustunud ainet ja b grammi lahustit, siis on lahuse molaarne kontsentratsioon lahustunud aine suhtes antud valemiga

$$M = \frac{a \cdot d \cdot 1000}{(a + b)\, m_1} \qquad (2),$$

kus d on saadud lahuse erikaal (g/cm^3) ja m_1 - lahustunud aine molekulkaal.

Lahuse kontsentratsiooni ümberarvutamiseks kaalu %-dest molaarsuseks võib kasutada seost

$$M = \frac{c \cdot d \cdot 10}{m_1} \qquad (3).$$

Normaalne kontsentratsioon näitab, mitu grammekvivalenti lahustunud ainet on ühes liitris lahuses. Näiteks, kui meil on 2 N (loe: normaalne) HCl-lahus, siis tähendab see, et ühes liitris lahuses leidub 2 grammi ekvivalenti HCl. Kui lahuse valmistamiseks on võetud a grammi lahustuvat ainet ja b grammi lahustit, siis on lahuse normaalsus

$$n = \frac{a \cdot d \cdot 1000}{(a + b) \cdot E} \qquad (4),$$

kus d on lahuse erikaal (g/cm^3) ja E - lahustunud aine ekvivalentkaal grammides (gramm-ekvivalent).

Lahuse kontsentratsiooni ümberarvutamiseks kaalu %-dest normaalsuseks võib kasutada seost

$$n = \frac{c \cdot d \cdot 10}{E} \qquad (5).$$

Esineb ka veel teisi lahuste kontsentratsioonide väljendusviise, kuid käesolevas praktikumijuhendis me neid ei vaatle, sest analüütilises keemias kasutatakse neid vähem. Analüütilise keemia seisukohalt on kõige otstarbekam väljendada lahuste kontsentratsioone normaalsustes, kuna siis ühesuguse normaalsusega lahuste võrdsed ruumalad sisaldavad reageeri-

vate ainete ekvivalentseid hulki.

Lahust, mille kontsentratsioon lahustatava aine lisamisel antud temperatuuri juures enam ei muutu, nimetatakse küllastunud lahuseks. Kui aga vaadeldaval juhtumil oleks lahuse kontsentratsioon kasvanud, siis oleks meil tegemist olnud küllastamatu lahusega. Ja lõpuks võib esineda juhtum, kus lahustatava aine lisamisel lahusele leiab aset koguni tema kontsentratsiooni vähenemine väljakristalliseerumise tõttu; selliste omadustega lahust nimetatakse üleküllastunud lahuseks. Küllastunud lahus erineb küllastumatust lahusest ning üleküllastunud lahusest selle poolest, et ta moodustab lahustatava aine liiaga (tahke faasiga) tasakaalus oleva süsteemi.

Küllastunud lahuse ja lahustatava aine liia (tahke faasi) vahel leiab aset dünaamiline tasakaal. Dünaamilise tasakaalu puhul kulgevad kaks vastastikku suunatud protsessi võrdse kiirusega. Antud juhul on nendeks vastandlikeks protsessideks aine lahustumine ning väljasadenemine lahusest. Kui näiteks mingile vee hulgale lisada küllaldane kogus naatriumkloriidi, siis sellises süsteemis hakkavad toimuma kaks vastandlikku protsessi: ühelt poolt naatriumkloriidi kristallide lahustumine ning teiselt poolt naatriumkloriidi väljakristallumine lahusest. Naatriumkloriidi lahustumise kiirus antud temperatuuril sõltub kristallide ja lahuse kokkupuutepinna suurusest ning lahuse kontsentratsioonist. Lahustumise algul on lahustumise kiirus maksimaalne, kuid sedamööda, kuidas kristallid lahustuvad, kahaneb aine lahustumise kiirus. Pöördprotsessi - naatriumkloriidi väljakristalliseerumise kiirus on võrdeline naatriumkloriidi kontsentratsiooniga lahuses; algul on ta võrdne nulliga, kuid kasvab sedamööda, kuidas suureneb naatriumkloriidi kontsentratsioon lahuses. Seega kahaneb lahustumise kiirus lahustumise käigus pidevalt, samal ajal kui väljakristalliseerumise kiirus pidevalt kasvab. Lõpuks saabub moment, kus need kiirused saavad teineteisega võrdseks. Sellest hetkest peale on vaadeldav süsteem dünaamilise tasakaalu seisundis ja jääb sellesse seni, kuni välistingimused (näit. temperatuur) ei muutu.

Teiste sõnadega võib öelda, et sellest hetkest peale on lahus küllastunud, s. o. mingi ajavahemiku vältel lahusesse läinud ja sealt väljakristalliseerunud aine (naatriumkloriidi) hulgad on võrdsed.

Ülaltoodust järeldub, et mingi kindla lahusti ja temperatuuri jaoks on küllastunud lahuse kontsentratsioon konstantne suurus. Kui see kontsentratsioon mingitel põhjustel väheneb, siis muutub lahus küllastumatuks vaadeldava aine suhtes, dünaamiline tasakaal saab rikutud ning lahustuv aine läheb jälle lahusesse seni, kuni lahus uuesti küllastub, s. o. uuesti jõuab dünaamilise tasakaalu seisundisse. Dünaamiline tasakaal lahuse ja tahke aine vahel on rikutud ka siis, kui lahustunud aine kontsentratsioon lahuses osutub suuremaks sama aine küllastunud lahuse kontsentratsioonist antud tingimustel. Sellel juhtumil (ületküllastunud lahus) kristalliseerub osa lahustunud ainest välja, kuni jälle taastub dünaamilise tasakaalu seisund lahuse ja lahuse faasi vahel.

§ 5. Lahustuvus ja lahustuvust määravad tegurid.

Aine lahustuvus mingis solvendis on määratud vastava küllastunud lahuse kontsentratsiooniga; seepärast kasutatakse lahustuvuse väljendamiseks kontsentratsiooni mõõtühikuid (%, molaarsus, normaalsus). Käsiraamatutes on aga enamasti ainete lahustuvused antud teistsuguse ühiku abil ja nimelt: on näidatud, mitu grammi vaadeldavat ainet on tarvis lahustada 100 grammis antud solvendis, et saada küllastunud lahust. Lahustuvus sõltub paljudest teguritest, sealhulgas lahustuva aine ja solvendi füüsikalis-keemilistest omadustest, temperatuurist jne.

Gaaside lahustuvus vedelikes muutub laiades piirides sõltuvalt gaasi ja solvendi omadustest, temperatuurist ja rõhust. Gaasi lahustuvuse olenevus rõhust on antud Henry seadusega, mille järgi konstantsel temperatuuril on gaasi lahustuvus vedelikus võrdeline tema rõhuga vedeliku kohal, s. o.:

$$c = k \cdot p \qquad (6),$$

kus c - küllastunud gaasi kontsentratsioon lahuses, p - vastava gaasi rõhk vedeliku kohal, k - nn. Henry konstant, mis sõltub gaasi ja vedeliku omadustest ning temperatuurist.

Juhtumil, kui lahustunud gaas astub mingisse keemilisse reaktsiooni solvendiga, samuti kõrgete rõhkude puhul ei ole Henry seadus kehtiv (kõrvalekaldumised seadusest on suured).

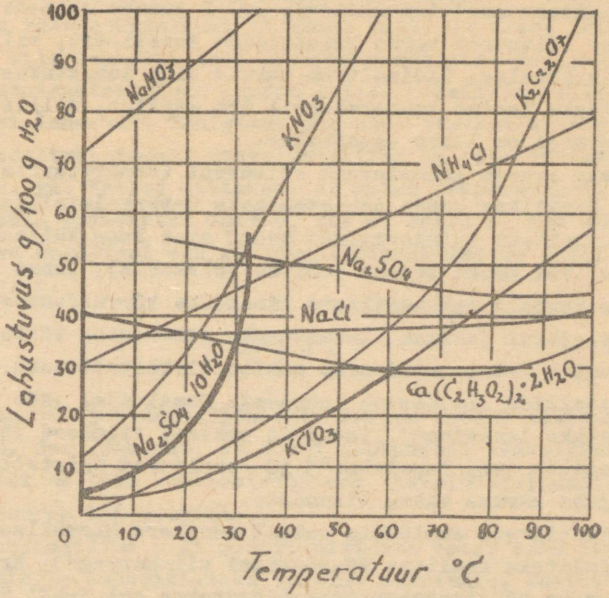
Temperatuuri tõustes väheneb gaasi lahustuvus vedelikus. Seda seaduspärasust kasutatakse kvalitatiivses analüüsis lahustunud gaaside täielikumaks eraldamiseks lahustest: vedelikku, mis sisaldab lahustunud gaasi, keedetakse mõnda aega; sealjuures eraldub lahustunud gaas vedelikust koos auru mullikestega. Loomulikult annab see meetod soovitud resultaadi ainult siis, kui lahustunud gaas ei ole keemiliselt reageerinud solvendiga või mõne teise lahuses leiduva ainega.

Vedeliku lahustumine vedelikus. Ühe vedeliku lahustumisel teises võivad esineda järgmised juhtumid: 1. Vedelikud lahustuvad teineteises piiramatult. Näiteks etüülalkohol ja vesi lahustuvad teineteises igas vahekorras. 2. Vedelike lahustuvus teineteises on piiratud. Näiteks etüüleeter lahustub vees, kuid vähesel määral. Kui eetrit on võetud palju, siis moodustub kaks vedelikukihti ehk "faasi". Ülemine faas on vee küllastunud lahus etüüleetris ning sisaldab 1,2 % vett ja 98,9 % eetrit. Alumine faas on aga etüüleetri küllastunud lahus vees ning sisaldab 6,5 % eetrit ja 93,3 % vett. 3. Vedelikud praktiliselt ei lahustu teineteises, näiteks: vesi ja elavhõbe, vesi ja bensool jne.

Rõhu muutumine ei avalda olulist mõju vedeliku vastastikusele lahustuvusele. Temperatuuri tõstmine aga enamikel juhtumeil suurendab vedelike vastastikust lahustuvust.

Tahkete ainete lahustumine vedelikes. Tahkete ainete lahustuvus vedelikes võib kõikuda väga laiades piirides. Nii näiteks lahustub ühes liitris vees 25° C juures 2570 grammi $AgNO_3$, kuid ainult $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ grammi AgCl. Rida aineid (nagu näiteks HgS, AgJ, $CaCO_3$ jt.) loetakse praktiliselt vees lahustumatuteks; kui niisugused ained analüüsi käigus tekivad

vesilahustes, siis nad sadenevad otsekohe välja. Täpsemad füüsikalis-keemilised uurimused aga näitavad, et ka niisugused ained lahustuvad vees, kuigi väga vähe. Absoluutselt lahustumatuid aineid ei ole.



Joonis 2. Lahustuvuskõver.

Tahkete ainete lahustuvus vedelikes sõltub üsna vähe rõhu muutustest, samal ajal, kui temperatuuri muutused mõjutavad teda oluliselt. Enamikel juhtumeil suureneb tahkete ainete lahustuvus vees koos temperatuuri tõusuga. Seda illustreerib joonis 2, kus on esitatud mõningate soolade lahustuvuskõverad. Meenutame, et lahustuvuskõver kujutab antud aine lahustuvuse sõltuvust temperatuurist. Lahustuvuskõvera järgi on kerge määrata aine lahustuvust mistahes temperatuuril. Mõningate ainete (näiteks NaCl) lahustuvus sõl-

tub vähe temperatuurist. On teada ka juhtumeid, kus tahke aine lahustuvus väheneb temperatuuri tõusmisel (näiteks $Ca(OH)_2$, $CaCrO_4$, Li_2CO_3).

Naatriumsulfaadil on kaks erinevat lahustuvuskõverat: üks neist kirjeldab veevaba soola (Na_2SO_4) lahustuvust, teine aga vastava kristallhüdraadi ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) lahustuvust. Nii võib näiteks naatriumsulfaadil 30° C juures esineda kaks lahustuvust sõltuvalt nende kristallide koostisest, millega lahus on tasakaalus. Üldiselt on tarvis aine lahustuvuse iseloomustamiseks teatud temperatuuril ära märkida, millise kristallvormiga on lahus tasakaalus.

Tahkete ainete lahustuvuse sõltuvust temperatuurist kasutatakse praktikas nende puhastamiseks ümberkristalliseerimise teel. Selleks valmistatakse antud aine kuuma küllastunud lahus vees (või mõnes teises sobivas solvendis), lahus filtreeritakse kuumalt mehhaaniliste lisandite kõrvaldamiseks ja lastakse seejärel jahtuda. Lahustuvuse vähenemise tõttu jahtumisel muutub lahus antud aine suhtes üleküllastunuks ning algab kristallide eraldumine lahusest. Samal ajal jääb lahus küllastumatuks lahustunud lisandite suhtes; viimased jäävad seega lahusesse (nn. "emalahus") ja eralduvad kristallid sisaldavad juba märksa vähem lisandeid.

Kvalitatiivses analüüsis esineb mõnikord üleküllastunud lahuseid (näiteks kaaliumi tõestamisel viinhappega). Kristallide kiiremaks väljasadenemiseks hõõrutakse sel juhul klaaspulgaga katseklaasi siseseina või lisatakse üks kristallikene väljasadestatavat ainet. Viimast meetodit kasutatakse kvalitatiivses analüüsis harvemini. Klaaspulgaga katseklaasi seinte hõõrumisel tuleb silmas pidada järgmist: a) hõõruda tuleb tugevalt ja intensiivselt (mitte purustada katseklaasi!) ja b) hõõrumine peab kestma kuni märgatava sademe ilmumiseni, või kui sadet ei ilmu, siis vähemalt 5 minutit (reaktsioon annab negatiivse tulemuse).

Aeglasel jahtumisel moodustuvad suuremad kristallid kui kiirel jahtumisel. Suuremad kristallid aga haaravad kaasa vähem lisandeid lahusest ning on kergemini eraldatavad lahu-

sest filtreerimise või tsentrifuugimise teel. Seepärast tuleb eelistada lahuste aeglast jahtumist kiirele.

§ 6. Jaotusseadus.

Kui viime paar joodikristalli süsteemi, mis koosneb kahest praktiliselt teineteises lahustumatust vedelikust, näiteks väävelsüsinikust (alumine kiht) ja veest (ülemine kiht), siis lahustub jood mõlemas vedelikus. Sealjuures on joodi kontsentratsioon suurem selles vedelikus, milles ta on paremini lahustuv. Tähistame omavahel tasakaalus olevad joodi kontsentratsioonid väävelvesinikus ja vees vastavalt c_1-ga ja c_2-ga. Katsed näitavad, et antud temperatuuril on c_1 ja c_2 suhe konstantne suurus, mis ei sõltu ei vee ega väävelsüsiniku kogustest ega ka lahustamiseks võetud joodi kogusest, s. o.

$$\frac{c_1}{c_2} = k \qquad (7),$$

kus k on nn. jaotuskoefitsient. Näites toodud süsteemile on k = 600. See tähendab, et joodi jaotumisel väävelsüsiniku ja vee vahel on tema kontsentratsioon väävelsüsinikukihis 600 korda suurem kui veekihis.

Analoogiline pilt esineb mistahes teise aine lahustamisel mingis kahekihilises vedelas süsteemis. Seetõttu on formuleeritud nn. jaotusseadus, mille järgi aine jaotuskoefitsient antud temperatuuril on konstantne suurus tingimusel, et lahustunud (jaotunud) aine molekulkaal on võrdne mõlemates vedelates faasides. Jaotuskoefitsient k võrdub antud aine lahustuvuste suhtega vaadeldavates lahustites:

$$k = \frac{S_1}{S_2} \qquad (8).$$

Jaotusseadust kasutatakse analüütilises keemias mingi uuritava aine eraldamiseks suurest hulgast lahjast lahusest väikese hulga solvendiga, milles aine on hästi lahustuv. Seega osutub võimalikuks küllaltki oluliselt tõsta uuritava aine

kontsentratsiooni. Samuti võimaldab see meetod sageli eraldada ühte uuritavat ainet selektiivselt teistest esialgses lahuses leiduvatest ainetest, mis takistavad antud aine määramist. Jaotusseadust kasutatakse laialdaselt ka tehnikas, sealhulgas paljude ravimite tootmisel.

§ 7. Kolloidlahused.

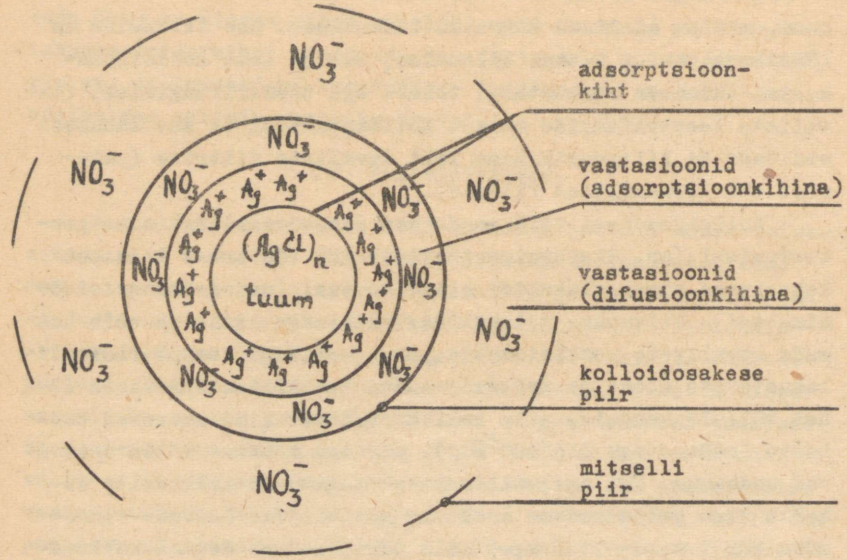
Kui mingi aine peenestatud osakesed jaotada mõnes teises aines, siis saame nn. dispersse süsteemi. Peenestatud aine osakesi nimetatakse dispersseks faasiks ja ainet, milles nad on jaotatud, dispersioonikeskkonnaks. Dispersed süsteemid erinevad omavahel dispersiooniastme, s. o. osakeste suuruse poolest. Kui nimetatud osakesed on väiksemad, siis on dispersiooniaste suurem ja vastupidi. Kui dispersse faasi osakesed on suuremad kui 100 m μ (1m μ = 10^{-6} mm), siis nimetatakse vastavat dispersset süsteemi suspensiooniks ehk emulsiooniks vastavalt sellele, kas dispersne faas on tahke või vedel. Suspensioon on näiteks vesi, mis sisaldab hõljuvaid saviosakesi. Emulsiooni näiteks võib tuua piima, kus dispersse faasi moodustavad hõljuvad peenimad rasvatilgakesed. Kui osakeste suurus on 1 m μ ja 100 m μ vahel, siis nimetatakse vastavat dispersset süsteemi kolloidlahuseks ehk sooliks. Tõelisteks lahusteks nimetatakse aga süsteeme, kus dispersse faasi osakeste mõõtmed ei ületa 1 m μ. Tõeliste lahuste puhul on dispersed osakesed tegelikult lahustunud aine molekulid või ioonid. Need osakesed on nii väikesed, et neid ei ole võimalik vaadelda ka mikroskoobis. Niisugused lahused paistavad meile täiesti ühtlastena ehk homogeensetena. Samal ajal on aga suspensioonid ja emulsioonid, samuti ka kolloidlahused, millede osakesed koosnevad paljudest molekulidest, enam või vähem ebaühtlased ehk heterogeensed.

Kolloidlahuste osakesi ei ole võimalik näha tavalises mikroskoobis. Enamikul juhtumeil aga võib neid näha nn. ultramikroskoobis, s. o. mikroskoobis, kus uuritavat objekti ei valgustata mitte alt (nagu tavaliselt), vaid küljelt. Ultramikroskoobis näivad kolloidosakesed väikeste helkivate punkti-

dena, mis on alalises korratus liikumises. See liikumine on füüsikast tuntud Browni liikumine, mis ei lase kolloidosakestel sadeneda raskustungi toimel ega tsentrifuugimisel (tavaliste tsentrifuugide abil). Kolloidosakesi ei saa lahusest eraldada ka filtreerimisega läbi tavaliste filtrite (paberist või keraamilised filtrid).

Kolloidosakesi võib saada kas dispergeeritava aine peenestamisel (nn. dispersioonimeetod) või tõelisest lahusest lahustunud aine molekulide liitmise teel (nn. kondensatsioonimeetod). Niisugune molekulide üksteisega liitmine võib toimuda keemiliste reaktsioonide puhul, millega kaasub raskesti lahustuvate ühendite tekkimine. Kui see liitumisprotsess läheb küllalt kaugele, siis tekivad vastava aine suuremad osakesed (mõõtmetega üle 100 mμ), mis oma raskuse tõttu eralduvad sademena. Kui aga valida katsetingimused selliselt, et tekib väga palju sademe osakesi, mis ei jõua kasvada suuremaks kui 1 mμ $\div$ 100 mμ, siis saame sademe asemel kolloidlahuse.

Küllalt püsiva kolloidlahuse saamiseks on vajalik, et tema dispersed osakesed ei ühineks omavahel suuremateks agregaatideks. Kolloidlahuses on olemas tungid, mis püüavad esile kutsuda kolloidosakeste omavahelist liitumist (molekulaarne kohesioon, vedeliku pindpinevus). Kuid kolloidlahuste küllaltki suur püsivus (stabiilsus) viitab mingile põhjusele, mis takistab kolloidosakeste liitumist suuremateks agregaatideks. Niisuguseks põhjuseks on kolloidlahustel asuvad samanimelised elektrilaengud, mis tõukavad kolloidosakesi üksteisest eemale. Laengute tekkimine seletub enamikul juhtumeil ioonide adsorptsiooniga kolloidosakeste poolt. Näiteks AgCl kolloidosakeste positiivne laeng on põhjustatud nende poolt adsorbeeritud Ag^+-ioonidest. Kolloidosakesed omavad seega küll elektrilise laengu, kuid on alati ümbritsetud neid elektriliselt tasakaalustavate vastupidiselt laetud ioonidega (nn. vastasioonid). Kolloidosakese ehituse selgitamiseks on joonisel 3 toodud AgCl kolloidosakese skeem.



Joonis 3. AgCl mitselli skeem, kui lahuses on $AgNO_3$ liig.

Kui kolloidosakesed mingisugustel põhjustel kaotavad oma elektrilise laengu, siis nad eralduvad lahusest sademena. See protsess, mida nimetatakse koagulatsiooniks, toimub näiteks kolloidlahustele mingisuguse elektrolüüdi lisamisel. Sageli soodustab kolloidi koaguleerumist ka lahuse soojendamine. Koaguleeriva elektrolüüdi toime seisneb selles, et teatava elektrolüüdi kontsentratsiooni puhul (nn. koagulatsiooni lävi) adsorbeerivad kolloidosakesed nii palju vastupidise märgiga ioone, et kaotavad oma elektrilise kaksikkihi, s. o. muutuvad elektriliselt neutraalseteks.

Koaguleerunud kolloidi sade sisaldab koaguleeriva elektrolüüdi ioone. Kui nüüd seda sadet pesta veega, siis kõrvaldame koaguleeriva elektrolüüdi ja sademe moodustanud kolloidosakesed omandavad uuesti elektrilise laengu. Seega lahustub sade, moodustades uuesti kolloidlahuse. Ülalkirjeldatud prot-

sessi nimetatakse peptisatsiooniks.

Kvalitatiivses analüüsis on kolloidlahuste tekkimine ebasoovitav nähtus. Juhul, kui mingi sade on siiski läinud kolloidsesse olekusse, tuleb kolloid koaguleerida. Selleks lisatakse enamasti mingit ammooniumisoola, sest NH_4^+-ioon ei kahjusta edasist analüüsi käiku. Peale selle osutub paljudel juhtudel kasulikuks keetmine, mis samuti soodustab kolloidlahuse koagulatsiooni. Sademete pesemisel tuleb aga silmas pidada peptisatsioonihädaohtu. Seetõttu pestakse sademeid, mis kergesti võivad peptiseeruda, mitte puhta veega, vaid mingi elektrolüüdi (enamasti mõne ammooniumisoola) lahusega. Näiteks IV rühma katioonide sulfiidide (CuS, HgS, Bi_2S_3, SnS, Sb_2S_3 jt.) sadet pestakse sademe peptisatsiooni vältimiseks NH_4Cl-lahusega.

Kontrollküsimused ja ülesanded.

1. Milliseid lahuste kontsentratsiooni väljendusviise te tunnete?

2. Kuidas valmistada:

a) 50 g 3 %-list NaCl-lahust,

b) 120 g 5 %-list CH_3COONa-lahust,

c) 150 g 2 %-list KCl-lahust?

3. Leida järgmiste lahuste kontsentratsioon kaaluprotsentides:

a) 20 g KCl on lahustatud 180 grammis vees,

b) 25 g NaCl on lahustatud 350 grammis vees,

c) 70 g KNO_3 on lahustatud 120 grammis vees,

d) 12 g Na_2CO_3 on lahustatud 80 grammis vees.

4. Leida järgmiste lahuste molaarne kontsentratsioon, kui ühes liitris lahuses on:

a) 20 g NaCl; b) 5 g KCl; c) 7,5 g $BaCl_2.2H_2O$;

d) 71,2 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; e) 0,3358 g $AgNO_3$.

5. Mitu grammi elektrolüüti sisaldab üks liiter:

a) 2,5 M Na_2SO_4-lahust,

b) 0,12 M $CuCl_2$-lahust,

c) 1,1 M $(NH_4)_2CO_3$?

6. Leidke järgmiste lahuste kontsentratsioon

a) 20,4 %-line HCl-lahus (d = 1,100),

b) 24 %-line H_2SO_4-lahus (d = 1,170),

c) 4,2 %-line NaOH-lahus (d = 1,045).

7. Leidke normaalne kontsentratsioon järgmistele lahustele:

a) 0,04 M $ZnCl_2$; b) 0,5 M Na_2SO_4; c) 5,2 M $MgSO_4$;

d) 1,5 M $Al_2(SO_4)_3$.

8. Leidke järgmiste lahuste normaalne kontsentratsioon, kui:

a) 200 ml lahuses on 5,68 g Na_2CO_3,

b) 500 ml lahuses on 2,93 g NaCl,

c) 100 ml lahuses on 0,555 g $CaCl_2$.

9. Kui palju tuleb võtta:

a) HNO_3 (d = 1,132), et valmistada 5 liitrit 0,1 N lahust;

b) H_2SO_4 (d = 1,127), et valmistada 2 liitrit 0,15 N lahust;

c) KOH (d = 1,037) , et valmistada 250 ml 0,1 N lahust?

10. Millistest teguritest sõltub gaaside lahustuvus vedelikes?

11. Millistest teguritest sõltub vedelike vastastikune lahustuvus?

12. Kasutades lahustuvuskõveraid (joon. 2), leidke, mitu grammi soola tuleb lahustada 250 ml vees, et saada järgmisi küllastunud lahuseid:

a) KNO_3 40°C juures; b) Na_2SO_4 (veevaba) 80°C juures;

c) NH_4Cl 60°C juures?

13. Milles seisneb jaotusseaduse olemus?

14. Mis takistab kolloidosakeste liitumist suuremateks agregaatideks?

15. Mida nimetatakse koagulatsiooniks ja peptisatsiooniks?

16. Kuidas saab kolloidlahust koaguleerida?

II peatükk.

KEEMILISE REAKTSIOONI KIIRUS JA KEEMILINE TASAKAAL.

§ 8. Reaktsiooni kiirus.

Reaktsiooni kiirust mõõdetakse reageerivate ainete kontsentratsioonide muutusega ajaühikus, kusjuures iga reaktsiooni kiirus sõltub reageerivate ainete iseloomust, nende kontsentratsioonist ja tingimustest, milles reaktsioon kulgeb (temperatuur, rõhk, lahusti iseloom, katalüsaatorite manulus).

Arvukad eksperimentaalsed uurimused on näidanud, et reaktsiooni kiirus kasvab reageerivate ainete kontsentratsiooni suurenemisel. Üldjuhul, kui reaktsioon kulgeb võrrandi järgi:

$$aA + bB + ... \longrightarrow A_aB_b ....,$$

siis reaktsiooni kiirus v on :

$$v = KC_A^a \cdot C_B^b ....,$$

kus a ja b on ainete A ja B molekulide arv ja K = proportsionaalsuse koefitsient, mida nimetatakse reaktsiooni kiiruse konstandiks ja mis on antud reaktsiooni jaoks antud temperatuuril jääv suurus.

Järelikult: keemilise reaktsiooni kiirus on võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega.

See väide püstitati 1867. a. norra teadlaste Guldbergi ja Waage poolt ja kannab massitoime seaduse nimetust.

Reaktsiooni kulgemisel väheneb iga reaktsiooni kiirus pidevalt, sest reageerivate ainete kontsentratsioon muutub järjest väiksemaks. Reaktsiooni kiiruse all mõistetakse seepärast alati kiirust antud momendil.

Peale kontsentratsiooni on tähtsaks reaktsiooni kiirust mõjutavaks teguriks temperatuur.

Van't Hoff jõudis järeldusele, et temperatuuri tõusmisel

suureneb reaktsiooni kiirus iga 10° kohta 2 - 4 korda. Temperatuuri alanemisel väheneb reaktsiooni kiirus samas vahekorras. Arvu, mis näitab, mitu korda antud reaktsiooni kiirus kasvab temeratuuri tõusmisel iga 10° võrra, nimetatakse reaktsiooni temperatuurikoefitsiendiks.

Huvitav on märkida, et organismis toimuvatel biokeemilistel protsessidel on teatud piirides peaaegu samasugune reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsiendi väärtus kui tavalistel keemilistel reaktsioonidel. Kui aga temperatuur jõuab kõrgemale kehatemperatuurist, s. o. üle 38 - 40° C, siis biokeemiliste reaktsioonide kiirus ei kasva, vaid hakkab kahanema.

Edasi osutab reaktsiooni kiirusele mõju katalüsaatorite juuresolek. Mõnel juhul võib katalüsaatori mõjul reaktsioon kiireneda 1000 ja rohkem korda. Näiteks Mn^{2+} tõestamiseks kasutatav reaktsioon kaaliumpersulfaadiga toimub praktiliselt täielikult ainult Ag^{+} juuresolekul. Viimase katalüütiline toime on põhjustatud vahuprodukti - hõbeda kõrgema oksüüdi Ag_2O_2 moodustumisest, mis oksüdeerib Mn^{2+} kiiresti MnO_4^--ks.

$$2Ag^{+} + 2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow Ag_2O_2 + 4SO_4^{2-} + 4H^{+}$$

$$2Mn^{2+} + 5Ag_2O_2 + 4H^{+} \rightarrow 2MnO_4^- + 10Ag^{+} + 2H_2O.$$

Reaktsioone, mis ühtedel ja samadel tingimustel võivad kulgeda nii ühes kui ka teises suunas, nimetatakse pöörduvateks. Pöörduvate reaktsioonide iseloomulikuks omaduseks on see, et nad ei kulge lõpuni.

Kui reaktsiooni käigus tekib gaasiline produkt, raskesti lahustuv või vähe dissotsieeruv ühend, siis on reaktsioon mittepöörduv. Mittepöörduvad reaktsioonid kulgevad lõpuni. Pöörduvate reaktsioonide korral aga ei eemaldu reaktsiooniprodukti reaktsiooni keskkonnast ja need reaktsioonid ei kulge lõpuni.

Reaktsiooni kiiruse sõltuvus reageerivate ainete kontsentratsioonist väljendatakse nn. massitoime seadusega järgmiselt: keemilise reaktsiooni kiirus on proportsionaalne rea-

geerivate ainete kontsentratsioonide korrutistega.

§9. Pöörduvad ja mittepöörduvad protsessid. Massitoime seadus. Keemiline tasakaal.

Enamus analüütilisi reaktsioone kuulub pöörduvate keemiliste protsesside hulka, s. t. nad võivad kulgeda nii algsuunaliselt kui ka vastassuunaliselt. Kuna algsuunalise reaktsiooni kiirus vastavalt lähteainete reageerimise tulemusena väheneb, aga vastassuunalise reaktsiooni kiirus reaktsioonil tekkinud produktide hulga suurenemise tõttu kasvab, siis saabub moment, mil mõlemate reaktsioonide kiirused saavad võrdseiks: süsteemis saavutatakse keemiline tasakaal, mida iseloomustab lähte- ja lõpp-produktide kontsentratsioonide suhte konstantsus.

Rakendades massitoime seadust pöörduva reaktsiooni

$$aA + bB \rightleftarrows mM + nN$$

jaoks, võime kirjutada alg- ja vastassuunaliste reaktsioonide kiirused järgmisel kujul:

$$v_1 = k_1[A]^a \cdot [B]^b$$

$$v_2 = k_2[M]^m \cdot [N]^n .$$

Neis võrrandites tähistavad suurused, mis asetsevad nurksulgudes, ainete kontsentratsioone moolides liitri kohta. Kuna tasakaalumomendil $v_1 = v_2$, siis

$$k_1[A]^a \cdot [B]^b = k_2[M]^m \cdot [N]^n ,$$

siit saame:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[M]^m \cdot [N]^n}{[A]^a \cdot [B]^b} .$$

Suhe $\frac{k_1}{k_2}$ on antud pöördreaktsioonile konstantsel temperatuuril konstantne suurus ning teda nimetatakse keemilise tasakaalu konstandiks ja tähistatakse tähega K.

Seega

$$K = \frac{[M]^m \cdot [N]^n}{[A]^a \cdot [B]^b} .$$

See võrrand on massitoime seaduse matemaatiline väljend pöörduvale reaktsioonile keemilise tasakaaluoleku korral. Reageerivate ainete kontsentratsioonid reaktsiooni käigus muutuvad, kuid see kestab väid niikaua, kuni saavutatakse uus tasakaal. Sellist ajutist tasakaalu rikkumist, mille tulemuseena reaktsioonisüsteem ühest tasakaaluolekust läheb üle teise, nimetatakse keemilise tasakaalu nihkumiseks.

Keemilises analüüsis on eriti suure tähtsusega reageerivate ainete kontsentratsioonide muutmine ja nendest muutustest tingitud süsteemi tasakaalu nihutamine ühes või teises suunas.

Nii näiteks on teada, et kaaliumbikromaadi toimel tõuseb baariumkloriidilahuses vesinikioonide kontsentratsioon.

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

või ioonsel kujul:

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4 + 2H^+ .$$

Kuna baariumkromaat kergesti lahustub mineraalhapetes, siis ta täielikku sadestumist sel teel ei saavuta. Antud reaktsioon on tüüpiline pöörduv reaktsioon, kui aga reaktsioonisegule lisada naatriumatsetaati, siis H^+ kontsentratsioon väheneb tugevalt vähedissotsieeruva äädikhappe moodustumise tõttu. Seega on tasakaal selles süsteemis CH_3COO^--ioonide liia korral suurel määral vasakule nihutatud ja kaaliumbromaat praktiliselt eraldub täielikult:

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4 + 2H^+$$
$$2H^+ + 2SH_3COO^- \rightarrow 2CH_3COOH .$$

Süsteemi tasakaaluolek on seotud ka temperatuuriga. Vastavalt Le Chatelier'i printsiibile nihkub temperatuuri tõusul keemiline tasakaal endotermilise reaktsiooni kulge-

mise suunas, temperatuuri langemisel eksotermilise reaktsiooni suunas.

Nii näiteks nihkub tasakaal süsteemis

$$H_2O + 13{,}7 \text{ kcal} \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

vasakult paremale kuumutamisel ning paremalt vasakule jahutamisel, sest temperatuuri tõusuga suureneb tunduvalt vee dissotsiatsiooniaste.

Nagu selgub ülaltoodust, ei kulge pöörduvad reaktsioonid lõpuni. Kui aga pöörduva reaktsiooni keskkonnast eemaldub üks produktidest, siis oma olemuselt pöörduv protsess kulgeb praktiliselt lõpuni.

Näitena vaatleme väävelhappe ja baariumkloriidi omavahelist toimet:

$$H_2SO_4 + BaCl_2 \rightleftarrows BaSO_4\downarrow + 2HCl\,.$$

Sel juhul eemaldub üks reaktsiooniprodukt - $BaSO_4$ reaktsiooni keskkonnast sademe näol ja tasakaal nihkub reaktsiooniproduktide moodustamise suunas niikaua, kuni üks lähteainetest on praktiliselt täielikult ära kasutatud. Kuna absoluutselt mittelahustuvaid aineid ei tunta ja $BaSO_4$ on ka teatud määral lahustuv, siis kulgeb vaadeldav reaktsioon ainult praktiliselt lõpuni. Süsteemis saavutatakse tasakaal, mis on väga tugevasti nihkunud $BaSO_4$ moodustumise suunas. Seda märgitakse võrrandis vastassuunaliste nooltega, mis oma pikkuselt ei ole võrdsed.

Pöörduv reaktsioon kulgeb praktiliselt lõpuni ka sel juhul, kui reaktsiooni käigus moodustub nõrk elektrolüüt. Seega kulgevad pöörduvad protsessid praktiliselt lõpuni, kui vähemalt üks reaktsiooniproduktidest eraldub reaktsioonikeskkonnast kas gaasi või sademe kujul või kui üks reaktsiooniproduktidest osutub nõrgaks elektrolüüdiks.

III peatükk.

ELEKTROLÜÜTILISE DISSOTSIATSIOONI TEOORIA JA IOONNE TASAKAAL ELEKTROLÜÜTIDE LAHUSTES.

Aineid, mille lahused (tavaliselt vesilahused) ei juhi elektrivoolu, nimetatakse mitteelektrolüütideks. Aineid, mis lahustatuna vees või teistes lahustites juhivad elektrivoolu, nimetatakse elektrolüütideks. Elektrolüütideks on happed, alused ja soolad, aga samuti ka organismide koostises leiduvad orgaanilised ained, nagu näiteks valgud jt. Peale elektrijuhtivuse erinevad elektrolüüdid mitteelektrolüütidest rea teiste omaduste poolest (osmootsed omadused). Reaktsioonid elektrolüütide lahustes toimuvad väga suure kiirusega võrreldes reaktsioonidega mitteelektrolüütide lahustes. Neid fakte seletas Šveitsi õpetlane Arrhenius 1887. a. elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriaga, mis oli erakordselt suure tähtsusega mitte ainult keemia arengus, vaid veel reas teistes teadusharudes, nagu bioloogias, füsioloogias, farmakoloogias jne.

§10. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria põhiseisukohad.

Vastavalt elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriale dissotsieeruvad (lagunevad) vees või mõnes teises lahustis lahustunud elektrolüütide molekulid elektriliselt laetud osakesteks, ioonideks. Elektrolüüdi molekulide lagunemisprotsessi ioonideks nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks. Iooni laengu suuruse määrab aatomite või antud iooni moodustavate aatomite grupi valents, kusjuures laenguühikuks võetakse elektroni laengu absoluutväärtus. Elektrolüüdilahuste võime juhtida elektrivoolu seletubki elektriliste laengute olemasoluga ioonidel.

Arrheniuse järgi on dissotsiatsiooniprotsess pöörduv. See tähendab, et elektrolüütide lahustes toimub paralleelselt

molekulide dissotsiatsiooniprotsessiga ka vastupidine protsess - ioonide ühinemine molekulideks. Mittedissotsieerunud molekulide ja ioonide vahel valitseb dünaamiline tasakaal. Hapete, aluste ja soolade elektrolüütiline dissotsiatsioon toimub järgmiste võrrandite kohaselt:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

$$NaOH \rightleftarrows Na^+ + OH^-$$

$$KCl \rightleftarrows K^+ + Cl^-$$

$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$$

$$Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2OH^-$$

$$Al_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}.$$

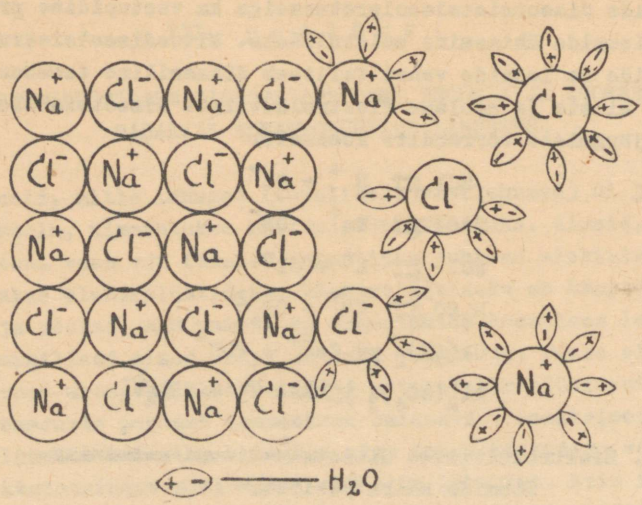
11. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni mehhanism. Ioonide hüdratatsioon.

Elektrolüüdi lagunemine ioonideks toimub elektrolüüdi molekulide ja lahusti molekulide omavahelise toime tulemusena. On tõestatud, et vedelikud, milles täheldatakse elektrolüütilist dissotsiatsiooni, koosnevad polaarsetest molekulidest (näiteks vesi). Lahustumisel vees, näiteks NaCl puhul, mille kristallid koosnevad naatrium- ja klooriioonidest, ühinevad kristallide pinnal asetsevad Na^+ ja Cl^--ioonid vee dipoolsete molekulidega.

Negatiivsete klooriioonidega liituvad vee dipoolid oma positiivsete poolustega, kuid positiivsete naatriumioonidega liituvad vee negatiivsed poolused (vt. joonis 4).

Hüdratsiooni tulemusena nõrgeneb nendevaheline side ja Na^+- ja Cl^--ioonid rebitakse lahti kristallvõrest ning lähevad lahusesse vabade hüdratiseerunud ioonidena.

Nii hüdratiseeritud ioonid kui ka lahusti ioonid on lahuses kaootilises liikumises, omavahelisel kokkupõrkel nad võivad ühineda molekulideks, mis omakorda jälle lagunevad ioonideks. Seega on elektrolüütiline dissotsiatsioon pöörduv - elektrolüüdi ioonide ja molekulide vahel püsib dünaamiline tasakaal.



Joonis 4. Naatriumkloriidi ioonideks lagunemise skeem.

12. Elektrolüütiline dissotsiatsiooniaste.

Elektrolüüdi võimet antud tingimustes ioonideks laguneda iseloomustatakse elektrolüütilise dissotsiatsiooniastmega.

Elektrolüütiline dissotsiatsiooniaste α on elektrolüüdi ioonideks lagunenud molekulide arvu x suhe lahuse valmistamiseks võetud molekulide arvusse N, s. o.

$$\alpha = \frac{x}{N},$$

seega α on arv, mis näitab, missugune osa kõikidest lahustunud elektrolüüdi molekulidest laguneb ioonideks.

Dissotsiatsiooniastme arvuline väärtus asub vahemikus 0 (elektrolüüt üldse ei dissotsieeru ioonideks) kuni 1 (elektrolüüt on täielikult dissotsieerunud ioonideks.[x]

---

[x] Nii näiteks väljendus - "äädikhappe dissotsiatsiooni-

Elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste sõltub paljudest teguritest, nagu:

1. Elektrolüüdi iseloomust: elektrolüüdid jaotatakse vastavalt nende dissotsiatsioonile lahustes tugevateks, nõrkadeks ja keskmise tugevusega elektrolüütideks. Tugevate elektrolüütide hulka kuuluvad tugevad happed, alused ja enamik sooli, nõrkade hulka nõrgad happed ja alused ning keskmiste elektrolüütide hulka näiteks fosfor -, väävlis-, fluorvesinik-, oblikhape, magneesiumhüdroksüüd ja mõned soolad.

2. Lahusti iseloomust: ühe ja sama elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste erinevates lahustites on erinev. Polaarsete molekulidega lahustes on dissotsiatsioon suurem.

3. Lahuse kontsentratsioonist: lahuse lahjendamisel kasvab elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste, kuna ioonide kokkupõrkumise tõenäosus väheneb.

4. Teiste elektrolüütide olemasolu. Teised elektrolüüdid avaldavad suurt mõju antud elektrolüüdi dissotsiatsiooniastmele ainult sel juhul, kui nad moodustavad antud elektrolüüdiga samu ioone.

Oletame, et lahuses on äädikhape, mis väga vähesel määral laguneb ioonideks:

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

Sellele lahusele soolhappe lisamisel, mis tugevalt dissotsieerub vastavalt võrrandile

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-,$$

kasvab vesinikioonide kontsentratsioon. Kuna vesinikioonid on ka äädikhappe dissotsiatsiooni produktideks, siis nihkub tasakaal soolhappe lisamise tulemusena äädikhappe mittedissotsieerunud molekulide moodustumise suunas. Samasugust toimet avaldavad ka teised tugevad happed ja samuti vees lahustuvad äädikhappesoolad. Viimaste lisamisel tõuseb lahuses

---

aste 0,01 N lahuses $\alpha = 0{,}0419$* tähendab seda, et nimetatud kontsentratsiooni korral 0,0419 (ehk 4,19 %) CH_3COOH üldisest kogusest on H^+ ja CH_3COO^--ioonideks dissotsieerunud, kuna 0,9581 (ehk 95,8 %) CH_3COOH-st on lahuses dissotsieerumata molekulide kujul.

atsetaatioonide CH_3COO^- kontsentratsioon, mis samuti viib äädikhappe dissotsiatsiooniastme vähenemisele.

5. Temperatuurist: paljudel elektrolüütidel väheneb temperatuuri tõusuga dissotsiatsiooniaste minimaalselt, mõnedel (näiteks veel) aga suureneb.

§13. Elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant.

Vastavalt Arrheniuse teooriale on elektrolüütide dissotsiatsioon lahustes pöörduv protsess. Elektrolüüdilahuses saavutatakse tasakaal elektrolüüdi mittedissotsieerunud molekulide ja ioonide vahel. Näiteks äädikhappelahuses võib seda tasakaalu väljendada järgmise võrrandiga: $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$. Rakendades sellele protsessile massitoime seadust, saame:

$$K = \frac{/CH_3COO^-/\ /H^+/}{/CH_3COOH/},$$

kus K on äädikhappe dissotsiatsioonikonstant.

Üldjuhul on elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant

$$\frac{C_k \cdot C_a}{C_M} = K,$$

kus suurused C_k ja C_a on antud elektrolüüdi ioonide kontsentratsioonid ja C_M elektrolüüdi dissotsieerumata molekulide kontsentratsioon. Vastavalt massitoime seadusele on dissotsioonikonstant konstantsel temperatuuril antud elektrolüüdi jaoks püsiv suurus, mis ei sõltu lahuse kontsentratsioonist. Mida suurem on dissotsiatsioonikonstandi arvuline väärtus, seda rohkem on elektrolüüt lagunenud ioonideks ja vastupidi. Seega võib dissotsiatsioonikonstant olla elektrolüüdi ioonideks lagunemisvõime kvantitatiivseks iseloomustajaks. Selles suhtes on tal eeliseid võrreldes dissotsiatsiooniastmega, kuna viimane sõltub lahuse kontsentratsioonist.

§ 14. Tugevate elektrolüütide teooria põhiseisukohad.

Tugevad elektrolüüdid dissotsieeruvad lahustes täielikult. Kuna nende elektrolüütide lahustes on viimaste täielikku dissotsiatsiooni tulemusena ioonide kontsentratsioon

suhteliselt suur võrreldes ioonide kontsentratsiooniga nõrkade elektrolüütide lahustes, siis vastasnimeliselt laetud ioonide omavahelise külgetõmbe tulemusena tekib iga iooni ümber vastasnimeliselt laetud ioonide atmosfäär. Ioonsete atmosfääride olemasolu vähendab ioonide keemilist ja osmootset aktiivsust lahustes, samuti ka nende liikuvust elektriväljas. Selle tulemusena käituvad tugevad elektrolüüdid (välja arvatud äärmiselt lahjendatud lahused) selliselt, nagu poleks nad täielikult dissotsieerunud ja omaksid mingisuguse lahuse kontsentratsioonist sõltuva dissotsiatsiooniastme väärtuse, mida nimetatakse näivaks dissotsiatsiooniastmeks. Seepärast määratakse paljud tugevate elektrolüüdilahuste keemilised ja füüsikalised omadused mitte lahuses leiduvate ioonide tegeliku kontsentratsiooniga, vaid nn. efektiivse või näiva kontsentratsiooniga, millist tavaliselt nimetatakse aktiivsuseks ja tähistatakse tähega a.

Antud liiki ioonide aktiivsuse ja nende tegeliku kontsentratsiooni vahel on järgmine seos:

$$a = f \cdot c,$$

kus f = aktiivsuskoefitsient, mis on anioonide ja katioonide omavahelise külgetõmbejõu mõõduks elektrolüüdilahuses.

Aktiivsuskoefitsient on tavaliselt väiksem ühest ja ainult väga lahjade lahuste korral, kui isenimeliste ioonide omavaheline külgetõmbejõud läheneb nullile, saab aktiivsuskoefitsient võrdseks ühega.

Paljudel juhtudel võib analüütilises keemias arvutuste lihtsustamise eesmärgil aktiivsuse asemel kasutada kontsentratsioone.

Kontrollküsimused ja ülesanded.

1. Kirjutage dissotsiatsioonivõrrandid järgmistele ainetele:

   $Mg(OH)_2$, Na_2HPO_4, $BaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$,

   $Cr_2(SO_4)_3$, CH_3COOH, $FeSO_4$, K_2CO_3.

2. Kirjutage järgmiste ainete astmelise dissotsieerumise võrrandid:

H_2S, H_3PO_4, $NaHSO_3$, $H_2C_2O_4$, $KHCO_3$.

3. Kas osmootsed omadused järgmistel vesilahustel on ühesugused: $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, KCl, Na_2SO_4, $AlCl_3$, kui ainete näiv dissotsiatsiooniaste neis lahustes on ühesugune?
4. 1 M lämmastikushappe dissotsiatsiooniaste on 0,0216. Leida osakeste (ioonid ja molekulid) arv selle lahuse 1 liitris!
5. Millega võrdub äädikhappe dissotsiatsiooniaste, kui ta 0,01 mooli lahustamisel vees osakeste (ioonid ja molekulid) arv on võrdne $6,24 \cdot 10^{23}$?
6. 1 M $Al_2(SO_4)_3$-lahuse näiv dissotsiatsiooniaste võrdub 0,39. Leida Al^{3+} ja SO_4^{2-}-ioonide arv lahuses.
7. Äädikhappe dissotsiatsioonikonstant lahjendamisel 868,4 l/mool on võrdne $1,85.10^{-5}$. Leida CH_3COOH dissotsiatsiooniaste selles lahuses?
8. 0,1 M lämmastikushappe lahuse dissotsiatsiooniaste võrdub 0,07. Leida HNO_2 dissotsiatsioonikonstant!
9. NH_4OH-lahusele lisatakse NH_4Cl. Kas selle tagajärjel muutus NH_4OH dissotsiatsiooniaste?
10. Millega võrdub iooone jõud: 0,2 M $AlCl_3$-lahusel; 0,1 M Na_2SO_4-lahusel; 0,05 M $CaCl_2$-lahusel; 0,1 M $Al_2(SO)_3$-lahusel?

IV peatükk.

HAPPED, ALUSED JA SOOLAD.

§ 15. Happed, alused ja soolad.

Suurem osa analüütilises keemias uuritavaid keemilisi reaktsioone kulgeb soolade, hapete ja aluste vesilahustes.

Reaktsioonide mõistmiseks on vaja tunda nimetatud keemiliste ühendite põhitüüpide üldisi omadusi.

Happed.

Hapeteks nimetatakse tavaliselt ühendeid, mis vesilahustes dissotsieerudes annavad katioonidest ainult vesinikioone.

Olenevalt happe molekulis dissotsieeruda võivate vesiniku aatomite arvust, jagatakse happed ühealuselisteks (HCl, HBr, HJ, HNO_3, CH_3COOH jt.), kahealuselisteks (H_2SO_4, H_2SO_3, H_2S jt.), kolmealuselisteks (H_3PO_4, H_3BO_3, H_3AsO_3, H_3AsO_4 jt.) jne.

Mitmealuseliste hapete dissotsiatsioon ioonideks toimub mitmes astmes, näiteks: $H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$ (esimene aste); $HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$ (teine aste).

Teine vesinikioon eraldub väävelhappe molekulist raskemini kui esimene, kuna HSO_4^- dissotsiatsioonikonstant on väiksem H_2SO_4 molekuli dissotsiatsioonikonstandist. Fosforhappe dissotsiatsioon toimub kolmes astmes:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \quad \text{(esimene aste);}$$

$$H_2PO_4 \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \quad \text{(teine aste);}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \quad \text{(kolmas aste).}$$

HPO_4^{2-} dissortatsiooniaste on äärmiselt väike, seetõttu käitub fosforhape paljudes reaktsioonides nagu kahealuseline hape.

Alused.

Alusteks nimetatakse tavaliselt ühendeid, mis vesilahustes dissotsieerudes annavad anioonidest ainult hüdroksiidioone.

Vees hästi lahustuvaid aluseid nimetatakse leelisteks. Leeliste hulka kuuluvad: KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, NH_4OH. Viimane alus on ebapüsiv ja laguneb vesilahustes osaliselt ammoniaa-

giks ja veeks:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O.$$

Olenevalt hüdroksiidioonideks dissotsieeruda võivate hüdroksiidrühmade arvust ühes aluse molekulis jagatakse alused ühehappelisteks (NaOH, KOH, NH_4OH jt.), kahehappelisteks ($Mg(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ jt.), kolmehappelisteks ($Fe(OH)_3$ jt.).

Hapete ja aluste tugevus.

Hapete ja aluste tugevuse määrab nende dissotsiatsiooniaste vesilahustes. Tugevad happed ja alused dissotsieeruvad vesilahustes täielikult ioonideks. Nõrgad happed ja alused dissotsieeruvad 0,1 N lahustes alla 1 %, keskmise tugevusega happed ja alused aga üle 1 %.

Mittetäielikult ioonideks dissotsieeruvate hapete ja aluste tugevust iseloomustab dissotsiatsioonikonstant K. Mida suurem on dissotsiatsioonikonstandi arvuline väärtus, seda tugevam on hape või alus.

Allpool on loetletud happed ja alused, mida kasutatakse kvalitatiivses analüüsis.

Happed.

Tugevad	Keskmise tugevusega	Nõrgad
Soolhape - HCl	Lämmastikushape - HNO_2	Äädikhape - CH_3COOH
Broomvesinikhape - - HBr	Viinhape - $H_2C_4H_4O_6$	Sinihape - HCN
Joodvesinikhape - - HJ	Oblikhape - $H_2C_2O_4$	Alakloorishape - - HClO
Lämmastikhape - HNO_3	Väävlishape - H_2SO_3	Fluorvesinikhape - - HF
Väävelhape - H_2SO_4	Fosforhape - H_3PO_4	Süsihape - H_2CO_3
		Väävelvesinikhape - H_2S
		Boorhape - H_3BO_3

Alused.

Tugevad	Keskmise tugevusega	Nõrgad
NaOH	$Mg(OH)_2$	NH_4OH
KOH		Raskete metallide hüdroksiidid, näiteks:
$Ba(OH)_2$		
$Ca(OH)_2$		$Cu(OH)_2$; $Fe(OH)_3$.

Soolad.

Kvalitatiivse analüüsi reaktsioonide tundmaõppimisel me kohtame kuut tüüpi sooli: normaalseid, hapusid, alussalisi, segа-, kaksik- ja kompleksesooli. Kõik soolad, välja arvatud üksikud erandid, on tugevad elektrolüüdid.

Normaalsed soolad saadakse happe vesiniku aatomite täielikul asendamisel metalli aatomitega või aluse hüdroksiidrühmade täielikul asendamisel happejääkidega:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + 2H_2O.$$

Sellist tüüpi soolade hulka kuuluvad näiteks KCl, Na_2SO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, CH_3COONa jt. Normaalsed soolad dissotsieeruvad vesilahustes katioonideks, mis moodustuvad metalli aatomitest või metalli osa etendavatest aatomite gruppidest (näiteks NH_4-rühm) ja anioonideks, mis moodustuvad happejääkidest:

$$K_2SO_4 \rightleftarrows 2K^+ + SO_4^{2-} \quad ;$$

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^- \quad ;$$

$$CH_3COONa \rightleftarrows CH_3COO^- + Na^+ \quad .$$

Hapud soolad tekivad mitmealuseliste hapete molekulides vesiniku aatomite mittetäieliku asendamise tulemusena metalli aatomitega:

$$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O \quad ;$$

$$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca(HCO_3)_2 .$$

Hapude soolade hulka kuuluvad näiteks: naatriumvesiniksulfaat $NaHSO_4$, naatriumvesinikkarbonaat $NaHCO_3$ jne. Happed, mille aluselisus on suurem kui kaks, moodustavad mitu tüüpi hapusid sooli, näiteks KH_2PO_4 (kaaliumdivesinikfosfaat), K_2HPO_4 (kaaliumvesinikfosfaat). Hapud soolad moodustavad tõielikul dissotsiatsioonil kõrvuti metalli ioonidega ka vesinikioone:

$$NaHSO_4 \rightleftarrows Na^+ + HSO_4^- \quad \downarrow\uparrow \quad H^+ + SO_4^{2-}.$$

Aluselised soolad moodustuvad mitmehappeliste aluste molekulide hüdroksiidrühmade mittetõielikul asendamisel:

$$Zn(OH)_2 + HCl = ZnOHCl + H_2O .$$

Aluseliste soolade hulka kuuluvad näiteks vase aluseline karbonaat $Cu_2(OH)_2CO_3$, alumiiniumi aluseline sulfaat $AlOHSO_4$ jne.

Aluseliste soolade tõielikul dissotsiatsioonil moodustuvad metalli katioonid, happejäägi anioonid ja hüdroksiidioonid:

$$ZnOHCl \rightleftarrows ZnOH^+ + Cl^- \quad \downarrow\uparrow \quad Zn^{2+} + OH^- .$$

Segasoolad moodustuvad mitmealuseliste hapete molekulides vesiniku aatomite asendamisel erinevate metallide aatomitega või mitmehappeliste aluste hüdroksiidrühmade asendamisel erinevate happejäägidega:

$$H_2C_4H_4O_6 + KOH + NaOH = 2\ H_2O + KNaC_4H_4O_6$$

kaalium-naatriumtartraat e. Segnette'i sool

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = H_2O + Ca\begin{matrix}OCl\\Cl\end{matrix}$$

kloorlubi

Segasoolad dissotsieeruvad vesilahustes analoogiliselt normaalsetele sooladele.

Kaksiksoolad tekivad erinevate soolade molekulide ühinemisel. Kaksiksoolad on näiteks $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (dolomiit),

$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (karnalliit), $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (kaalium-alumiiniumsulfaat) jt. Vees lahustuvad kaksiksoolad dissotsieeruvad nende soolade ioonideks, millest nad on moodustunud:

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2K^+ + 2Al^{3+} + 4SO_4^{2-}.$$

Analoogiliselt kaksiksooladele võivad kompleksoolad moodustuda mitme lihtsa soola ühinemisel:

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4\left[Fe(CN)_6\right].$$

Kompleksoolade oluline erinevus võrreldes kaksiksooladega seisneb selles, et nende dissotsiatsioonil kõrvuti lihtsate ioonidega moodustub ka kompleksioone:

$$K_4\left[Fe(CN)_6\right] \rightleftarrows 4K^+ + \left[Fe(CN)_6\right]^{4-}.$$

16. Keskkonna reaktsioon.

Veel, mis on puhastatud temas lahustunud elktrolüütide jälgedest, on väga väike, kuid siiski mõõdetav elektrijuhtivus. Siit järgneb, et vee molekulid ise dissotsieeruvad äärmiselt väikeses hulgas ioonideks:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Rakendades massitoime seadust vee elektrolüütilisele dissotsiatsioonile, saame:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{H_2O} \quad \text{ehk} \quad [H^+][OH^-] = K_{H_2O}.$$

Kuna vee dissatsiooniaste on äärmiselt väike, siis võib mittedissotsieerunud molekulide kontsentratsiooni lugeda konstantseks suuruseks. Siit järgneb:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}.$$

K_{H_2O} nimetatakse vee ioonseks korrutiseks, mis muutumatul temperatuuril on konstantne suurus. Kõige puhtama vee elektrijuhtivuse mõõtmine näitas, et 22° C juures

$K_{H_2O}=10^{-14}$, järelikult:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}.$$

Temperatuuri tõstmisel suureneb vee iooonne korrutis K_{H_2O} (tabel 1).

T a b e l 1.

Vee iooonne korrutis.

Temperatuur °C	K_{H_2O}	Temperatuur °C	K_{H_2O}
0	$0{,}13 \cdot 10^{-14}$	22	$1{,}00 \cdot 10^{-14}$
5	$0{,}21 \cdot 10^{-14}$	25	$1{,}27 \cdot 10^{-14}$
10	$0{,}36 \cdot 10^{-14}$	30	$1{,}89 \cdot 10^{-14}$
15	$0{,}58 \cdot 10^{-14}$	35	$2{,}71 \cdot 10^{-14}$
20	$0{,}86 \cdot 10^{-14}$	40	$3{,}80 \cdot 10^{-14}$

Happeliste omaduste kandjaks vesilahuses on vesinikioonid, aga aluseliste omaduste kandjaks - hüdroksiidioonid. Kui mingis vesilahuses H^+ kontsentratsioon võrdub OH^- kontsentratsiooniga, siis sellise keskkonna happelised omadused on tasakaalus leeliseliste omadustega. Selline keskkond omab neutraalse reaktsiooni. Võrrandist

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \qquad \text{järgneb, et:}$$

$$[H^+] = [OH^-].$$

Järelikult on puhas vesi ideaalne neutraalne keskkond. Lisades veele hapet, muutub H^+ suuremaks kui OH^-, leelise lisamisel H^+ muutub väiksemaks kui OH^-. Vesinikioonide kontsentratsioon iseloomustab vesilahuse reaktsiooni. Vesinikioonide kontsentratsiooni väljendatakse gramm-ioonides liitri kohta. Arvestades eespool toodud võrrandeid:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \qquad \text{ja} \qquad [H^+] = [OH^-],$$

saame neutraalse keskkonna jaoks:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ g-iooni/l},$$

happelises keskkonnas

$$[H^+] > 10^{-7} \text{ g-iooni/l},$$

aluselises keskkonnas

$$[H^+] < 10^{-7} \text{ g-iooni/l.}$$

Keskkonna reaktsiooni väljendatakse sageli vesinikueksponendi pH abil, mis on seotud vesinikioonide kontsentratsiooniga järgmiselt:

$$pH = - \lg [H^+].$$

Järelikult neutraalses keskkonnas $pH = -\lg 10^{-7} = 7$, happelises keskkonnas $pH < 7$ ja aluselises keskkonnas $pH > 7$.

Viimase võrrandi põhjal on kerge arvutada pH väärtust, teades $[H^+]$ või vastupidi, arvutada $[H^+]$, kui on teada pH.

Näited:

1. Leida lahuse pH, kui $[H^+] = 10^{-6}$ gramm-iooni/l.
   Lahendus: $pH = -\lg 10^{-6} = - (-6 \lg 10) = 6.$
2. Leida lahuse pH, kui $[H^+] = 5 \cdot 10^{-9}$ g-iooni/l.
   Lahendus: $pH = -\lg 5 \cdot 10^{-9} = - (\lg 5 + \lg 10^{-9}) =$
   $= - (0{,}6990 - 9 \lg 10) = 8{,}30.$
3. Leida lahuse $[H^+]$, kui $pH = 3$.
   Lahendus: $pH = -\lg [H^+] = 3$, $\lg [H^+] = -3$, siit $[H^+] =$
   $= 10^{-3}$ g-iooni/l.
4. Leida H^+ lahuses, kui $pH = 4{,}85$.
   Lahendus: $pH = -\lg [H^+] = 4{,}85$; $\lg [H^+] = -4{,}85 = \bar{5},15$.
   Siit: $[H^+] = 1{,}43 \cdot 10^{-5}$ g-iooni/l.

§ 17. Puhverlahused.

Analüüsi käigus on tihti vaja luua sellist reaktsioonikeskkonda, kus vesinikioonide kontsentratsioon jääb praktiliselt muutumatuks lahuse lahjendamisel või hapete ja aluste lisamisel. Lahuseid, mille pH muutub väga vähe väikeste hulkade tugevate hapete või aluste lisamisel ja peaaegu ei sõltu lahjendamisest, nimetatakse puhverlahusteks. Puhverlahused koosnevad nõrgast happest ja ta soolast või nõrgast alusest ja ta soolast, näiteks CH_3COOH ja CH_3COONa või NH_4OH ja NH_4Cl.

Puhverlahuste omadust säilitada muutumatut pH väikes-

te hulkade tugevate hapete ja aluste lisamisel põhineb nõrkade elektrolüütide moodustumisel. Näiteks soolhappe lisamisel atsetaatpuhversegule (CH_3COOH ja CH_3COONa) moodustab CH_3COO^--ioon H^+-iooniga äädikhappe:

$$CH_3COO^- + H^+ \longrightarrow CH_3COOH .$$

Naatriumhüdroksiidi lisamisel moodustab äädikhappe H^+-ioon OH^--iooniga vee:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+ \xrightarrow{OH^-} H_2O .$$

Puhversegu NH_4OH ja NH_4Cl puhul toimub HCl lisamisel reaktsioon aluse OH^- ja H^+ vahel, kusjuures moodustub vesi:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \xrightarrow{H^+} H_2O .$$

NaOH lisamisel moodustab soola NH_4^+-ioon OH^--iooniga ammooniumhüdroksiidi

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_4OH .$$

Seega mõlema puhversegu puhul peaaegu ei muuda tugeva happe või aluse lisamine H^+ ja OH^- kontsentratsiooni, kuna moodustuvad vähedissotsieeruvad ühendid: CH_3COOH, NH_4OH ja H_2O.

Lahuse puhvermõju on piiratud puhvermahtuvusega. Puhvermahtuvust mõõdetakse tugeva happe või tugeva aluse grammekvivalentide hulgaga, mida on vaja lisada 1 liitrile puhverlahusele selle pH muutmiseks ühe ühiku võrra.

Puhverlahuseid kasutatakse tihti analüüsi käigus ja ioonide tõestamisel. Näiteks III rühma katioonide eraldamine I ja II rühma katioonidest teostatakse $(NH_4)_2S$ toimel ammoniaakpuhverlahuse nõrgalt leelises keskkonnas (pH 8–8,5). Seejuures sadenevad täielikult kõik III rühma katioonid, lahusesse jäävad aga I ja II rühma katioonid. Kui sadestamisel pH < 6, siis Mn^{2+} ei sadene täielikult. Kui aga pH > 9, hakkab sadenema $Mg(OH)_2$ ning $Al(OH)_3$ ei sadene, kuna moodustub lahustuv aluminaat. Seega on puhverlahuse kasutamine hädavajalik.

II rühma katioonid Ba^{2+} ja Ca^{2+} eraldatakse teineteisest $K_2Cr_2O_7$ abil, mis sadestab Ba^{2+}:

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

Reaktsioonil moodustunud tugev hape lahustab $BaCrO_4$ ja seega viimase sadenemine ei ole täielik. Täieliku sadenemise saavutamiseks on vaja siduda reaktsioonil tekkivad H^+ vähedissotsieeruvaks ühendiks. Selleks lisatakse lahusele CH_3COONa, mille tagajärjel H^+ seotakse äädikhappeks:

$$H^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH .$$

Seejuures moodustub lahuses atsetaatpuhver, mille pH = 4-5. Nendes tingimustes on $BaCrO_4$ sadenemine täielik, Ca^{2+} jääb aga lahusesse.

§ 18. Soolade hüdrolüüs.

Hüdrolüüs on neutralisatsioonireaktsioonile vastupidine protsess, mis seisneb lahustunud soola ioonide ühinemises vee dissotsiatsioonil moodustunud H^+-ioonide või OH^--ioonidega. Soolad, mis on moodustunud tugeva happe ja tugeva aluse reageerimisel, nagu näiteks NaCl, K_2SO_4 jne., ei hüdrolüüsu; kõik teised vees lahustuvad soolad hüdrolüüsuvad. Hüdrolüüsiga kaasneb keskkonna reaktsiooni muutus. Allpool on toodud hüdrolüüsi tüüpiliste juhtude näited.

1. Tugevast happest ja nõrgast alusest moodustunud soolade hüdrolüüs:

$$ZnCl_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2Cl^- ;$$

$$2H_2O \rightleftarrows \underset{\downarrow\uparrow}{2OH^-} + 2H^+ .$$
$$Zn(OH)_2$$

Hüdrolüüsireaktsiooni võib kirjutada ka järgmisel kujul:

$$Zn^{2+} + 2Cl^- + 2H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2H^+ + 2Cl^- .$$

$ZnCl_2$ lahustumisel vees moodustavad Zn^{2+} vee OH^- nõrga aluse $Zn(OH)_2$, mille tõttu lahuses ilmub H^+ liig. Seetõttu on $ZnCl_2$ vesilahuse reaktsioon happeline. Analoogiliselt $ZnCl_2$-ga hüdrolüüsuvad kõik teised vees lahustuvad soolad, mis on

moodustunud tugevast happest ja nõrgast alusest.

2. Tugevast alusest ja nõrgast happest moodustunud soolade hüdrolüüs:

$$CH_3COONa \rightleftarrows CH_3COO^- + Na^+ ;$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$CH_3COOH$$

ehk:

$$CH_3COO^- + Na^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + Na^+ + OH^- .$$

Sel juhul toimub vee H^+ sidumine ja nõrga happe, äädikhappe molekulide moodustumine. Lahuses ilmub OH^- liig, mille tõttu lahuse reaktsioon muutub leeliseliseks. Analoogiliselt käituvad kõik teised vees lahustuvad soolad, mis on moodustunud tugevast alusest ja nõrgast happest.

3. Nõrgast alusest ja nõrgast happest moodustunud soolade hüdrolüüs:

$$CH_3COONH_4 \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_4^+ ;$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

$$\downarrow\uparrow \quad \downarrow\uparrow$$

$$CH_3COOH \quad NH_4OH$$

ehk:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_4OH .$$

Siit järgneb, et nõrgast happest ja nõrgast alusest moodustunud soolade vees lahustumisel seotakse nii vee H^+ kui ka OH^-. Kuna NH_4OH ja CH_3COOH dissotsiatsioonikonstandid on peaaegu võrdsed, siis seotakse ka vee H^+ ja OH^- võrdselt ja lahuse reaktsioon jääb praktiliselt neutraalseks (pH 7).

Seda tüüpi soolade hüdrolüüsil on lahuse reaktsioon neutraalne ainult sel juhul, kui hüdrolüüsil moodustunud happel ja alusel on lähedased dissotsiatsioonikonstandid.

Nõrkadest mitmealuselistest hapetest või nõrkadest mitmehappelistest alustest moodustunud soolade hüdrolüüs võib kulgeda mitmes astmes:

Näited:

1. Nõrkadest mitmealuselistest hapetest moodustunud soolade

hüdrolüüs:

$$Na_2S \rightleftarrows 2Na^+ + S^{2-}$$

$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$HS^- \quad \text{(hüdrolüüsi esimene aste);}$$

$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$H_2S \quad \text{(hüdrolüüsi teine aste).}$$

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$HCO_3^- \quad \text{(hüdrolüüsi esimene aste);}$$

$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$H_2CO_3 \quad \text{(hüdrolüüsi teine aste).}$$

2. Nõrkadest mitmehappelistest alustest moodustunud soolade hüdrolüüs:

$$FeCl_3 \rightleftarrows Fe^{3+} + 3Cl^-$$

$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$FeOH^{2+} \quad \text{(hüdrolüüsi esimene aste);}$$

$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$Fe(OH)_2^+ \quad \text{(hüdrolüüsi teine aste);}$$

$$H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$Fe(OH)_3 \quad \text{(hüdrolüüsi kolmas aste).}$$

Kõigil neil juhtudel toimub hüdrolüüs esimese astme järgi suuremal määral kui teise astme järgi, teise astme järgi suuremal määral kui kolmanda astme järgi, kuna hüdrolüüsi esimese astme produktid on nõrgemad elektrolüüdid kui hüdrolüüsi teise astme produktid jne.

Hüdrolüüsiastmeks h nimetatakse soola hüdrolüüsunud molekulide hulga suhet lahuse valmistamiseks võetud molekulide üldhulgasse.

Hüdrolüüsiaste sõltub: 1) vähe dissotsieeruva hüdrolüü-

siprodukti dissotsiatsioonikonstandist: mida väiksem on K_{hape} ja K_{alus}, seda suurem on hüdrolüüsiaste; 2) temperatuurist; temperatuuri tõstmisel suureneb hüdrolüüsiaste, kuna suureneb vee dissotsiatsiooniaste; 3) nõrkadest alustest ja tugevatest hapetest, samuti nõrkadest hapetest ja tugevatest alustest moodustunud soolade hüdrolüüsiaste suureneb lahuse lahjendamisega. Nõrkadest hapetest ja nõrkadest alustest moodustunud soolade hüdrolüüsiaste ei sõltu praktiliselt soola kontsentratsioonist lahuses.

Kvalitatiivses keemilises analüüsis on hüdrolüüsireaktsioonidel suur tähtsus. Näiteks vismutisoolade hüdrolüüsil moodustuvad aluseliste soolade valged sademed. See on heaks kvalitatiivseks reaktsiooniks Bi^{3+}.

$$BiCl_3 + 2\ H_2O \rightleftarrows Bi(OH)_2Cl + 2HCl\ .$$

Seda tüüpi sool eraldab kergesti ühe molekuli vett, andes uue aluselise soola - vismutoksiidkloriidi BiOCl:

$$Bi(OH)_2Cl \rightarrow BiOCl + H_2O\ .$$

Hüdrolüüsireaktsiooni kasutatakse ka Al^{3+} tõestamiseks aluminaadilahuses. Aluminaat hüdrolüüsub, millega kaasneb $Al(OH)_3$ sademe moodustumine

$$NaAlO_2 + 2H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + NaOH\ .$$

Hüdrolüüsi soodustamiseks lisatakse NH_4Cl ja kuumutatakse. Reaktsioonil tekkinud NaOH reageerib NH_4Cl-ga

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

Selle reaktsiooni tagajärjel rikutakse hüdrolüüsi tasakaal ja sadeneb $Al(OH)_3$. Liites reaktsioonid, saame:

$$NaAlO_2 + NH_4Cl + H_2O = Al(OH)_3\downarrow + NaCl + NH_3\ .$$

Analüüsi seisukohalt pole hüdrolüüs alati soovitav nähtus. Näiteks II rühma katioonide rühmareaktiiv $(NH_4)_2CO_3$ hüdrolüüsub kergesti:

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

ehk

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + NH_4OH\ .$$

Kuna tekkinud HCO_3^- ei sadesta II rühma katioone, siis I ja II rühma eraldamine pole täielik. Hüdrolüüsi takistamiseks lisatakse NH_4OH, mis nihutab $(NH_4)_2CO_3$ hüdrolüüsireaktsiooni tasakaalu vasakule.

Analoogiline nähtus esineb ka III rühma katioonide sadestamisel $(NH_4)_2S$-ga.

19. Amfoteersed hüdroksiidid. Amfolüüdid.

Amfoteersete oksiidide hüdraatidel, mida nimetatakse ka amfoteerseteks hüdroksiidideks ($Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ jne.) on nii happelisi kui ka aluselisi omadusi. Seetõttu lahustub suurem hulk neist kergesti nii tugevates hapetes kui ka leelistes. Hapetega reageerides avaldavad nad aluste omadusi:

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows ZnSO_4 + 2H_2O\ ;$$

$$Al(OH)_3 + 3HCl \rightleftarrows AlCl_3 + 3H_2O\ .$$

Alustega reageerides käituvad nad hapetena:

$$\underset{\text{tsinkhape}}{H_2ZnO_2} + 2KOH \rightleftarrows \underset{\text{kaaliumtsinkaat}}{K_2ZnO_2} + 2H_2O\ ;$$

$$\underset{\substack{\text{meta-alumiinium-}\\\text{hape}}}{HAlO_2} + NaOH \rightleftarrows \underset{\substack{\text{naatriumalumi-}\\\text{naat}}}{NaAlO_2} + H_2O\ .$$

Need amfoteersete hüdroksiidide omadused on tingitud sellest, et nende molekulid vesilahustes dissotsieeruvad nii alustena kui ka hapetena, andes üheaegselt OH^- ja H^+.

Elektrolüüte, mis võivad dissotsiatsioonil samaaegselt anda H^+ ja OH^-, nimetatakse amfolüütideks. Amfolüütide hulka kuuluvad peale eespool mainitud amfoteersete hüdroksiidide veel sellised bioloogilises suhtes tähtsad ühendid nagu amiinohapped, polüpeptiidid ja valgud, mille omadusi uuritakse biokeemias.

Amfoteersete hüdroksiidide lahustuvus vees on väga väike. Kui viia vette mingi hulk amfoteerset hüdroksiidi, siis väike osa sellest lahustub, kusjuures lahuses tekivad järg-

mised tasakaalud tahke faasi (sademe) ja dissatsiooniproduktide vahel:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \overset{1.}{\rightleftarrows} Zn(OH)_2 \underset{\text{sade}}{\equiv} H_2ZnO_2 \overset{2.}{\rightleftarrows} 2H^+ + ZnO_2^{2-};$$

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3 \underset{\text{sade}}{\equiv} H_3AlO_3 \rightleftarrows H^+ + AlO_2^- + H_2O.$$

Amfoteerse hüdroksiidi sadet sisaldavale süsteemile küllaldase hulga tugeva happe lisamisel toimub hüdroksiidi lahustumine. See seletub tasakaalude 1 ja 2 vasakule nihkumisega happe H^+ ja amfoteerse hüdroksiidi poolt moodustatud OH^- ühinemise tõttu. Küllaldase hulga tugeva leelise lisamisel toimuv amfoteerse hüdroksiidi lahustumine seletub H^+ sidumisega amfoteerse hüdroksiidi OH^- poolt, mille tõttu tasakaalud 2 ja 1 nihkuvad paremale kuni sademe täieliku lahustumiseni.

happe lisamisel $Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_2 \rightleftarrows 2H^+ + ZnO_2^{2-}$ leelise lisamisel

$2^+H^+ \downarrow\uparrow 2H_2O$ $\quad$ $2^+OH^- \downarrow\uparrow 2H_2O$

Hüdroksiidide amfoteersusel on suur tähtsus analüütilises keemias. Amfoteersuse alusel saab teostada palju ioonide eraldamisi. Näiteks võib eraldada Al^{3+}, Zn^{2+} ja Cr^{3+} kõigist teistest III rühma katioonidest, kasutades nimetatud katioonide hüdroksiidide amfoteersust. Leelise liia ja oksüdeerija juuresolekul on lahuses järgmised ioonid: AlO_2^-, ZnO_2^{2-} ja CrO_4^{2-}. Teised III rühma katioonid sadenevad hüdroksiididena: $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$.

Kontrollküsimused ja ülesanded.

1. Missuguste suurustega võib kvantitatiivselt iseloomustada keskkonna reaktsiooni?

2. Kui suur on järgmiste lahuste $[H^+]$ ja pH: 0,001 N HCl, 0,0001 N NaOH, 0,0001 N HNO_3, 0,001 N KOH, arvestades, et nad täielikult dissotsieeruvad?

3. Kuidas muutub destilleeritud vee pH, kui selle ühes liitris lahustada 0,005 mooli H_2SO_4?

4. Hüdroksiidioonide kontsentratsioon lahuses on $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ g-iooni/l. Leida lahuse pH.

5. Leida pH lahusel, mis sisaldab 0,4 NaOH ühes liitris.

6. Leidke $[H^+]$ ja $[OH^-]$ lahustes, mille pH võrdub: 4,3; 7,8; 9,2.

7. Mitu mooli HCl on vaja lisada soolhappelahusele, mille pH = 5, et saada lahust pH väärtusega 4.

8. Kirjutage järgmiste soolade hüdrolüüsi võrrandid ioonsel kujul: CH_3COOK; $NaHCO_3$; $FeSO_4$; $AlCl_3$; NH_4NO_2.

9. Kirjutage järgmiste soolade astmelise hüdrolüüsi võrrandid ioonsel kujul: $CrCl_3$; K_2CO_3; NaH_2PO_4; $Al(CH_3COO)_3$.

10. Selgitage, miks Na_3PO_4-lahus on nõrgalt leelise, aga NaH_2PO_4-lahus - nõrgalt happelise reaktsiooniga.

V peatükk.

SADEMETE TEKKE JA LAHUSTUMISE TEOORIA.

Paljud keemilised reaktsioonid, mida kasutatakse kvalitatiivses analüüsis ioonide avastamiseks, kuuluvad sadestusreaktsioonide hulka. Nii näiteks lisatakse baariumioonide avastamiseks analüüsitavale lahusele väävelhapet. Kui seejuures moodustub valge hapetes lahustumatu sade, siis see tõendab baariumioonide olemasolu uuritavas lahuses.

Kui uuritav aine esineb sademe kujul, siis analüüsi teostamiseks on vaja see eelnevalt lahustada. Seetõttu on sademete tekke ja lahustumise teoorial suur tähtsus kvalitatiivse analüüsi reaktsioonide tundmaõppimisel ja nende teostamise optimaalsete tingimuste väljaselgitamisel.

Eriti suur tähtsus on sademete tekke ja lahustumise teoorias raskesti lahustuvate elektrolüütide lahustuvuskorrutise mõistel.

§ 20. Lahustuvuskorrutis.

Viime vette baariumsulfaadipulbrit. See soollahustub väga vähe ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$ g 100 g vee kohta 20° C juures). Saadud küllastatud lahuses saabub dünaamiline tasakaal lahustamatu $BaSO_4$ (tahke faas) ja ta lahustunud osa (vedel faas) vahel (vt. § 5).

Kuna baariumsulfaadi kontsentratsioon küllastatud lahuses on äärmiselt väike ja soolad kuuluvad tugevate elektrolüütide hulka, siis võib arvestada, et kogu vedelas faasis olev baariumsulfaat on dissotsieerunud ioonideks. Sel juhul võib tahke ja vedela faasi vahel olevat dünaamilist tasakaalu kujutada järgmise võrrandiga:

$$\underset{\text{sade}}{BaSO_4} \rightleftarrows \underset{\text{lahus}}{Ba^{2+} + SO_4^{2-}} .$$

$BaSO_4$ lahustumiskiirus V_1 (s. o. Ba^{2+} ja SO_4^{2-} arv, mis ühes ajaühikus lähevad lahusesse tahke faasi ühelt pinnaühikult) on proportsionaalne Ba^{2+} ja SO_4^{2-} hulgaga ühel pinnaühikul. Nimetatud ioonide hulka võib lugeda aja jooksul muutumatuks. Seepärast on lahustumiskiirus püsiva temperatuuri juures jääv suurus:

$$V_1 = K_1 .$$

Vastupidise protsessi kiirus V_2 (Ba^{2+} ja SO_4^{2-} sadenemine $BaSO_4$ sademe pinnale) oleneb Ba^{2+} ja SO_4^{2-} kokkupõrgete arvust $BaSO_4$ kristallide pinnaga ja on seda suurem, mida suurem on nimetatud ioonide kontsentratsioon lahuses. Järelikult

$$v_2 = K_2 \cdot \left[Ba^{2+}\right] \left[SO_4^{2-}\right] .$$

K_2 on proportsionaalsuse koefitsient, s. t. püsiva temperatuuri juures jääv suurus.

Dünaamilise tasakaalu korral peab sademe lahustumiskiirus olema võrdne sademe tekkekiirusega:

$$v_1 = v_2$$

ja järelikult:

$$K_1 = K_2 \cdot \left[Ba^{2+}\right]\left[SO_4^{2-}\right],$$

kust järgneb:

$$\frac{K_1}{K_2} = \left[Ba^{2+}\right]\left[SO_4^{2-}\right] = L_{BaSO_4}.$$

Suurust L_{BaSO_4} nimetatakse baariumsulfaadi lahustuvuskorrutiseks.

Vähelahustuva elektrolüüdi lahustuvuskorrutiseks nimetatakse antud elektrolüüdi ioonide kontsentratsioonide korrutist ta küllastatud lahuses.

Kuna K_1 ja K_2 on antud vähelahustuva elektrolüüdi jaoks jääval temperatuuril konstantsed suurused, siis lahustuvuskorrutis on samuti konstantne suurus.

Neil juhtudel, kui ioonid kuuluvad elektrolüüdi dissotsiatsiooni võrrandisse koefitsiendiga, mis ei võrdu ühega, tuleb lahustuvuskorrutise arvutamisel nende ioonide kontsentratsioonid astendada. Näiteks:

$$L_{Ca_3(PO_4)_2} = \left[Ca^{2+}\right]^3 \cdot \left[PO_4^{3-}\right]^2,$$

Lahustuvuskorrutise arvuline suurus, samuti nagu lahustuvus, on määratud elektrolüüdi ja lahusti iseloomu ning temperatuuriga.

Kui mingil põhjusel elektrolüüdi ioonide kontsentratsioonide korrutis muutub erinevaks lahustuvuskorrutisest, siis on rikutud ka elektrolüüdi tahke faasi ja ta lahuse vahel valitsenud dünaamiline tasakaal.

Näiteks, kui

$$\left[Ba^{2+}\right]\left[SO_4^{2-}\right] < L,$$

siis lahus ei ole küllastunud tahke faasi suhtes ja sademes olev elektrolüüt hakkab lahustuma.

Kui

$$\left[Ba^{2+}\right]\left[SO_4^{2-}\right] > L,$$

siis on lahus elektrolüüdi suhtes üleküllastatud ja osa lahuses olevat elektrolüüti sadeneb.

Lahustuvuskorrutise avaldusest järgneb: kuidas ka ei muutuks üksikute ioonide kontsentratsioon mingi raskesti lahustuva elektrolüüdi küllastatud lahuses, nende kontsentratsioonide korrutis peab olema muutumatu temperatuuri puhul konstantne. Kui tahetakse mingit iooni võimalikult täielikult eraldada raskesti lahustuva sademe näol, siis tuleb möjuda sadestava reaktiivi liiaga, sest ühenimelise iooni lisamisel väheneb raskesti lahustuvate elektrolüütide lahustuvus.

Elektrolüüdi lahustuvuskorrutist võib välja arvutada, kui on teada ta lahustuvus.

Näiteks baariumsulfaadi lahustuvus 25° juures võrdub $2{,}45 \cdot 10^{-3}$ g/l ehk $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ mooli/l. Eeldades, et lahustunud $BaSO_4$ dissotsieerub täielikult ioonideks, ja arvestades, et igast $BaSO_4$ molekulist tekib üks Ba^{2+} ja üks SO_4^{2-}, saame:

$$\left[Ba^{2+}\right] = 1{,}05 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/l;}$$
$$\left[SO_4^{2-}\right] = 1{,}05 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/l.}$$

Siit:

$$L_{BaSO_4} = \left[Ba^{2+}\right]\left[SO_4^{2-}\right] = 1{,}05 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}05 \cdot 10^{-5} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$$

Kui on teada elektrolüüdi lahustuvuskorrutis, siis on kerge arvutada ta lahustuvust.

Näide 1. AgCl lahustuvuskorrutis toatemperatuuril on $1{,}56 \cdot 10^{-10}$. On vaja arvutada AgCl lahustuvus.

$$L_{AgCl} = \left[Ag^+\right]\left[Cl^-\right] = 1{,}56 \cdot 10^{-10}.$$

Kuna hõbeioonide kontsentratsioon lahuses on võrdne kloriidioonide kontsentratsiooniga, siis võime kirjutada:

$$L_{AgCl} = \left[Ag^+\right]\left[Cl^-\right] = Ag^{+\,2} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$$

$$Ag^+ = \sqrt{1{,}56 \cdot 10^{-10}} = 1{,}25 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/l.}$$

Seega AgCl lahustuvus on $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ g-mool/l. Siit saab arvutada lahustuvuse grammides liitri kohta:

$1{,}25.10^{-5} \cdot M_{AgCl} = 1{,}25.10^{-5} \cdot 143{,}34 = 1{,}79.10^{-3}$ g/l

Näide 2. Arvutada $Mg(OH)_2$ lahustuvus 25° juures, kui ta lahustuvuskorrutis on $5 \cdot 10^{-12}$.

Tähistame otsitava lahustuvuse moolides liitri kohta tähega x. Need x mooli $Mg(OH)_2$, siirdudes lahusesse, annavad selles järgmised ioonide kontsentratsioonid:

$$\left[Mg^{2+}\right] = x; \quad \left[OH^-\right] = 2x.$$

Siit saame

$$L_{Mg(OH)_2} = \left[Mg^{2+}\right] \cdot \left[OH^-\right]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 5.10^{-12}$$

$$x = \sqrt[3]{1{,}25.10^{-12}} \approx 1{,}1.10^{-4} \text{ g-mool/l}$$

ehk

$$1{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot 58{,}34 = 6{,}4 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}.$$

21. Sademete teke ja lahustumine.

Vaatleme mõningaid lahustuvuskorrutise rakendamise näiteid sademete tekke ja lahustumise selgitamiseks ning tingimuste loomiseks ühe või teise iooni täielikumaks sadestamiseks.

Oletame, et meil on vaja sadestada Ca^{2+} kaltsiumoksalaadina, kusjuures analüüsitavaks lahuseks on 0,01 M $CaCl_2$ lahus. Kui sellele lahusele lisada võrdne ruumala 0,01 M naatriumoksalaadilahust ($Na_2C_4O_4$), siis lahuste kokkuvalamise momendil Ca^{2+} ja $Ca_2O_4^{2-}$ võrduvad kontsentratsioonid 0,005 g-iooni/l. See on õige eeldusel, et nimetatud elektrolüüdid on lahuses täielikult dissotsieerunud.

Siis $\left[Ca^{2+}\right] \cdot \left[C_2O_4^{2-}\right] = 0{,}005.0{,}005 = 2{,}5.10^{-5}$.

$$L_{CaC_2O_4} = 2{,}57.10^{-9}.$$

Järelikult peab kaltsiumoksalaat lahuste kokkuvalmise momendil

$$\left[Ca^{2+}\right] \left[C_2O_4^{2-}\right] > L_{CaC_2O_4},$$

seetõttu vastavalt lahustuvuskorrutise reeglile sadenema.

Niisiis, teades $L_{CaC_2O_4}$ ja lähtelahuste kontsentratsiooni, võib ette öelda, kas nende lahuste kokkuvalamisel tekib antud elektrolüüdi sade või mitte.

Vaadeldud juhul Ca^{2+} ja $C_2O_4^{2-}$ kontsentratsioonid osutusid küllaldasteks CaC_2O_4 lahustuvuskorrutise ületamiseks.

Küllastatud lahuses jääb sademe peale Ca^{2+} ja $C_2O_4^{2-}$, mille hulka on lihtne arvutada CaC_2O_4 lahustuvuskorrutisest.

Kui küllastatud lahusele lisada sadestava reaktiivi ($Na_2C_2O_4$) liig, siis on kerge näidata, et Ca^{2+} sadestamine on täielikum. Tõepoolest, täiendava hulga $Na_2C_2O_4$-lahuse lisamisel $C_2O_4^{2-}$ kasvab ja $C_2O_4^{2-}$. Ca^{2+} muutub suuremaks kui $L_{CaC_2O_4}$, mille tõttu osa lahusesse jäänud Ca^{2+} sadeneb.

Eeltoodust järeldub, et ioonide täielikumaks sadestamiseks on vaja lisada sadestavat reaktiivi liias. See liig ei tohi aga olla suur. Sadestava reaktiivi suure liia puhul võib sademe lahustuvus suureneda, kui sademe ja reaktiivi liia reageerimisel tekivad lahustuvad ühendid (kompleksühendid, rohkem lahustuvad hapud soolad jne.). Näiteks kui $Pb(NO_3)_2$-lahusele lisada järk-järgult H_2SO_4, siis algul moodustub $PbSO_4$ sade

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + 2HNO_3,$$

mis edasisel H_2SO_4 lisamisel lahustub, kuna seejuures moodustub lahustuvam hapu sool:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows Pb(HSO_4)_2 .$$

Pb^{2+} tõestamiseks kasutatakse ta reaktsiooni KJ-ga, kusjuures moodustub kollane PbJ_2 sade:

$$Pb^{2+} + 2KJ \longrightarrow PbJ_2 + 2K^+ .$$

Reaktiivi liia lisamisel lahustub sade:

$$PbJ_2 + 2KJ \longrightarrow K_2[PbJ_4] .$$

Analüüsi käigus sadestatakse Pb^{2+} ja Ag^+ lahjendatud soolhappega

$$Pb^{2+} + 2Cl \longrightarrow PbCl_2$$

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl .$$

Kontsentreeritud HCl toimel lahustuvad mõlemad sademed kompleksühendite tekke tõttu:

$$PbCl_2 + 2HCl \rightarrow H_2[PbCl_4]$$
$$AgCl + 2HCl \rightarrow H_2[AgCl_3]$$
$$AgCl + 3GCl \rightarrow H_3[AgCl_4].$$

Lahustest väljalangevad sademed sisaldavad tavaliselt lisanditena teisi aineid, mida alati leidub sademe peal olevas lahuses. Sade haarab need endaga kaasa kas ioonide või molekulide adsorptsiooni tagajärjel sademete osakeste pinnal või segukristallide moodustamise tõttu. Adsorptsioon toimub tänu iga tahke keha pinnal valitsevatele tõmbetungidele (elektrostaatilised tungid).

Sademe peal lahuses olevad ioonid või molekulid, sattudes nende tungide mõjupiirkonda, adsorbeeruvad sademel.

Adsorptsiooniprotsess on pöörduv ja lahustunud ainete adsorptsiooni suuruse sademe pinnal määrab sademe, lahusti ja adsorbeeritavate osakeste iseloom ning viimaste kontsentratsioon. Adsorbeeritavate osakeste kontsentratsiooni suurenemisega kasvab ka adsorptsiooni suurus, kontsentratsiooni vähenemisega - väheneb. Lisandite kaasahaaramine sademe poolt segukristallide tekke tagajärjel toimub sel juhul, kui lahuses leidub nn. isomorfseid aineid, s. o. aineid, mis on analoogilised keemiliselt koostiselt ja kristallstruktuurilt ning võivad seetõttu moodustada segakoostisega kristalle. Näiteks isomorfsete ainete hulka kuuluvad vitriolid üldvalemiga $MSO_4 \cdot 7H_2O$, kus M - mõnede metallide (Fe, Mn, Zn jt.) kahevalentsed ioonid ning maarjad üldvalemiga $(M^+)_2SO_4(M^{3+})_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, kus: M^+ — K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, aga M^{3+} — Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}.

Lahusest iseseisvalt mittesadenevate lisandite kaasahaaramist sademe poolt nimetatakse kaassadestamiseks. Näiteks CuS sadenemisel happelises keskkonnas Zn^{2+} juuresolekul sadeneb viimane osaliselt kaasa ZnS kujul. Sademes sisalduvate lisandite hulga vähendamiseks pestakse sadet mõned kor-

rad destilleeritud veega. Kui lisandid ei eraldu pesemisega, siis pestud sade lahustatakse ja sadestatakse uuesti.

Kvalitatiivse analüüsi reaktsioonide teostamisel kohtutakse sageli sademete lahustumisprotsessidega. Ningi elektrolüüdi poolt moodustatud sademe lahustamiseks on vaja luua sellised tingimused, mille juures selle elektrolüüdi ioonide kontsentratsioonide korrutis lahuses on väiksem ta lahustuvuskorrutisest. Lahustuvuskorrutise reeglist järgneb, et sel juhul peab sade lahustuma.

Näitena vaatleme CaS_2O_4 sademe lahustumist soolhappes. CaC_2O_4 sisaldavas lahuses valitseb järgmine tasakaal:

$$\underset{\text{sade}}{CaC_2O_4} \rightleftarrows \underset{\text{lahus}}{Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}}.$$

Sellele lahusele soolhappe lisamisel ühinevad viimase H^+ $C_2^{2-}O_4^{2+}$ oblikhappe molekuliks, mille happelised omadused on palju nõrgemad kui soolhappel; seetõttu $C_2O_4^{2-}$ kontsentratsioon väheneb ja korrutis $[Ca^{2+}] \cdot C_2O_4^{2-}$ muutub väiksemaks kui $L_{CaC_2O_4}$. Seega on loodud tingimused sademe lahustumiseks. Seejuures toimuvat tasakaalu nihkumist võib väljendada järgmise võrrandiga:

$$\underset{\text{sade}}{CaC_2O_4} \rightleftarrows Ca^{2+} + C_2O_4^{2-};$$

$$2HCl \rightleftarrows 2Cl^- + 2H^+.$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$H_2C_2O_4 \rightarrow$$

Kontrollküsimused ja ülesanded.

1. Kuidas selgitada lahustuvuskorrutise reegli abil sademe tekkimist?
2. Kuidas selgitada lahustuvuskorrutise reegli abil Ag_2CrO_4 lahustumist soolhappes?
3. Kuidas teostada Ba^{2+} täielikumat eemaldamist lahusest K_2CrO_4 abil?
4. Kuidas on võimalik sadestada NaCl ta küllastatud lahusest, kui seejuures temperatuuri ei muudeta?

5. AgCl lahustuvus 25° juures võrdub $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ mooli/l. Leidke AgCl lahustuvuskorrutise väärtus.

6. ZnS lahustuvus 25° juures võrdub $1{,}02 \cdot 10^{-10}$ g/100 ml. Leidke ZnS lahustuvuskorrutise väärtus.

7. $Mg(OH)_2$ lahustuvus 25° juures võrdub $1{,}11 \cdot 10^{-4}$ mooli/l. Leidke $Mg(OH)_2$ lahustuvuskorrutise väärtus.

8. $PbBr_2$ küllastatud lahuses 25° juures Pb^{2+} kontsentratsioon võrdub $1{,}16 \cdot 10^{-2}$ g-iooni/l. Leidke $PbBr_2$ lahustuvuskorrutise väärtus.

9. Kui suur on Ag^+ kontsentratsioon AgCNS küllastatud lahuses 25° juures, kui $L_{AgCNS} = 1{,}16 \cdot 10^{-12}$?

10. 0,01 M $CaCl_2$-lahusele lisati 18° juures võrdne ruumala 0,1 M $Na_2C_2O_4$-lahust. Kas seejuures tekkis CaC_2O_4 sade, kui $L_{CaC_2O_4}$ sel temperatuuril võrdub $2{,}57 \cdot 10^{-9}$?

11. $PbSO_4$ lahustuvuskorrutis 25° juures võrdub $1{,}8 \cdot 10^{-8}$. Kas võrdsete ruumalade 0,001 M $PbCl_2$ ja H_2SO_4-lahuste kokkuvalamisel tekib $PbSO_4$ sade?

VI peatükk.

HAPENDUS-TAANDUSREAKTSIOONID. (Redoksreaktsioonid).

Hapendus-taandusreaktsioone kasutatakse laialdaselt kvalitatiivses analüüsis nii ioonide avastamiseks kui ka nende eraldamiseks. Näiteks Mn^{2+}-ioonid tõestatakse nende hapendamisel intensiivse lilla värvusega MnO_4^--ioonideks. Ka paljude teiste katioonide ja anioonide avastamiseks kasutatakse neile iseloomulikke hapendus-taandusreaktsioone. Hapendumis- ja taandumisprotsessid on teineteisega lahutamatult seotud:

kui ühed aatomid või ioonid hapenduvad, siis samaaegselt toimub teiste aatomite või ioonide taandumine.

§22. Hapendus-taandusprotsesside olemus.

Hapendus-taandusreaktsioonide peamiseks tunnuseks on mõnede reageerivate ainete koostisse kuuluvate elementide valentsi muutumine reaktsiooni käigus. Hapendumisel suureneb elementide positiivne valents ja negatiivne väheneb. Taandumisel, vastupidi, suureneb negatiivne valents ja väheneb positiivne. Kuna positiivse valentsi suurenemine (negatiivse valentsi vähenemine) toimub elektronide äraandmise tagajärjel aatomite või ioonide poolt, negatiivse valentsi suurenemine (positiivse valentsi vähenemine) on aga elektronide liitmise tulemus, siis hapendumiseks nimetatakse iga protsessi, mille tagajärjel aatomid või ioonid kaotavad elektrone, taandumiseks aga elektronide liitumisprotsessi aatomitele või ioonidele. Vene teadlased S. V. Dainõi ja L. V. Pissarževski vaatlesid esimestena hapendus-taandusprotsesse sellest seisukohast lähtudes.

Näiteks:

$$3Fe + 2SbCl_3 \longrightarrow 3FeCl_2 + 2Sb\,.$$

Sellel reaktsioonil hapenduvad raua aatomid, kaotades elektrone, antimonioonid aga, liites elektrone, taanduvad. Protsessi võime väljendada järgmiselt:

$$3Fe - 6e \longrightarrow 3Fe^{2+}$$

$$2Sb^{3+} + 6e \longrightarrow 2Sb,$$

(e tähistab elektroni).

Hapenduvate ainete poolt äraantud elektronide arv peab võrduma taanduvate ainete poolt omandatud elektronide arvuga igal hapendus-taandusprotsessil. Sellel reeglil on suur tähtsus hapendus-taandusprotsessidele võrrandite koostamisel.

§ 23. Hapendajad ja taandajad.

Ained, mille aatomid või ioonid reaktsiooni käigus võtavad juurde elektrone, on hapendajad (oksüdeerijad), ained, mille aatomid või ioonid annavad ära elektrone, on taandajad (redutseerijad). Allpool on toodud mõned näited kvalitatiivse analüüsi praktikas sageli kasutatavate hapendajate ja taandajate kohta.

Hapendajad.

1. Vabad halogeenid: Cl_2, Br_2, J_2 liidavad kergesti elektrone:

$$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^-$$

$$Br_2 + 2e \longrightarrow 2Br^-$$

$$J_2 + 2e \longrightarrow 2J^-.$$

Halogeenide hapendamisvõime väheneb reas $Cl_2 > Br_2 > J_2$.

2. Vesinikülihapend. Happelises keskkonnas toimub reaktsioon võrrandi järgi:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow 2H_2O,$$

neutraalses ja leelises keskkonnas:

$$H_2O_2 + 2e \longrightarrow 2OH^-.$$

Mõlemal juhul liidab iga H_2O_2 molekul 2 elektroni.

3. Lämmastikhape ja tema soolad. Olenevalt tingimustest võib lämmastikhape taanduda kuni NO_2, N_2O_3, NO, N_2O, N_2 ja NH_4^+. Tavaliselt tekib mitu taandusprodukti, reaktsiooni võrrandi koostamisel arvestatakse aga peamist.

Näiteks: kontsentreeritud HNO_3, reageerides metallidega Cu, Hg, Ag, taandub peamiselt NO_2-ni:

$$2HNO_3 + e \longrightarrow NO_2 + H_2O + NO_3^-.$$

Kontsentreeritud HNO_3 toimel mittemetallidesse (S, P jt.) ning metallide sulfiididesse tekib taandusproduktina peamiselt NO:

$$4HNO_3 + 3e \longrightarrow NO + 2H_2O + 3NO_3^-$$

$$3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 3Cu^{2+} + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

Lämmastikhappe soolad, reageerides tugevate taandajatega nõrgalt happelises või leelises keskkonnas, käituvad kui hapendajad. Nõrgalt happelises keskkonnas taandub NO_3^--ioon kuni NO_2^--ioonini:

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e \longrightarrow NO_2^- + H_2O.$$

Nõrgalt leelises keskkonnas taandub NO_3^--ioon kuni NH_3-ni:

$$NO_3^- + 6H_2O + 8e \longrightarrow NH_3 + 9OH^-$$

$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 2H_2O \longrightarrow 8AlO_2^- + 3NH_3.$$

4. Lämmastikushape. Reageerides hapendajana, taandub lämmastikushape tavaliselt kuni NO-ni:

$$NO_2^- + 2H^+ + e \longrightarrow NO + H_2O$$

$$2NO_2^- + 4H^+ + 2J^- \longrightarrow 2NO + J_2 + 2H_2O.$$

Kuna HNO_2 on ebapüsiv, kasutatakse hapendamisreaktsioonide läbiviimiseks tema soolade KNO_2- või NO_2-lahuseid, mis hapustatakse peale oksüdeeritavate ainete lisamist.

5. Bikromaadid. Bikromaadid (tavaliselt $K_2Cr_2O_7$ või $Na_2Cr_2O_7$) on happelises keskkonnas tugevad oksüdeerijad, $Cr_2O_7^{2-}$-ioonid taanduvad seejuures Cr^{3+}-ioonideni:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \longrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Reaktsiooniga kaasneb lahuse värvuse muutus oranžist ($Cr_2O_7^{2-}$) roheliseks (Cr^{3+}).

6. Kaaliumpermanganaat. $KMnO_4$ kasutatakse kvalitatiivses analüüsis kui tugevat oksüdeerijat. Happelises keskkonnas liidab iga MnO_4^--ioon 5 elektroni:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ \longrightarrow 2\ Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O.$$

leelises ja neutraalses keskkonnas liidab MnO_4^--ioon 3 elektroni:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-.$$

MnO_2 on vees lahustumatu ja sadeneb.

7. Naatriumvismutaat. $NaBiO_3$ on happelises keskkonnas tugev hapendaja. Ta oksüdeerib Cr^{3+}-ioonid $Cr_2O_7^{2-}$-ioonideks, Mn^{2+}-ioonid MnO_4^--ioonideks jne. Kõigis neis reaktsioonides taanduvad BiO_3^--ioonid Bi^{3+}-ioonideks:

$$BiO_3^- + 6H^+ + 2e \rightarrow Bi^{3+} + 3H_2O.$$

Taandajad.

1. Vabad metallid. Vabad metallid on taandavate omadustega. Eriti tugevad taandajad on leelismetallid ja leelismuldmetallid. Kvalitatiivses analüüsis kasutatakse taandajatena happelises keskkonnas rauda ja vaske; tsinki ja alumiiniumi kasutatakse nii happelises kui ka leelises keskkonnas. Happelises keskkonnas oksüdeeruvad need metallid vastavate katioonideni:

$$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+};$$

$$Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+};$$

$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+};$$

$$Al - 3e \rightarrow Al^{3+}.$$

Leelises keskkonnas moodustavad tsink ja alumiinium aniioone:

$$Zn + 4OH^- - 2e \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

$$Al + 4OH^- - 3e \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O.$$

2. Väävelvesinik happelises keskkonnas. H_2S on tugev taandaja. Olenevalt reaktsioonist osavõtva hapendaja hapendamisvõimest, kontsentratsioonist ja temperatuurist, oksüdeerub H_2S kuni vaba väävlini või SO_4^{2-}-ioonideni:

$$H_2S - 2e \rightarrow S + 2H^+$$

$$H_2S - 8e + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 10H^+.$$

3. Vääveldioksüüd. Reageerides kui taandaja, hapendub väävlisgaas SO_2 SO_4^{2-}-ioonideni:

$$SO_2 + 2H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+.$$

4. Kahevalentse tina soolad. Kvalitatiivses analüüsis kasutatakse sageli taandajana $SnCl_2$, mis happelises keskkonnas oksüdeerudes annab kompleksanioone $[SnCl_6]^{2-}$:

$$Sn^{2+} + 6Cl^- - 2e \rightarrow [SnCl_6]^{2-}.$$

Ainete eraldamine hapendajateks ja taandajateks on mõnevõrra tinglik. Paljud ained, olenevalt reaktsiooni läbiviimise tingimustest ja ainetest, millega nad reageerivad, võivad ühel juhul käituda kui oksüdeerijad, teisel juhul aga kui redutseerijad. Näiteks H_2O_2 käitub happelises keskkonnas jodiididega reageerides kui oksüdeerija, reageerides aga $KMnO_4$-ga, käitub kui redutseerija. Esimesel juhul seovad H_2O_2 molekulid elektrone:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O,$$

teisel juhul H_2O_2 molekulid kaotavad elektrone:

$$H_2O_2 - 2e \rightarrow 2H^+ + O_2.$$

Nitritid, reageerides happelises keskkonnas $KMnO_4$-ga, hapenduvad kuni nitraatideni ja käituvad kui taandajad. Reageerides aga jodiididega, taanduvad NO_2^--ioonid kuni NO-ni ja käituvad seega kui hapendajad.

§ 24. Hapendus-taandusreaktsioonide võrrandid.

Et õigesti kirjutada hapendus-taandusreaktsiooni võrrandit, on vaja teada, milline reageerivatest ainetest antud protsessis on oksüdeerija ja milline redutseerija. Samuti on vajalik teada, millised on hapendus-taandusreaktsiooni lõppproduktid. Nende andmete põhjal võib kirjutada võrrandi skeemi, kus on antud reaktsiooni põhikomponendid ilma stöhhiomeetriliste koefitsientideta.

Stöhhiomeetrilisi koefitsiente on kerge leida, kui on teada, mitu elektroni oksüdeerija molekul liidab ja redutseerija molekul ära annab antud reaktsioonis. Kuna oksüdeerija

poolt liidetud ja redutseerija poolt äraantud elektronide arv peab olema võrdne, on kerge arvutada stöhhiomeetrilisi koefitsiente oksüdeerija ja taandaja jaoks, nende järgi aga ka teiste reaktsioonist osavõtvate komponentide jaoks. Vaatleme mõningaid näiteid.

A. Naatriumsulfiti hapendamine kaaliumpermanganaadi toimel happelises keskkonnas.

1. Võrrandi skeem:

$$\overset{+7}{KMnO_4} + \overset{+4}{Na_2SO_3} + H_2SO_4 \longrightarrow \overset{+6}{Na_2SO_4} + \overset{+2}{MnSO_4} + K_2SO_4 + H_2O(a).$$

Hapendumisele ja taandumisele alluvatel elementidel on märgitud nende valents.

2. Protsessi skeem elektroonsel-ioonsel kujul:

$$\begin{array}{rl|ll} S^{4+} - 2e \longrightarrow S^{6+} & & 5 & (b) \\ Mn^{7+} + 5e \longrightarrow Mn^{2+} & & 2 & (c) \\ \hline 5S^{4+} + 2Mn^{7+} \longrightarrow 5S^{6+} + 2Mn^{2+} & (d), & & \end{array}$$

kus b-hapendusprotsessi skeem, c-taandusprotsessi skeem, d-hapendus-taandusprotsessi üldine skeem. Kuna hapendaja poolt liidetud elektronide arv peab võrduma taandaja poolt äraantud elektronide arvuga, siis võrrandisse (b) meie näite puhul viiakse kordaja 5, võrrandisse (c) aga kordaja 2; sel puhul on liidetud ja äraantud elektronide arv võrdne.

3. Koefitsientide paigutus võrrandi skeemis (a):

$$\overset{+7}{2KMnO_4} + 5\overset{+4}{Na_2SO_3} + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5\overset{+6}{Na_2SO_4} + 2\overset{+2}{MnSO_4} + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Koefitsientide paigutamine toimub järgmiselt: eelkõige märgitakse oksüdeerija ja redutseerija molekulide arv ja seejärel molekulide arv, mis tekkis taandaja hapendumisel ja hapendaja taandumisel. Skeemist (d) järgneb, et kahest molekulist $KMnO_4$ ja viiest molekulist Na_2SO_3 tekib 5 molekuli Na_2SO_4 ja 2 molekuli $MnSO_4$. Nüüd leitakse koefitsiendid ülejäänud ainetele järjekorras: K_2SO_4, H_2SO_4 ja H_2O. Et kontrollida, kas võrrand on õigesti kirjutatud, loetakse hapniku aatomite arvud vasakul ja paremal võrrandi poolel, need peavad olema

võrdsed.

4. Võrrand ioonsel kujul:

Molekulaarsel kujul kirjutatud võrrandilt on kerge üle minna võrrandile ioonsel kujul. Ioonvõrrandisse lülitatakse ainult need ioonid, mis vahenditult võtavad osa reaktsioonist. Antud juhul tuleb ioonvõrrand kirjutada kujul

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ \rightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O.$$

B. Naatriumsulfiti hapendamine kaaliumpermanganaadi toimel leelises ja neutraalses keskkonnas.

1. Võrrandi skeem:

$$\overset{+7}{KMnO_4} + \overset{+4}{Na_2SO_3} + H_2O \rightarrow \overset{+6}{Na_2SO_4} + \overset{+4}{MnO_2} + KOH.$$

2. Protsessi skeem elektroonsel-ioonsel kujul:

$$\begin{array}{rl} Mn^{7+} + 3e \rightarrow Mn^{4+} & \mid 2 \\ S^{4+} - 2e \rightarrow S^{6+} & \mid 3 \end{array}$$

$$2Mn^{7+} + 3S^{4+} \rightleftarrows 2Mn^{4+} + 3S^{6+}.$$

3. Koefitsientide paigutus:

$$2\overset{+7}{KMnO_4} + 3\overset{+4}{Na_2SO_3} + H_2O \rightarrow 3\overset{+6}{Na_2SO_4} + 2\overset{+4}{MnO_2}\downarrow + 2KOH.$$

4. Võrrandi ioonne kuju:

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 3SO_4^{2-} + 2MnO_2\downarrow + 2OH^-.$$

Kontrollküsimused ja ülesanded.

1. Millised allpool toodud protsessidest on hapendus-, millised taandusprotsessid:

$N \rightarrow N^{2+}$, $S^{2-} \rightarrow S^{4+}$, $J^- \rightarrow J$, $N^{3+} \rightarrow N^{3-}$, $Cu^{6+} \rightarrow Cu^{3+}$, $Ce \rightarrow Cl^-$, $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}$, $N \rightarrow N^{3-}$, $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{4+}$, $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$?

2. Selgitage, miks ained: $KMnO_4$, K_2CrO_4, HNO_3, H_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$, $Fe_2(SO_4)_3$ hapendus-taandusprotsessides reageerivad alati kui hapendajad ega saa olla taandajad, kuid ai-

ned HNO_2, SO_2, K_2MnO_4, Na_2SO_3, Na_3AsO_3, olenevalt reaktsiooni tingimustest, võivad olla nii hapendajad kui ka taandajad?

3. Selgitage, miks ained H_2S, KJ, NH_3, NaBr reageerivad hapendus-taandusprotsessides alati kui taandajad ega saa olla hapendajad?

4. Koostage allpool toodud hapendus-taandusreaktsioonide jaoks skeemid elektroonsel-ioonsel kujul ja näidake, milline ainetest on hapendaja, milline taandaja:

$$3Zn + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3ZnSO_4 + S + 4H_2O ;$$

$$8HNO_3 + 3H_2S \longrightarrow 3H_2SO_4 + 8NO + 4H_2O ;$$

$$4Zn + 10HNO_3 \longrightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O ;$$

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2.$$

5. Koostage võrrandite skeemid elektroonsel-ioonsel kujul ja leidke koefitsiendid järgmistele reaktsioonidele:

1) $P + HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + NO$;

2) $Zn + HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + N_2O + H_2O$;

3) $PbS + H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 + H_2O$;

4) $Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2S + H_2O$;

5) $FeCl_3 + H_2S \longrightarrow FeCl_2 + S + HCl$;

6) $SO_2 + H_2S \longrightarrow S + H_2O$;

7) $Cl_2 + KOH \longrightarrow KCl + KClO_3 + H_2O$;

8) $As_2O_3 + Zn + HCl \longrightarrow ASH_3 + ZnCl_2 + H_2O$;

9) $KMnO_4 + H_2S_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + CO_2 + K_2SO_4 + H_2O$;

10) $K_2Cr_2O_7 + H_2S + HCl \longrightarrow CrCl_3 + S + KCl + H_2O$;

11) $Cr_2(SO_4)_3 + K_3\left[Fe(CN)_6\right] + KOH \longrightarrow K_2CrO_4 + K_4\left[Fe(CN)_6\right] + K_2SO_4 + H_2O.$

6. Millised ühendid tekivad järgmiste ainete reageerimisel?

1) $KMnO_4 + HCl \longrightarrow$;

2) $KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow$;

3) $KBrO_3 + KJ + H_2SO_4 \rightarrow$;

4) $CrCl_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$;

5) $KMnO_4 + KJ + H_2SO_4 \rightarrow$;

6) $K_2CrO_4 + SnCl_2 + HCl \rightarrow$;

7) $HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow$;

8) $J_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$;

9) $CuS + HNO_3 \rightarrow$?

VII p e a t ü k k .

KOMPLEKSÜHENDID.

Kompleksühendeiks nimetatakse selliseid ühendeid, mille tekkimist ja ehitust ei saa seletada klassikalise valentsteooria seisukohalt. Sellised keerulised ühendid võivad olla elektrolüüdid või mitteelektrolüüdid. Antud eeskirja piirides vaadeldakse eranditult ainult kompleksühendeid - elektrolüüte. Komplekselektrolüütideks on komplekshapped, näiteks $H_2\,PCl_6$, kompleksalused - $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ ja kompleksoolad - $K_4[Fe(CN)_6]$; $K_3[Co(NO_2)_6]$ jt.

Kvalitatiivses analüüsis on eriti sageli tegemist just kompleksoolade ga. Tavalistest elektrolüütidest erinevad komplekselektrolüüdid selle poolest, et nende koostisse kuuluvad kompleksioonid, mis võivad olla nii positiivselt laetud (kompleksk atioonid) kui ka negatiivselt laetud (kompleksanioonid). Kompleksioonid annavad neile iseloomulikke reaktsioone, mis on erinevad neid moodustanud lihtioonide reaktsioonidest.

§ 25. Kompleksühendite moodustumine.

Kompleksühendid moodustuvad lihtanioonide või polaarsete molekulide liitumisel positiivselt laetud metalli ioonidega. Mõnel juhul liituvad metalli ioonidega samaaegselt nii lihtanioonid kui ka polaarsed molekulid. Metalli iooni, mis liidab endaga kompleksiooni moodustumisel polaarseid molekule või vastupidise laenguga ioone, nimetatakse tsentraalseks iooniks või kompleksimoodustajaks. Temaga seotud anioone või polaarseid molekule nimetatakse adendideks. Arvu, mis näitab, mitu adendi on seotud kompleksimoodustajaga, nimetatakse koordinatsioonarvuks. Kõige sagedamini esinevad koordinatsioonarvud 4 ja 6, harvem 2 ja 8 ja veel harvem 10 ja 12. Kompleksioonid kirjutatakse tava kohaselt nurksulgudes.

Kompleksioonide teket võib seletada järgmiselt. Kompleksimoodustajat näit. Cu^{2+} võib kujutleda väikese kerana, millel on kaks elementaarset positiivset laengut. Laengu olemasolu tõttu tekib iooni ümber elektriväli. Kui selle välja mõjusfääri satuvad anioonid või polaarsed molekulid, tõmmatakse nad iooni-kompleksimoodustaja juurde ja moodustub kompleksioon. Adendide arvu kompleksimoodustaja ümber määrab kompleksimoodustaja laeng ja raadius. Kompleksiooni laeng võrdub teda moodustavate lihtioonide laengute algebralise summaga. Näiteks iooni $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$ laeng võrdub $3 + (-4) = -1$, iooni $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ laeng on +2 (kompleksiooni koostisse kuuluvad neutraalsed molekulid ei avalda mõju laengule). Kompleksimoodustaja koos adendidega moodustab nn. sise- ehk koordinatsioonsfääri (valemis asub nurksulgudes). Temaga seotud katioonid või anioonid moodustavad kompleksühendi välissfääri. Näiteks kaaliumtsüanoferraadis (II) $K_4[Fe(CN_6)]$ moodustab kompleksioon $[Fe(CN_6)]^{4-}$ sisesfääri, $4K^+$-ioon aga välisfääri. On tuntud ka sellised kompleksühendid, milie molekulid sisaldavad kaks või rohkem kompleksimoodustajat.

§ 26. Kompleksühendite püsivus.

Kompleksühendid ei ole absoluutselt püsivad. Vesilahustes nad dissotsieeruvad vähemal või suuremal määral algosadeks. Näiteks tetraammiinkupraat (II) kompleksioon dissotsieerub vähesel määral vaskioonideks ja ammoniaagi molekulideks:

$$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} \rightleftarrows Cu^{2+} + 4NH_3.$$

Analoogiliselt käituvad ka teised kompleksioonid:

$$\left[Ag(CN)_2\right]^{-} \rightleftarrows Ag^{+} + 2CN^{-};$$
$$\left[Co(NO_2)_6\right]^{3-} \rightleftarrows Co^{3+} + 6NO_2^{-}.$$

Lahustuvate komplekssoolade dissotsiatsiooni täielik võrrand kirjutatakse järgmiselt:

$$\left[Cu(NH_3)_4\right]SO_4 \rightleftarrows \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + SO_4^{2-}$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$Cu^{2+} + 4NH_3;$$

$$K\left[Ag(CN)_2\right] \rightleftarrows K^{+} + \left[Ag(CN)_2\right]^{-}$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$Ag^{+} + 2CN^{-}.$$

Kompleksioonide võimet dissotsieeruda teda moodustavateks lihtioonideks iseloomustatakse kvantitatiivselt kompleksiooni ebapüsivuse konstandiga (K_p), mis kujutab endast kompleksiooni dissotsiatsiooni konstanti. Näiteks:

$$K_p = \frac{\left[Cu^{2+}\right]\left[NH_3\right]^4}{\left[Cu(NH_3)^4\right]^{2+}} = 4{,}6.10^{-14}$$

$$K_p = \frac{\left[Ag^{+}\right]\left[CN^{-}\right]^2}{\left[Ag(CN)_2\right]^{-}} = 1.10^{-21}.$$

Mida väiksem on ebapüsivuse konstant K_p, seda püsivam on kompleksioon. Kuna kompleksioonide püsivuse aste võib muutuda küllalt suurtes piirides, puudub terav piir komplekssoolade ja kaksiksoolade vahel. Komplekssoolad, mis koosnevad vähe-

püsivatest kompleksioonidest, lähenevad oma omadustelt kaksiksooladele. Tüüpilised kaksiksoolad dissotsieeruvad vesilahustes, andes ainult neid ioone, mida sisaldasid kaksiksoola moodustanud lihtsoolad. Näiteks alumiiniumkaaliummaarjas dissotsieerub lahuses võrrandi järgi

$$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2K^+ + 2Al^{3+} + 4SO_4^{2-} .$$

Kompleksoolad annavad dissotsieerudes kompleks- ja lihtioone:

$$K_4\,Fe(CN)_6 \rightleftarrows 4K^+ + \left[Fe(CN)_6\right]^{4-} .$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$Fe^{2+} + 6CN^-$$

§27. Kompleksühendite kasutamine kvalitatiivses analüüsis.

1. Paljudel kompleksühenditel on iseloomulik värvus (värvus on tihti väga intensiivne). Samuti moodustavad kompleksioonid raskemetallidega vähelahustuvaid komplekssooli. Seda kasutatakse kvalitatiivses analüüsis mõningate ioonide tõestamisel, näiteks Fe^{3+}-ioonide tõestamine kaaliumtsüanoferraat(II)-ga $K_4\left[Fe(CN)_6\right]$. Tekib intensiivselt sinise värvusega ühend - raud(III)tsüanoferraat(II) nn. "berliini sinine"

$$4Fe^{3+} + 3K_4\left[Fe(CN)_6\right] \rightleftarrows Fe_4\left[Fe(CN)_6\right]_3 + 12K^+.$$

Reaktsioonid kompleksühenditega on tavaliselt väga tundlikud ja võimaldavad määrata väikesi aine hulki.

2. Sageli on vaja määrata mõnda iooni teiste segavate ioonide juuresolekul. Sel juhul võib kasutada segavate ioonide "maskeerimist" nende lahusest kõrvaldamisel, sidudes nad püsivaks värvituks lahustuvaks kompleksühendiks. Näiteks Cu^{2+}-ioonid maskeeritakse KCN lisamisel. Moodustuvad püsivad kompleksioonid $\left[Cu(CN)_4\right]^{3-}$ ja Cu^{2+}-ioonide kontsentratsioon lahuses väheneb niivõrd, et ta ei sega teiste ioonide tõestamist. Fe^{3+}-ioonide sidumiseks kasutatakse

näiteks floriide (ka fosforhapet, viinhapet, sidrunhapet). Tekivad püsivad kompleksanioonid $[FeF_6]^{3-}$ ja Fe^{3+}-ioonid ei avalda enam segavat mõju.

3. Paljusid raskesti lahustuvaid ühendeid võib viia lahustesse lahustuvate kompleksühenditena. Näiteks AgCl sade, mis ei lahustu vees ega hapetes, lahustub kergesti lahjendatud NH_4OH-s kompleksiooni tekke tõttu:

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$
$$+ 2NH_3$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$[Ag(NH_3)_2]^+$$

Ag^+-ioonid seotakse NH_3 molekulide poolt ja Ag^+ kontsentratsioon lahuses väheneb ning $[Ag^+] \cdot [Cl^-]$ -ioonide kontsentratsioonide korrutis lahuses muutub väiksemaks kui AgCl lahustuvuskorrutis ja sade lahustub.

Kontrollküsimused ja ülesanded.

1. Määrake kompleksioonide ja kompleksimoodustajate laengud järgmistes kompleksühendites: $[Ni(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[Cu(CN)_4]$, $H[SbCl_6]$, $NH_4[Fe(CNS)_4]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$.
2. Kirjutage järgnevate kompleks- ja kaksiksoolade dissotsiatsiooni võrrandid: $K_4[Fe(CN)_6]$, $KCr(SO_4)_2$, $K_2[Zn(CNS)_4]$, $KNaC_4H_4O_6$.
3. Mille poolest erinevad komplekssoolad kaksiksooladest?
4. Soolade $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ ja $K[Ag(CN)_2]$-lahustele lisati KJ-lahust. Esimesel juhul sadenes AgJ, teisel juhul sadet ei moodustunud. Missuguse kompleksiooni ebapüsivuse konstant on suurem?
5. Mitu ml 6 N NH_4OH-lahust on vaja lisada 0,279 g AgCl, et lahustada sadet?

Teine osa.

KVALITATIIVNE POOL-MIKROANALÜÜS.

VIII peatükk.

KVALITATIIVSE POOLMIKROANALÜÜSI TEHNIKA.

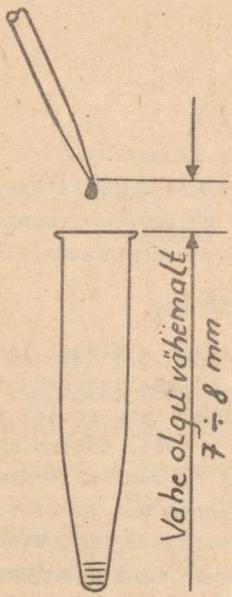
§ 28. Töökoht ja töövahendid.

Iga üliõpilane valib endale kvalitatiivse analüüsi laboratooriumis töökoha, pidades sealjuures silmas praktikumi juhendaja korraldusi. Normaalselt töötab ühel laua poolel neli üliõpilast, nii et kahele üliõpilasele on ette nähtud üks statiiv reaktiivlahustega. Semestri vältel ei tohi üliõpilane ilma praktikumi juhendaja nõusolekuta muuta oma töökohta laboratooriumis. Töötamine kvalitatiivse analüüsi laboratooriumis toimub püsti seistes (see tähendab, et pinke ja taburette töökohtadele ei tooda). Töökohad hoitakse puhtad ja vabad kõrvalistest esemetest (portfellid, paberitükid jne.). Lahuste tilgad pühitakse laualt ära otsekohe (vastava lapi abil!).

Reaktiivlahuste kasutamisel tuleb silmas pidada järgmist:

a) katseklaase reaktiivlahustega ei võeta statiivist välja;
b) iga reaktiivlahus on varustatud vastava pipetiga; ainult selle pipeti abil võetakse vajalik kogus reaktiivlahust, misjärel pipett asetatakse otsekohe tagasi omale kohale; erinevate reaktiivlahuste pipettide äravahetamine muudab vastavad lahused tarvitamiseks kõlbmatuks;

c) reaktiivlahusesse kuuluva pipetiga ei tohi puudutada ühtegi eset peale antud reaktiivlahust sisaldava katseklaasi, mis asub omal kohal statiivis. Kategooriliselt on keelatud puudutada reaktiivlahusesse kuuluva pipetiga oma katseklaasi, kuhu antud reaktiivlahust lisatakse. Seepärast peab vastavat pipetti hoidma vähemalt 7 ÷ 8 mm kõrgemal oma katseklaasi avast (vt. joonis 5);



Joonis 5. Reaktiivlahuse lisamine uuritavale lahusele.

d) juhul, kui üliõpilane on eksinud puhktides b) ja c) esitatud nõuete vastu, peab ta viivitamatult paluma preparaatorit, et viimane puhastaks saastatud reaktiivide nõud (pipetid) ja täidaks need puhta reaktiivlahusega;

e) üliõpilane on kohustatud teatama preparaatorile muudest tööd takistavatest asjaoludest (reaktiivlahus on statiivis otsa lõppenud, mõnesse reaktiivlahusesse kuuluv pipett tilgub jne.).

Iga üliõpilane varustatakse individuaalse töövahendite komplektiga, kuhu kuuluvad:

2 suuremat katseklaasi,
2 koonilist katseklaasi tsentrifuugimiseks,
2 väiksemat katseklaasi erireaktsioonide teostamiseks,
väike portselantiigel,
klaaspulk (lahuste segamiseks jms.),
leeknõel (leekreaktsioonide teostamiseks),
pipett (lahuste ülekandmiseks ühest katseklaasist teise).

Nimetatud töövahendite komplekt tuleb tagastada pärast praktikumi lõpetamist.

§29. Tähtsamate operatsioonide teostamise tehnikast.

1. Nõude puhastamine ja pesemine.

Keemilise analüüsi juures kasutatavad nõud peavad olema täiesti puhtad, sest ka väiksed hulgad kõrvalisi aineid võivad analüüsi tulemusi oluliselt mõjutada.

Edaspidise analüüsi käigu juures mittevajalikud sademed ja lahused kallatakse valamusse. Erandi moodustavad sealjuures:

a) kontsentreeritud hapete ja aluste lahused - need valatakse vastavasse portselan- või savinõusse (et mitte läbi söövitada malmist kanalisatsioonitorusid);

b) hõbedat sisaldavad lahused ja sademed - need kogutakse nn. hõbeda jäätkide nõusse.

Katseklaase pestakse kraaniveega. Vajaduse korral hõõrutakse katseklaase seestpoolt pipeti kummist otsaga. Juhul, kui kraaniveega pesemise ja pipeti kummist otsaga hõõrumise teel ei õnnestu täielikult eemaldada sademe osakesi katseklaasi seintelt, tehakse seda keemilisel teel, kasutades tugevaid mineraalhappeid. Sealjuures püütakse katseklaasi puhastada kõigepealt lahjendatud (2N) HCl abil. Kui see ei anna tagajärgi, siis võetakse lahjendatud HCl asemel kontsentreeritud HCl-lahust. Kui ka viimane ei anna soovitud tagajärgi, kasutatakse kontsentreeritud HNO_3 või kuningvett. Kontsentreeritud hapetega ja kuningveega puhastatakse katseklaase ainult tõmbekapi all. Seejärel pestakse katseklaas kraaniveega (3 ÷ 4 korda) ja loputatakse 2 ÷ 3 korda mõne ml destilleeritud veega. Igaks loputamiseks võetakse kuni 3ml destilleeritud vett (mitte rohkem!). Destilleeritud vett tuleb kasutada kokkuhoidlikult. Üldiselt on kasulikum nõude loputamisel teha suurem arv loputusi, kasutades sealjuures destilleeritud vett väiksemates kogustes. Selliselt saadakse puhtamad katseklaasid kui nende loputamisel üks kord suure

hulga destilleeritud veega.

Pipetti pestakse kraaniveega. Vajaduse korral kasutatakse ka mineraalhappeid (järjekord sama, mis katseklaaside puhastamisel). Happed tõmmatakse pipetti portselantiiglist. Pipeti lõplikuks pesemiseks ja loputamiseks eraldatakse kummivooliku tükk klaastorust, klaastoru valatakse läbi kraaniveega ja seejärel destilleeritud veega (kasutades pesupudelit).

Leeknõela puhastamiseks kuumutatakse teda gaasipõleti leegis. Leeknõelal tuleb puhastada otsast umbes 1 cm pikkune osa. Aegajalt kastetakse leeknõela otsa tiiglis asuvasse lahjendatud (2N) HCl-lahusesse (see kiirendab lisandite lendumist leeknõelalt). Puhas leeknõel ei värvi põletileeki. Nasoolad värvivad põleti leeki eriti intensiivselt, seepärast tuleb silmas pidada, et ka minimaalsed hulgad Na ühendeid saastavad puhta leeknõela.

2. Lahuste soojendamine.

Paljude analüütiliste reaktsioonide juures on vajalik lahuse soojendamine. Selleks asetatakse katseklaas tõmbekapi all asuvasse kuuma veevanni. Oma katseklaasi eraldamiseks teistest on soovitav kleepida katseklaasile initsiaalidega varustatud paberitükikene (umbes 1 x 1 cm). Juhul, kui on tarvis lahust mitte ainult soojendada, vaid ka keeta, tehakse seda gaasipõleti leegi kohal. Seejuures tuleb katseklaasi intensiivselt liigutada, muidu see puruneb või tekib tõukeline keemine. Katseklaasi ava peab olema suunatud enesest eemale (aga mitte naabruses töötava üliõpilase suunas!), sest tõukelise keemise puhul võib lahus katseklaasist välja pritsida.

Gaasipõleti süütamiseks süüdatakse enne tikk ja alles siis avatakse gaasikraan. Kui leek tõmbub põleti sisse, siis tuleb gaasikraan otsekohe sulgeda; uuesti võib põleti süüdata alles siis, kui ta on jahtunud. Juhul, kui üliõpilane tunneb laboratooriumis gaasi lõhna, peab ta sellest viivitamatult teatama kas praktikumi juhendajale või preparaatorile.

Praktikumi lõpul kustutab üliõpilane gaasipõleti, sulgedes gaasikraani.

3. Lahuste kokkuaurutamine ja jäägi kuumutamine.

Kvalitatiivses analüüsis kasutatakse lahuste kokkuaurutamist nende kontsentratsiooni tõstmiseks või tahke jäägi saamiseks. Lahuste kokkuaurutamist ja saadud jäägi kuumutamist teostatakse portselantiiglis. Selleks asetatakse portselantiigel tõmbekapis olevale asbestvõrgule, mida alt kuumutatakse gaasipõleti leegiga. Tiiglit lahusega ei tohi asetada otse leegi kohale, sest seal on asbestvõrk väga kuum ja lahus läheb keema. Keemise juures aga pritsib lahus tiiglist välja ning tagajärjeks on ühelt poolt väike jäägi kogus tiiglis ja teiselt poolt teiste asbestvõrgul olevate tiiglite saastamine antud lahuses leiduvate ainetega. Kui tiiglisse jäänud tahket jääki tuleb kuumutada (näiteks ammooniumisoolade lõhkumiseks), siis nihutatakse tiiglit tahke jäägiga järk-järgult kuumemale asbestvõrgu osale. Ammooniumisoolade lagunemise tunnuseks on enamasti valgete aurude eraldumine tiiglist. Kuumutatud tiiglit lastakse jahtuda tõmbekapi all (asbestil). Töökohale võib tuua tiigli alles siis, kui ta on jahtunud 30 ÷ 50° C-ni.

4. Sadestamine.

Sadestamiseks nimetatakse analüüsitava aine iooni sademesse viimise protsessi mingi reaktiivi toimel. Sadestamiseks vajalikku reaktiivi lisatakse järk-järgult, segades suspensiooni klaaspulgaga ning kontrollides sadestumise täielikkust. Sadestumise täielikkuse kontrollimiseks tsentrifugeeritakse suspensiooni ja saadud selgele lahusele sademe kohal lisatakse veel üks tilk sadestavat reaktiivi. Kui sadet (või hägu) enam juurde ei teki, on sadestumine täielik. Kui aga ühe tilga sadestava reaktiivi lisamisel selges lahuses jälle sadet tekkis, siis ei olnud sadestamine täielik ja järelikult tuleb veel lisada sadestavat reaktiivi. Sadestava reaktiivi suurt liiga aga tuleb vältida, sest see võib põhjustada sademe märgatavat lahustumist (ioonide aktiivsuskoefitsientide

vähenemise ning kompleksühendite tekkimise tõttu). Kui sadestamist on tarvis teostada kuumalt, siis tuleb jälgida, et lahus ei jahtuks oluliselt sadestamisprotsessi kõigus. Selleks asetatakse lahus (suspensioon) aeg-ajalt kuumale veevannile.

Sadestamiseks väävelvesinikuga saadakse viimast Kippi aparaadist, mis asub tõmbekapi all. Väävelvesinikku juhitakse uuritavasse lahusesse puhta pipeti abil, millel selleks puhuks kummivoolik ära võetakse. Sadestamisel avatakse kõigepealt Kippi aparaadi küljes olev klaaskraan ja alles seejärel jaotusseadme kraan. Väävelvesiniku voolu reguleeritakse nii, et suurem osa gaasist absorbeeruks uuritavas lahuses. Seetõttu ei kasutata intensiivsemat väävelvesiniku voolu kui üks mull vahepudelis iga 2 ÷ 3 sek. järel. Lõpetades sadestamist, suletakse kõigepealt jaotusseadmel asuv kraan ja alles siis Kippi aparaadi küljes asuv kraan. Väävelvesinikuga töötamisel tuleb meeles pidada, et väävelvesinik on tugev mürk.

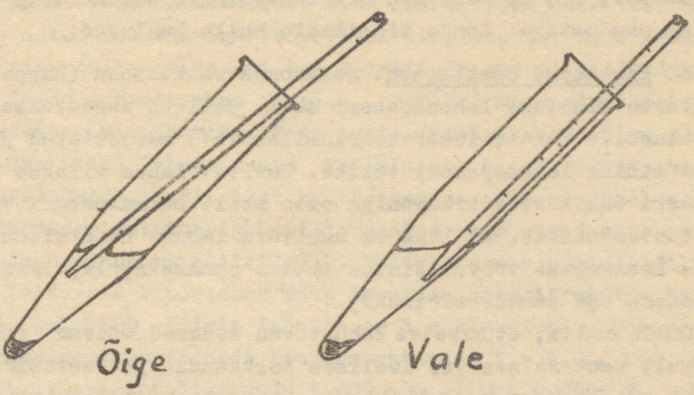
5. Tsentrifugeerimine.

Poolmikroanalüüsi puhul toimub sademe eraldamine lahusest tsentrifugeerimise teel. Koonilises katseklaasis asuv tsentrifugeeritav suspensioon asetatakse tsentrifuugi hülssi, kusjuures selle vastas asetsevasse hülssi asetatakse koormise tasakaalustamiseks samasugune katseklaas, millesse on valatud suspensiooniga võrdne kogus vett. Tsentrifuugi kiirel pöörlemisel tekib tsentrifugaaltung, mille toimel suspensiooni osakesed sadenevad üsna ruttu (tavaliselt 1 min. vältel) katseklaasi põhja. Sademe peale jääb selge lahus, mida nimetatakse tsentrifugaadiks (tuleb silmas pidada, et mõnikord jääb katseklaasi siseseintele sademe kirme).

Saadud selge tsentrifugaat eraldatakse sademest pipeti abil. Sealjuures tuleb pipeti kummivoolik kokku suruda enne, kui pipeti ots puudutab vedelikku, sest vastasel korral võivad õhumullid sademe katseklaasi põhjast üles keerutada ja tsentrifuugimist tuleb korrata. Pipeti asend katseklaasis

tsentrifugaadi võtmisel on näidatud joonisel 6.

Tsentrifugeerimisel ei tohi tsentrifuugi pidurdada käega, vaid tuleb oodata, kuni ta ise seisma jääb.



6. Sademe pesemine.

Tsentrifugaadi eraldamisel sademest jääb väike osa tsentrifugaati alati sademesse. Juhul, kui sadet tuleb veel analüüsida, peab teda pesema tsentrifugaadi täielikuks eraldamiseks. Sademe pesemiseks kasutatakse destilleeritud vett või mõne elektrolüüdi lahust (viimast kasutatakse siis, kui analüüsi eeskirjas leidub sellekohane märkus). Sademe pesemiseks lisatakse sademele 5 ÷ 10 tilka destilleeritud vett (või elektrolüüdi lahust), segatakse klaaspulgaga korralikult läbi ning tsentrifuugitakse. Saadud tsentrifugaat (pesuvesi) eraldatakse pipetiga sademest. Sadet pestakse 2 ÷ 3 korda. Esimene pesuvesi liidetakse tsentrifugaadile, järgmised aga visatakse ära.

§ 30. Reaktsioonide teostamise tingimused ning tehnika.

1. Reaktsioonide teostamise tingimused.

Iga analüütiline reaktsioon tuleb teostada kindlatel tingimustel, mis on määratud nii lähteainete kui ka lõpp-produktide omadustega. Nende tingimuste hulka kuuluvad:

a) Keskkonna reaktsioon. Keskkonna reaktsioon (happesus) määratakse kindlaks lakmuspaberi abil. Selleks asetatakse esemeklaasile (mitte laboratooriumilauale!) märjastatud punase või sinise lakmuspaberi tükike. Uuritav lahus viiakse lakmuspaberi tükikesele klaaspulga otsa abil. Lakmuspaberi värvuse muutus näitab, milline on uuritava lahuse reaktsioon (hapus keskkonnas värvub sinine lakmus punaseks, leelises keskkonnas aga punane siniseks).

On loomulik, et hapetes lahustuvad sademed võivad tekkida ainult neutraalses või leelises keskkonnas ja vastupidi. Sademed, mis lahustuvad nii hapetes kui ka leelistes, võivad tekkida ainult neutraalses keskkonnas. Iga analüütilise reaktsiooni teostamisel tuleb eelnevalt kontrollida keskkonna reaktsiooni (happesust), et veenduda, kas see vastab ettenähtud tingimustele. Vajaduse korral tuleb lisada sobivat hapet või leelist ja uuesti kontrollida keskkonna reaktsiooni. See juures ei ole soovitav lisada korraga palju hapet või leelist ega kasutada kontsentreeritud hapete või leeliste lahuseid.

b) Temperatuur. Enamikul juhtumeil kasvab temperatuuri tõustes keemiliste reaktsioonide kulgemise kiirus. Seepärast soojendataksegi lahust paljude analüütiliste reaktsioonide teostamisel. Kuid juhul, kui temperatuuri tõusmisel mingi jälgitava sademe lahustuvus märgatavalt suureneb, tuleb reaktsiooni teostada külmalt (isegi jahutades katseklaasi külma veega, nagu näiteks kaaliumi tõestamisel viinhappega).

c) Kontsentratsioon. Sademe tekkimine on võimalik ainult siis, kui lahuses on teatav hulk reageerivaid ioone (aineid). Kui reageerivate ioonide kontsentratsioonid on väga

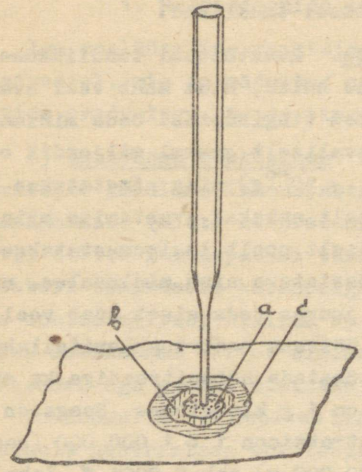
väikesed, siis sadet ei teki. Raskesti lahustuvatel sademetel on väikesed lahustuvuskorrutised ja nad tekivad juba lahjadest lahustest. Niisuguste sademete väljalangemisele rajatud analüütilised reaktsioonid on hästi tundlikud.

d) Reaktsioonide tundlikkus. Reaktsiooni tundlikkuse all mõistetakse minimaalset aine hulka, mida saab veel avastada antud reaktiiviga teatavates tingimustes. Seda minimaalset aine hulka väljendatakse tavaliselt grammi miljondik osades (mida tähistatakse γ-ga, $= 10^{-6}$g) ning nimetatakse avastamise miinimumiks. Tavaliselt antakse avastamise miinimum ühe tilga lahuse kohta. Teiselt poolt iseloomustatakse reaktsioonide tundlikkust ka tõestatava aine minimaalse, nn. piirkontsentratsiooniga, mille juures seda ainet saab veel avastada antud reaktiivi abil. Näiteks naatriumkloriidilahuses leiduvaid kloorioone saab tõestada hõbenitraadiga ka siis veel, kui 1000 liitris lahuses on 1 g kloorioone. Seega on minimaalne kloorioonide kontsentratsioon 1 : 1 000 000 (sest 1 000 liitrit on ligikaudu 1 000 000 g) ehk 0,0001 %. Lahuses, kus kloorioonide kontsentratsioon on väiksem, ei saa antud reaktsiooni abil neid enam tõestada. Reaktsioonide tundlikkus sõltub peale reageerivate ainete iseloomu veel reast teguritest: keskkonna reaktsioonist, temperatuurist, kõrvaliste ioonide hulgast lahuses jne.

2. Reaktsioonide teostamise tehnika.

a) Tilkreaktsioonid. Tilkreaktsioonide kasutamine kvalitatiivses analüüsis algas 1920. a. (N. A. Tananajev ja F. Feigl). Analüütiliste reaktsioonide teostamine tilkmeetodi alusel on filterpaberil aset leidvad kapillaar- ja adsorptsioonnähtused. Teatavasti on filterpaberil väga palju peeni kapillaare ja seetõttu on ka filterpaberi pind (täpsemalt eripind) väga suur. Erinevad ioonid adsorbeeruvad filterpaberil erinevalt, ühed rohkem, teised vähem. Samuti on erinevad nende liikumiskiirused filterpaberi kapillaarides. Kui filterpaberi tükikesele kanda tilk uuritavat lahust ja seejärel tilk reaktiivlahust, siis moodustub laik, mille keskele jääb tekkinud

sade, kuna aga lahustunud ained liiguvad äärtele, moodustades kontsentrilisi ringe, nn. tsoone (vt. joonis 7).



Joonis 7. Tilkreaktsioon filterpaberil. a - värviline laik (sade), b - lahus (filtraat), c - vesi.

Tilkreaktsioone teostatakse valgel poorsel filterpaberil. Lahuste kandmiseks filterpaberile kasutatakse klaaskapillaare (Ø ligik. 0,5 ÷ 1 mm). Kapillaari võetakse niipalju uuritavat lahust, kuipalju seda jääb sinna kapillaartungide toimel (sealjuures kapillaari otsas ei tohi olla rippuvat tilka) ning seejärel puudutatakse kapillaari otsaga filterpaberit. Seejuures võetud lahus imendub filterpaberisse, moodustades märja laigu. Teise kapillaariga võetakse reaktiivlahust (mitte statiivis asuvast katseklaasist, vaid oma katseklaasist, kuhu on võetud mõni tilk vajalikku reaktiivlahust) ja toimitakse samuti kui uuritava lahusega, kusjuures reaktiivlahust kantakse märja laigu keskele. Märja laigu värvuse muutumise põhjal otsustatakse, kas uuritavas lahuses leidub otsitavaid ioone või mitte.

Uuritava lahuse- ja reaktiivlahusetilkade kandmine filterpaberile vahetult pipetist tilgutades ei ole soovitav, sest enamik pipette annab väga suure tilga, mistõttu kogu filterpaberi tükikene märgub.

b) Mikrokristalloskoopiliste reaktsioonide läbiviimine.

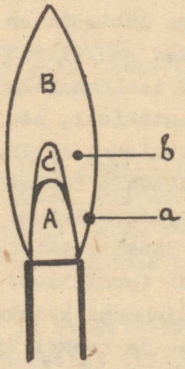
Mikrokristalloskoopilise analüüsi meetodi rakendamisel otsustatakse mingi iooni esinemise üle uuritavas lahuses reaktsioonil eraldunud kristallide kuju, värvuse ja suuruse järgi. Seega kasutatakse mikrokristalloskoopias ainult neid analüütilisi reaktsioone, mille tulemusena tekib kristalne sade. Kristallide kuju, värvus ja suurus olenevad nii määratava iooni omadustest kui ka reaktsiooni läbiviimisest. Tuleb meeles pidada, et teiste ioonide juuresolek lahuses muudab sageli täiesti kristallide kuju.

Mikrokristalloskoopilised reaktsioonid viiakse läbi esemeklaasil. Reaktsioonil eraldunud sadet vaadeldakse mikroskoobi abil 80 ÷ 100-kordselt. (Tuleb rangelt jälgida, et mikroskoobi objektiiv ei puutuks kokku reaktsiooni seguga esemeklaasil, mis kutsub esile objektiivi riknemise. Selle vältimiseks tuleb fokuseerimisel esialgu objektiiv viia lahusetilgale võimalikult lähedale ja mikroskoobi forsseerimine läbi viia tuubuse tõstmisel). Uuritava lahuse ja reaktiivlahuste viimiseks esemeklaasile kasutatakse klaaskapillaare või peene otsaga pipette. Tilga läbimõõt on soovitav 2 ÷ 3 mm, tilk peab olema lame. Tahked reaktiivid lisatakse klaaspulga abil. Hästi väljakujunenud iseloomuliku kujuga kristallid tekivad ainult aeglasel sadestamisel, seetõttu tuleb kasutada lahjendatud lahuseid. Reaktsiooni aeglustamise huvides lisatakse sageli reaktiiv uuritavale lahusele tahkel kujul või vastupidi: aurustatakse uuritava lahuse tilk esemeklaasil eelnevalt ja niisutatakse jääki reaktiivitilgaga. See moodus võimaldab tõsta reaktsiooni tundlikkust väga lahjendatud lahuse korral. Hästi väljakujunenud kristalle saadakse ka sel viisil, et uuritava lahuse- ja reaktiivitilk asetatakse esemeklaasil teineteise kõrvale ja ühendatakse klaasniidi abil. Mõnel juhul kasutatakse ümberkristalliseerimist hapete lahusest.

c) <u>Leegi värvumine</u>. Leelis ja leelismuldmetallide, samuti ka mõningate teiste metallide lenduvad soolad värvivad

muidu värvitut gaasipõleti leeki. Sealjuures annab iga ülalnimetatud metalli ioon leegile teatava iseloomuliku värvuse. Nii näiteks värvivad naatriumisoolad leegi kollaseks, kaaliumisoolad violetseks, baariumisoolad kahvaturoheliseks jne.

Leekreaktsioone teostatakse leeknõelaga. Leeknõel koosneb klaastorust, mille otsa on joodetud tükikene kroomnikkeltraati. Traadi ots on keeratud aasaks. Leekreaktsioonide teostamisele võib asuda alles siis, kui leeknõel on puhas, s. o. ei värvi põleti leeki. Leekreaktsioone võib teha nii uuritava lahusega kui ka tahke ainega. Et leekreaktsioon tahke ainega on tundlikum, siis võib uuritavat lahust portselantiiglis kokku aurutada ning leekreaktsiooniks võtta tahket (ainet) jääki, niisutades seda eelnevalt 1 ÷ 2 tilga 6 N HCl-ga. Leeknõel uuritava ainega viiakse algul leegi madalama temperatuuriga osasse (vt. joonis 8 punkt a), kus hakkavad aurustuma kergemini lenduvad ained. Seejärel viiakse leeknõel kõrgemale, leegi keskele, kus temperatuur on kõige kõrgem (vt. joonis 8 punkt b).



Joonis 8.
A - õhu ja gaasi segu,
B - oksüdeeriv leegi osa,
C - redutseeriv leegi osa.

Katioonide analüüs.

§ 31. Sissejuhatus.

Anorgaaniliste ainete kvalitatiivne keemiline analüüs taandub enamikul juhtudel vastavate ainete vesilahuste analüüsiks, kusjuures uuritavad ained on lahuses kas osaliselt või täielikult dissotsieerunud olekus, s. o. ioonide kujul.

Üksikute ioonide avastamiseks kasutatakse erireaktsioone, s. o. antud ioonile iseloomulikke keemilisi reaktsioone, millega kaasub mingi väliselt märgatav efekt (sademe tekkimine või lahustamine, lahuse värvuse muutus jne.). Sageli aga esineb juhtumeid, kus uuritavad ioonid segavad üksteise tõestamist, s. o. annavad ühe ja sama reaktiiviga väliselt sarnanevaid efekte (näiteks nii Mg^{2+} kui ka Ca^{2+} annavad neutraalses või leelises keskkonnas dinaatriumvesinikfosfaadiga valge sademe). Seetõttu osutub vajalikuks eelnevalt eraldada üksteise tõestamist segavad ioonid. Ülalnimetatud asjaolu ongi põhjustanud ioonide (eriti aga katioonide) jaotamise nn. analüütilistesse rühmadesse. Rühma reaktsioonideks nimetatakse keemilisi reaktsioone, mille abil saab ioonide segust eraldada (enamasti sadestada) teatava rühma ioone. Reaktiive, mille toimel mainitud reaktsioonid aset leiavad, nimetatakse vastavalt rühmareaktiivideks. Nii näiteks on vääveldesinik rühmareaktiiviks järgmistele reaktsioonidele: Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} jne., moodustades nendega lahjendatud hapetes lahustumatuid sulfiide.

Kvalitatiivne keemiline analüüs koosneb uuritava aine katioonide ja anioonide analüüsist. Katioone ja anioone analüüsitakse eraldi, sest see muudab analüüsi teostamise lihtsamaks. Metoodiliselt võib eristada kahte analüüsimeetodit: nn. ositi analüüsi ja süstemaatilist analüüsi. Viimase meetodi aluseks on uuritavate ioonide järkjärguline eraldamine analüütilistesse rühmadesse vastavate rühmareaktiivide toimel. Seejuures toimitakse uuritavale lahusele rühmareaktiividega teatud kindlas järjekorras. Kui niiviisi saadud rühmades üksikud ioonid veel segavad üksteise tõestamist, siis teostatakse rühmasiseseid ioonide eraldamisi. Lõpuks saadak-

se ioonide segud, kus üksikud ioonid enam ei sega üksteise tõestamist erireaktsioonidega.

Analüüsi ositimeetod on välja töötatud N. A. Tananajevi poolt ja seisneb selles, et ioonid tõestatakse vastavate spetsiifiliste erireaktsioonide abil vahetult uuritava lahuse eri osadest. Süstemaatilist ioonide eraldamist üksteisest sealjuures ei teostata. Analüüsi ositimeetodil on rida eeliseid: ta on väiksema töömahuga ja lihtsam kui süstemaatiline analüüsimeetod. Kuid praktikas ei saa ositimeetodit alati kasutada, sest tänapäeval ei tunta veel kõigile ioonidele küllalt spetsiifilisi erireaktsioone.

Siinjuures tuleb märkida, et üha rohkem avastatakse ja juurutatakse analüüsi praktikasse orgaanilisi reaktiive, mis paistavad silma oma erakordse tundlikkuse ja spetsiifilisuse poolest. See asjaolu avab uusi perspektiive analüüsi ositimeetodile.

§32. Katioonide klassifikatsioon.

Katioone jaotatakse analüütilistesse rühmadesse nende möningate soolade erinevate lahustuvuste põhjal. Tuntakse mitut katioonide klassifikatsiooni. Nendest kõige enam levinud on klassifikatsioon, mille esitas 1871. a. N. A. Menšutkin. See klassifikatsioon on tihedalt seotud elementide perioodsuse süsteemiga.

Elementide perioodsuse seaduse põhjal on elementide ja nende ühendite keemilised omadused perioodilises sõltuvuses elemendi järjekorranumbrist elementide perioodsuse süsteemis. Nimetatud järjekorranumber on aga määratud omakorda vastava elemendi aatomituuma laenguga, mis võrdub tuuma ümbritsevate elementide arvuga. Elektronid ümbritsevad aatomituuma kihtidena. Elementide keemilistele omadustele avaldab kõige suuremat mõju välise elektronkihi struktuur. Nii on esimese ja teise analüütilise rühma katioonidel lõpetatud väline elektronkiht, kus on kaheksa elektroni. Need katioonid annavad vees hästi lahustuvaid sulfiide.

Kolmanda analüütilise rühma katioonide välises elektron-

kihis on 13 ÷ 18 elektroni ning nad moodustavad vees raskesti lahustuvaid sulfiide.

Alumiiniumi ja kroomi katioonidel on välises elektronkihis vastavalt 8 ja 11 elektroni ning nad annavad ammooniumsulfiidi toimel vees raskesti lahustuvaid hüdroksiide: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$.

Neljanda ja viienda analüütilise rühma katioonidel koosneb väline elektronkiht 18 või 18 + 2 elektronist ning nad moodustavad hapetes vähelahustuvaid sulfiide.

Esimene ja teine analüütiline katioonide rühm langevad kokku vastavalt esimese ja teise elementide pearühmaga D. J. Mendelejevi elementide perioodsuse süsteemis.

Kolmanda analüütilise rühma katioonid paiknevad D. J. Mendelejevi tabeli neljandas perioodis, kusjuures erandi moodustab ainult alumiinium, mis paikneb kolmandas perioodis. Niisugune kolmanda analüütilise rühma katioonide paigutus seletub sellega, et elementide perioodsuse süsteemis paiknevad üksteise naabruses elemendid, mis annavad sarnaste omadustega ühendeid.

Ülaltoodud katioonide klassifikatsiooni nimetatakse tavaliselt sulfiidseks klassifikatsiooniks, mille põhjal katioonid jaotatakse viieks analüütiliseks rühmaks põhiliselt nende sulfiidide lahustuvuste põhjal (vt. tabel 2). Järgnevalt vaatleme üksikuid katioonide rühmi selle klassifikatsiooni järgi.

Esimese rühma katioonide hulka kuuluvad Na^+, K^+, NH_4^+ ja Mg^{2+} jt. Nende katioonide kloriidid, sulfiidid ja karbonaadid on vees hästi lahustuvad. Erandi moodustab ainult magneesiumkarbonaat, mis on vees vähelahustuv, kuid lahustub hästi ammooniumisoolade vesilahustes. Esimese katioonide rühma jaoks ei ole rühma reaktiivi.

Teise rühma katioonide hulka kuuluvad Ba^{2+}, (Sr^{2+}), Ca^{2+} jt. Nende katioonide karbonaadid ei lahustu vees ega ammooniumisoolade lahustes. Samal ajal on Ba-, Sr- ja Ca-sulfiidid ja kloriidid vees hästi lahustuvad. Teise rühma katioonide rühmareaktiiviks on ammooniumkarbonaat $(NH_4)_2CO_3$.

Kolmanda rühma katioonide hulka kuuluvad Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Al^{3+} jt., samuti ka Ni^{2+} ja Co^{2+}. Nende katioonide sulfiidid ja hüdroksiidid ei lahustu vees, küll aga lahustuvad hapetes. Samal ajal on nende katioonide kloriidid vees hästi lahustuvad. Kolmanda rühma katioonid sadestatakse rühmareaktiivi, ammooniumsulfiidi $(NH_4)_2S$ toimel neutraalses või nõrgalt leelises keskkonnas sulfiididena, sealjuures $(NH_4)_2S$ osaliselt hüdrolüüsub, mistõttu Al^{3+} ja Cr^{3+} sadenevad vastavate hüdroksiididena /$Al(OH)_3$ ja $Cr(OH)_3$/, kuna nende hüdroksiidide lahustuvuskorrutised on väiksemad vastavate sulfiidide lahustuvuskorrutisest.

Neljanda rühma katioonide hulka kuuluvad Hg^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sb^{II} ja Sn^{IV} jt. Nende katioonide kloriidid on vees lahustuvad, samal ajal kui vastavad sulfiidid ei lahustu vees ega lahjendatud hapetes. Seetõttu on neljanda rühma katioonide rühmareaktiiviks väävelvesinik H_2S happelises keskkonnas (pH = 0,5, mida omab 0,3 M HCl-lahus). Neljanda rühma katioonid jaotatakse veel kaheks alarühmaks, aluseks võttes vastavate sulfiidide erinevat lahustuvust ammooniumpolüsulfiidis $(NH_4)_2S_x$:

a) vase alarühma kuuluvate katioonide (Cu^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}) sulfiidid ei lahustu $(NH_4)_2S_x$-s;

b) arseeni alarühma kuuluvate katioonide (As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV} sulfiidid aga lahustuvad $(NH_4)_2S_x$-s.

Viienda rühma katioonide hulka kuuluvad Ag^{+}, Hg_2^{2+} ja Pb^{2+}. Nende katioonide kloriidid ei lahustu külmas vees. Seetõttu on viienda rühma katioonide rühmareaktiiviks soolhape.

Tabel 2.

Katioonide analüütiline klassifikatsioon.

Analüütiline rühm	Rühmareaktiiv	Rühmareaktiivi toimel tekkivad ühendid	Rühmareaktiivi toimel tekkinud ühendite lahustuvus
I Na^+, K^+, NH_4^+ ja Mg^{2+}	ei ole	-	-
II Ba^{2+}, Sr^{2+} ja Ca^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$	karbonaadid	Lahustuvad lahjendatud hapetes, ka äädikhappes.
III Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}	$(NH_4)_2S$	sulfiidid ja hüdroksiidid	Lahustuvad lahjendatud mineraalhapetes.
IV Cu^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, (Pb^{2+}), $As^{III/V}$, $Sb^{III/V}$, $Sv^{II/IV}$.	H_2S happelises keskkonnas (pH = 0,5)	sulfiidid	Ei lahustu lahjendatud mineraalhapetes. Arseeni alarühma sulfiidid lahustuvad $(NH_4)_2S_x$-s.
V Pb^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+}.	HCl	kloriidid	Ei lahustu külmas vees ega lahjendatud mineraalhapetes.

IX peatükk.

KATIOONIDE ESIMENE RÜHM.

Kaalium - K^+ Ammoonium - NH_4^+
Naatrium - Na^+ Magneesium - Mg^{2+}

§ 33. Rühma iseloomustus.

Katioonide esimesse rühma kuuluvad leelismetallide kaaliumi ja naatriumi ning samuti magneesiumi ja ammooniumi katioonid. Leelismetallide hüdroksiide nimetatakse leelisteks. Nad on vees hästi lahustuvad tugevad alused. Ammooniumhüdroksiid on aga nõrk alus. Nii näiteks on 0,1 N lahuses KOH ja NaOH praktiliselt täielikult dissotsieerunud, samal ajal, kui NH_4OH on dissotsieerunud ainult 1,3 %.

Esimese rühma katioonid on ühevalentsed. Erandi moodustab ainult kahevalentne magneesiumkatioon.

Kõik esimese rühma katioonid on värvitud.

Enamik esimese rühma katioonide sooli on vees lahustuvad, seetõttu puudub rühmareaktiiv.

Magneesiumfosfaat, -karbonaat ja -hüdroksiid ei lahustu vees. Sealjuures on magneesiumkarbonaat ja -hüdroksiid lahustuvad mõningate ammooniumisoolade lahustes, milline asjaolu eraldab magneesiumkatiooni teise rühma katioonidest ning lubab teda paigutada esimese rühma katioonide hulka.

§34. Esimese rühma katioonide tähtsus meditsiinis.

Paljud esimese rühma katioonide ühendid etendavad tähtsat osa füsioloogilistes protsessides ning leiavad kasutamist meditsiinis.

Kaalium ja naatrium esinevad organismis anorgaaniliste ühenditena - kloriididena, bikarbonaatidena ja fosfaatidena ning samuti ka keeruliste orgaaniliste ainete koostises, kuuludes nii ühel kui teisel juhul kudede ning füsioloogiliste vedelike koostisesse.

Naatriumkloriidi (Natrium chloratum, NaCl) 0,9 %-line lahus on füsioloogiline lahus, mis on isotooniline vere plasmaga ning leiab seetõttu kasutamist veenisiseseks manustamiseks suure verekaotuse korral, samuti ka mitmesuguste füsioloogiliste eksperimentide juures.

Naatriumsulfaat (glaubrisool, Natriumsulfuricum, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) ja kaaliumvesiniktartraat (viinakivi, kalium bitartaricum purum, $KHC_4H_4O_6$) leiavad kasutamist mõningate maohaiguste ravimisel.

Kaaliumbromiidi (Kalium bromatum, KBr) ja naatriumbromiidi (Natrium bromaatum, NaBr) kasutatakse rahustavate vahenditena ja uinutitena.

Naatriumvesinikkarbonaat (Natrium bicarbonicum, söögisooda, $NaHSO_3$) leiab kasutamist maomahla liigse happesuse neutraliseerimiseks.

Kaaliumjodiidi (Kalium jodatum, KJ) kasutatakse rea haiguste, nagu näiteks arterioskleroosi, hüpertüreoosi jt. ravimisel.

Ammooniumisoolad ja ammoniaak tekivad looduses valkude lagunemisel. Looduslikku vett loetakse saastunuks (ning seetõttu joogiks kõlbmatuks), kui ta sisaldab ammooniumisooli või ammoniaaki. Viimase olemasolu vees määratakse sanitaarkeemilisel analüüsil tundliku reaktsiooni abil (Nessleri reaktsioon, vt. § 37).

Ammoniaagi vesilahust - ammooniumhüdroksiidi nimetatakse nuuskpiirituseks ning teda kasutatakse hingamiskeskuse ärritamiseks teadvusetu oleku korral.

Kõik inimese ja looma koed sisaldavad magneesiumi, samuti leidub teda taimede rohelises pigmendis - klorofüllis.

Magneesiumoksiidi (Magneesia usta) kasutatakse maomahla liigse happesuse neutraliseerimiseks ning mõningate nahahaiguste ravimisel.

Magneesiumsulfaat ehk mõrusool (Magnesium sulfuricum, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) leiab kasutamist maohaiguste ravimisel.

Esimese rühma katioonide tõestusreaktsioonid.

§ 35. Kaaliumioonide tõestusreaktsioonid.

1. Naatriumvesiniktartraat $NaHC_4H_4O_6$ moodustab neutraalsete, küllaldaselt kontsentreeritud kaaliumisoolade lahustega valge peenekristallise kaaliumbitartraadi sademe:

$$KCl + NaHC_4O_6 \rightleftarrows KHC_4H_4O_6\downarrow + NaCl$$

$$K^+ + HC_4H_4O_6^- \rightleftarrows KHC_4H_4O_6\downarrow .$$

Reaktsiooni teostatakse väikeses katseklaasis, kuhu viiakse 4 ÷ 5 tilka mõnd kaaliumisoola lahust (uuritavat lahust) ning lisatakse 4 ÷ 5 tilka $NaHC_4H_4O_6$-lahust. $KHC_4H_4O_6$ annab kergesti üleküllastunud lahuseid, seetõttu tuleb katseklaasi sisu jahutada, hoides katseklaasi külmas vees (kraanist voolavas vees). Samuti kiirendab katseklaasi seinte hõõrumine klaaspulgaga $KHC_4H_4O_6$ sadenemist.

$KHC_4H_4O_6$ sade lahustub soojas vees ja tugevates hapetes:

$$HCl + KHC_4H_4O_6 \rightleftarrows KCl + H_2C_4H_4O_6,$$

seetõttu ei tohi uuritav lahus kaaliumi tõestamisel viinhappega sisaldada vaba mineraalhapet. Äädikhappes $KHC_4H_4O_6$ sade märgatavalt ei lahustu.

$KHC_4H_4O_6$ sade lahustub ka leelistes, kuna tekivad neutraalsed viinhappesoolad, mis on vees lahustuvad:

$$KOH + KHC_4H_4O_6 \rightleftarrows H_2O + K_2C_4H_4O_6$$

$$NaOH + KHC_4H_4O_6 \rightleftarrows H_2O + KNaC_4H_4O_6.$$

$NaKC_4H_4O_6$ asemel võib kasutada K^+ tõestamisel ka vaba viinhapet $H_2C_4H_4O_6$:

$$KCl + H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows KHC_4H_4O_6\downarrow + HCl .$$

Nagu nähtub ülaltoodud võrrandist, tekib reaktsiooni tulemusena ka vaba mineraalhape - HCl, mis osaliselt lahustab $KHC_4H_4O_6$ sademe ning seetõttu ei ole K^+ sadestamine täielik.

K^+ võimalikult täielikuks sadestamiseks viinhappega lisatakse uuritavale lahusele veel CH_3COONa-lahust, mis dissotsieerudes annab Na^+ ja CH_3COO^-. Atsetaatioonid seovad vesinikioonid vähe dissotsieerunud äädikhappes, milles aga $KHC_4H_4O_6$ enam mõrgatavalt ei lahustu:

$$HCl + CH_3COONa \rightleftarrows CH_3COOH + NaCl.$$

Ammooniumioonid (NH_4^+) moodustavad samuti $NaHC_4H_4O_6$-ga või $H_2C_4H_4O_6$-ga vähelahustuva $(NH_4)_2C_4H_4O_6$. Seetõttu segavad NH_4^+-ioonid K^+ tõestamist. Kui uuritav lahus sisaldab K^+ väheses hulgas, tuleb lahust portselantiiglis kokku aurutada; samas on võimalik vabaneda ammooniumisooladest, kuumutades tahket jääki, kuni ammooniumisoolad on täielikult lagunenud (kontroll Nessleri reaktiiviga).

2. Naatriumheksanitritokobaltaat (III) $Na_3/Co(NO_2)_6/$ moodustab neutraalses või äädikhappelises lahuses K^+-ga naatrium-kaaliumheksanitritokobaltaadi (III) kollase sademe: $K_2Na/Co(NO_2)_6/$ sade lahustub tugevates mineraalhapetes. Sealjuures kompleksioon $/Co(NO_2)_6/^{-3}$ laguneb:

$$Co(NO_2)_6^{3-} + 6H^+ \longrightarrow Co^{3+} + 6HNO_2.$$

Kompleksioon $/Co(NO_2)_6/^{-3}$ laguneb ka leeliste toimel:

$$Co(NO_2)_6^{3-} + 3OH^- \longrightarrow Co(OH)_3\downarrow + 6NO_2.$$

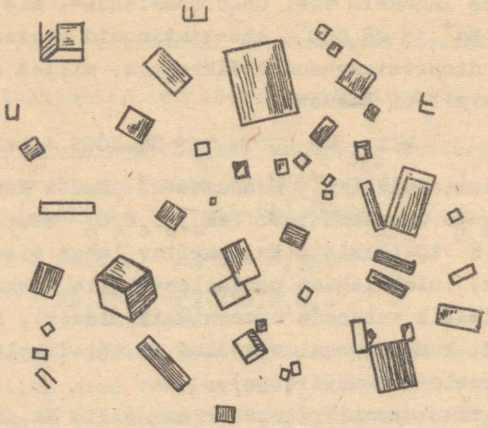
Seetõttu ei tohi K^+ tõestamisel $Na_3/Co(NO_2)_6/$-ga keskkond olla leeliseline, sest siis laguneb reaktiiv, andes hallikaspruunika $Co(OH)_3$ sademe vaatamata sellele, kas K^+ lahuses leidub või mitte.

NH_4^+-ioon segab K^+ tõestamist $Na_3/Co(NO_2)_6/$-ga.

3. Naatrium-plumbum-heksanitritokupraat(II) $Na_2Pb/Cu(NO_2)_6/$ moodustab K^+-dega musta kristallilise sademe $K_2Pb/Cu(NO_2)_6/$:

$$Na_2Pb\ Cu(NO_2)_6 + 2K^+ \rightleftarrows 2Na^+ + K_2Pb\ Cu(NO_2)_6\downarrow.$$

Seda reaktsiooni teostatakse mikrokristalloskoopilisel meetodil (vt. § 30 p 2b), sest $K_2Pb/Cu(NO_2)_6/$ kristallid on iseloomuliku kuubilise kujuga (vt. joonis 9).



Joonis 9. $K_2Pb/Cu(NO_2)_6/$ kristallid.

Reaktsiooni teostamiseks asetatakse mikroskoobi esemeklaasile üks tilk uuritavat lahust ja aurutatakse see väikese põleti (ehk nn. mikropõleti) leegi kohal kuivaks. Jahutatud tahkele jäägile lisatakse üks tilk $Na_2Pb/Cu(NO_2)_6/$-lahust. Saadud kristalle vaadeldakse mikroskoobi all.

See reaktsioon on väga tundlik, võimaldades avastada K^+ koguses 0,15 γ .

NH_4^+-ioonid annavad $Na_2Pb/Cu(NO_2)_6/$ samasuguseid kristalle. Seetõttu segavad NH_4^+-ioonid K^+-ioonide tõestamist kirjeldatud reaktsiooniga.

4. Põleti leegi värvimine. Kuumutamisel lenduvad kaaliumisoolad värvivad põleti leegi roosakasvioletseks. Kui uuritav lahus sisaldab peale kaaliumi ka naatriumi, siis värvub põleti leek intensiivselt kollaseks (Na värvus), nii et K^+ roosakasvioletset värvust näha ei ole. Niisugusel juhul vaa-

deldakse põleti leeki läbi indigolahusega täidetud klaasprisma (pudeli), milles neeldub Na kollane värvus ning muudab seega K roosakasvioletse värvuse jälle selgesti nähtavaks.

§ 36. Naatriumioonide tõestusreaktsioonid.

1. Kaaliumheksahüdroksüantimonaat (V) $K/Sb(OH)_6/$ moodustab Na^+-ioonidega neutraalses või nõrgalt leelises keskkonnas valge kristallise naatriumheksahüdroksüantimonaadi sademe:

$$K\ Sb(OH)_6 + Na^+ \rightleftarrows Na\left[Sb(OH)_6\right]\downarrow + K^+.$$

Sademe kiiremaks ilmumiseks tuleb katseklaasi jahutada ning hõõruda selle siseseinu klaaspulgaga. $Na/Sb(OH)_6/$ on kristalliline sade, mis kiiresti setib katseklaasi põhja (ja osaliselt ka seintele).

$Na/Sb(OH)_6/$ sade lahustub kuumas vees ning leelistes. Viimasel juhul tekib ortoantimonhappe keskne sool, mis on vees lahustuv:

$$Na\left[Sb(OH)_6\right] + 2NaOH \rightleftarrows Na_3SbO_4 + 4H_2O.$$

Hapete toimel laguneb kompleksioon $/Sb(OH)_6/^-$, kusjuures eraldub valge amorfne metaantimonhappe sade:

$$\left[Sb(OH)_6\right]^- + H^+ \longrightarrow HSbO_3 \cdot 3H_2O.$$

Selle sademe väljalangemise korral tehakse sageli ekslikke järeldusi, pidades teda $Na/Sb(OH)_6/$ sademeks.

Tuleb märkida, et $K/Sb(OH)_6/$ on võrdlemisi vähetundlik reaktiiv Na^+-ioonile: maksimaalne lahjendus, mille juures veel ilmub $Na/Sb(OH)_6/$ sade, on $1 : 5 \cdot 10^3$. Na^+ tõestamist selle reaktiiviga segavad Mg^{2+} ja NH_4^+.

Juhul, kui tekib kahtlusi $K/Sb(OH)_6/$ toimel saadud sademe koostises, võib sademega teha leekreaktsiooni (lisades enne sademele ühe tilga 6N HCl).

2. Leekreaktsioon. Kuumutamisel lenduvad naatriumisoolad värvivad põleti leegi intensiivselt kollaseks. Sealjuures tuleb silmas pidada, et paljud reaktiivid sisaldavad jälgedena Na^+, mis koguneb analüüsi käigus esimese rühma katioonide lahusesse. Niisugusel teel sisseviidud naatriumi kogus on aga suhteliselt väike ning sellele vastavalt põleti leegi värvu-

mine vähem intensiivne: leeknõela kuumutamisel üle 30 sek. peaaegu kaob leegi kollane värvus. Kui uuritav lahus sisaldab märgatavaid naatriumi hulki, siis põleti leek värvub väga intensiivselt kollaseks ning värvuse intensiivsus kustub aeglaselt. Leekreaktsiooniga võib naatriumi tõestada vahetult algtööst: teised katioonid ei sega seda reaktsiooni.

§ 37. Ammooniumioonide tõestusreaktsioonid.

1. Leeliste (KOH, NaOH) toimel tekib ammooniumisooladest ammooniumhüdroksiid, mis soojendamisel laguneb veeks ja ammoniaagiks;

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NaCl + NH_4OH \cdot$$
$$H_2O \swarrow \quad \searrow NH_3$$

Eralduvat ammoniaaki on võimalik kindlaks teha kas lõhna järgi või märja lakmuspaberi abil. Märg punane lakmuspaber muutub NH_3 aurude toimel siniseks, sest gaasiline NH_3 adsorbeerub vees, moodustades ammooniumhüdroksiidi:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \cdot$$

Tekkiv NH_4OH dissotsieerub osaliselt, andes peale NH_4^+-ioonide ka OH^--ioone, milliste toimel lakmuspaber omandabki sinise värvuse.

Praktiliselt teostatakse seda reaktsiooni järgmiselt: 3 - 4 tilka uuritavat lahust viiakse portselantiiglisse ning lisatakse 2 - 3 tilka 6N NaOH-lahust. Portselantiigel kaetakse seejärel viivitamatult esemeklaasiga, mille alumisele küljele on surutud tükike niisket punast lakmuspaberit. Esemeklaasiga kaetud portselantiigel asetatakse soojale veevannile või asbestvõrgule (tõmbekapi all). Sealjuures tuleb jälgida, et: a) nii uuritava lahuse kui ka leelise lisamisel jääksid portselantiigli seinad kuivaks; b) et lahus portselantiiglis ei läheks keema, sest NaOH-lahus keeb tõukeliselt ning eralduvad pritsmed värvivad lakmuspaberi siniseks, sõltumatult sellest, kas uuritavas lahuses leidub NH_4^+-ioone või mitte.

Kirjeldatud reaktsiooni abil saab NH_4^+-ioone tõestada kõigi teiste katioonide juuresolekul, s. o. vahetult alg-

tööst. Sealjuures tuleb veel silmas pidada, et analüüsi käigus lisatakse uuritavale lahusele reaktiive, mis ise sisaldavad NH_4^+-ioone. Seepärast on tarvis NH_4^+ tõestada vahetult alglahusest.

2. Nessleri reaktiiv ($K_2/HgJ_4/$ + KOH) moodustab ammooniumisooladega punakaspruuni oksodimerkuriammooniumjodiidi sademe.

$$NH_4Cl + 2K_2HgJ_4 + KOH \longrightarrow \left[O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2\right]J + 7KJ + KCl + 3H_2O.$$

Oksodimerkuriammooniumjodiidi võib vaadelda kui ammooniumjodiidi, kus kaks vesiniku aatomit on asendatud kahevalentse $O\begin{matrix}Hg-\\Hg-\end{matrix}$ rühmaga.

Kui NH_4^+ kontsentratsioon on väike, siis ei ilmu Nessleri reaktiivi toimel punakaspruuni sadet, vaid lahus värvub kollakaks või oranžiks. Nessleri reaktsioon on väga tundlik ja võimaldab avastada väikesi NH_4^+ hulki, seetõttu kasutatakse seda reaktsiooni ka sanitaarkeemilistes laboratooriumides NH_4^+ jälgede avastamiseks joogivees.

I ja II rühma katioonide juuresolek ei sega NH_4^+ avastamist Nessleri reaktiiviga, kuid III - IV rühma katioonid, mis sadenevad Nessleri reaktiivi toimel värviliste hüdroksiididena, segavad seega NH_4^+ tõestamist.

3. K^+-ioonide avastamiseks kasutatavad reaktiivid $NaHC_4H_4O_6$, $Na_3/Co(NO_2)_6/$ ja $Na_2Pb/Cu(NO_2)_6/$ moodustavad NH_4^+-ioonidega samasuguseid sademeid kui K^+-ioonidega. Seetõttu segavad NH_4^+-ioonid K^+ tõestamist ülalnimetatud reaktiivide abil.

Na^+-ioonide avastamiseks kasutatav reaktiiv $K/Sb(OH)_6/$ laguneb NH_4^+-soolade hüdrolüüsil eralduvate H^+ tõttu, kusjuures eraldub valge $HSbO_3$ sade:

$$NH_4^+ + \left[Sb(OH)_6\right]^- \longrightarrow HSbO_3 \cdot 3H_2O\downarrow + NH_3\uparrow.$$

4. NH_4^+-ioonide kõrvaldamine uuritavast lahusest. Kuna NH_4^+-ioonid segavad Na^+ ja K^+ tõestamist, tuleb nad lahusest eelnevalt kõrvaldada. Selleks aurutatakse uuritav lahus portselantiiglis kuivaks ning kuumutatakse tahket jääki seni, kuni lakkab valge "suitsu" eraldumine. Sealjuures toimub am-

mooniumisoolade lagunemine:

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

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

Jahtunud tiiglisse lisatakse tahkele jäägile 1 - 2 tilka kontsentreeritud HNO_3-lahust ning korratakse aurutamist ja kuumutamist. See tagab NH_4^+ -ioonide täieliku kõrvaldamise. Saadud tahkele jäägile lisatakse mõni tilk destilleeritud vett ja segatakse klaaspulgaga. Lahustumatud lisandid eemaldatakse tsentrifuugimise teel. Saadud tsentrifugaadi ühes osas kontrollitakse Nessleri reaktsiooniga, kas NH_4^+ on täielikult kõrvaldatud.

§ 38. Magneesiumioonide tõestusreaktsioonid.

1. Tugevad leelised (NaOH ja KOH) sadestavad magneesiumisoolade lahustest magneesiumhüdroksiidi:

$$MgCl_2 + 2KOH \rightleftarrows 2KCl + Mg(OH)_2 .$$

$Mg(OH)_2$ on valge sültjas sade, mis lahustub hapetes ja tugevate hapete (HCl, H_2SO_4 jt.) ammooniumisoolade (NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ jt.) vesilahustes. $Mg(OH)_2$ sademe lahustumine nimetatud ainete toimel leiab aset seetõttu, $Mg(OH)_2$ dissotsiatsioonil

$$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{2+} + 2OH^-$$

tekkivad OH^--ioonid seotakse vähedissotsieeruvaks ühendiks (H_2O või NH_4OH). Nii toimub soolhappelahuses reaktsioon:

$$HCl \xrightarrow{} H^+ + Cl^- \quad \text{ja}$$

$$H^+ + OH \xrightarrow{} H_2O ,$$

seega $Mg(OH)_2$ reageerib soolhappega:

$$Mg(OH)_2 + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftarrows Mg^{2+} + 2Cl^- + 2H_2O .$$

Amoooniumkloriidilahuses toimuvad järgmised reaktsioonid:

$$NH_4Cl \xrightarrow{} NH_4^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ + OH^- \xrightarrow{} NH_4OH .$$

Viimase reaktsiooni tulemusena tekib vähedissotsieeruv NH_4OH. Seega $Mg(OH)_2$ reageerib ammooniumkloriidiga:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ + 2Cl^- \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^- + 2NH_4OH .$$

Ülaltoodud näidetes väheneb OH^- kontsentratsioon lahuses vähedissotsieeruvate ühendite (H_2O, NH_4OH) tekkimise tõttu niivõrd, et korrutis $/Mg^{+2}/ \cdot /OH^-/^2$ osutub väiksemaks $Mg(OH)_2$ lahustuvuskorrutisest, $L_{Mg(OH)_2}$ s. o.

$$/Mg^{2+}/ \; /OH^-/^2 < L_{Mg(OH)_2}$$

ning seetõttu vastavalt sademe tekkimise ja lahustumise tingimustele leiab aset $Mg(OH)_2$ sademe lahustumine.

2. Dinaatriumvesinikfosfaat (Na_2HPO_4) moodustab Mg^{2+}-ioonidega NH_4Cl ja NH_4OH juuresolekul valge kristallilise $MgHN_4PO_4$ sademe:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \rightleftharpoons MgNH_4PO_4 + H_2O .$$

Kui Mg^{2+} kontsentratsioon lahuses on väike, siis $MgNH_4PO_4$ sadenemine toimub aeglaselt; selle kiirendamiseks võib katseklaasi seinu hõõruda klaaspulgaga.

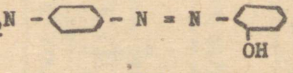
$MgNH_4PO_4$ sade lahustub nii mineraalhapetes (HCl jt.) kui ka äädikhappes. Ammooniumisoolade lahustes $MgNH_4PO_4$ sade ei lahustu.

Kui lahuses ei leidu NH_4OH, siis Mg^{2+} moodustab Na_2HPO_4-ga valge amorfse $MgHPO_4$ sademe.

3. Reaktsioon magnesoon II-ga. Magneesiumhüdroksiid adsorbeerib lahusest mõningaid orgaanilisi värvaineid, kusjuures nende värvainete värvus adsorbeerunud olekus on teistsugune kui lahuses. Seda asjaolu kasutatakse Mg^{2+} avastamiseks orgaanilise reaktiivi magnesoonII-ga.[x] MagnesoonII lahus on leelise keskkonnas punakas või punakasvioletne, adsorbeeru-

---

[x] MagnesoonII ehk p-nitrobensool-azoresortsiinil on järgmine struktuurvalem:



des magneesiumhüdroksiidil muutub magnesoonII värvus siniseks; suuremate Mg^{2+} kontsentratsioonide puhul tekib sinine sade.

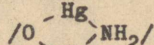
Kui Mg^{2+} tõestamisel magnesoonII-ga värvub lahus kollakaks, siis on keskkond liialt happeline. Niisugusel juhtumil tuleb lisada kas NaOH- või KOH-lahust.

Mg^{2+}-ioonide tõestamist magnesoonII-ga ei sega K^{+}-, Na^{+}-, Ca^{2+}-, Sr^{2+}-, Ba^{2+}-, Al^{3+}- ja Mn^{2+}-ioonid. Ni^{2+}-, Co^{2+}- ja Cd^{2+}-ioonid segavad Mg^{2+} tõestamist magnesoonII-ga, s. o. annavad samasuguse värvuse muutuse nagu Mg^{2+}. Kui lahus sisaldab väga palju ammooniumisooli, siis tuleb need eelnevalt eemaldada (muidu ei ole võimalik saada $Mg(OH)_2$ sadet).

MagnesoonII lubab avastada Mg^{2+}-ioone koguses 0,5 γ.

Tabel 3.

Esimese rühma katioonide reaktsioone.

Reaktiiv	Katioonid			
	K^+	Na^+	NaH_4^+	Mg^{2+}
KOH, NaOH	——	——	NH_3 eraldumine soojendamisel	$Mg(OH)_2$ valge amorfne sade
$NaHC_4H_4O_6$ ehk $H_2C_4H_4O_6$	$KHC_4H_4O_6$ valge kristalliline sade	——	$NH_4HC_4H_4O_6$ valge kristalliline sade	——
$Na_3/Co(NO_2)_6/$	$K_2Na/Co(NO_2)_6/$ kollane krist. sade	——	Kollane kristalliline sade	——
$K/Sb(OH)_6/$	——	$Na/Sb(OH)_6/$ valge krist. sade	$HSbO_3$ valge amorfne sade	$Mg/Sb(OH)_6/_2$ valge kristalliline sade
Nessleri reaktiiv $K_2/HgJ_4/$ + KOH	——	——	 punakaspruun sade	$Mg(OH)_2$ valge amorfne sade
$NaHPO_4$ + NH_4OH + + NH_4Cl	——	——	——	$MgNH_4PO_4$ valge krist. sade
MagnesoonII	——	——	——	Sinine lahus või sade
Leekreaktsioon	Violetne	Kollane	——	——

§39. I rühma katioonide analüüs.

1. Leekreaktsioon: 1 – 2 ml uuritavat lahust aurustatakse portselantiiglis, jäägiga teostatakse leekreaktsioon (vt. § 30 p. 2e ja tabel 3).

2. Mg^{2+} tõestamine: lahuse eriosast tõestatakse Mg^{2+} Na_2HPO_4-ga (vt. § 38 p. 2) või magnesoonII-ga (vt. § 38 p. 3).

I rühma katioonide analüüsis segab Mg^{2+} ainult Na tõestust $K_3/Sb(OH_6)/$-ga. Sel juhul eraldatakse Mg^{2+} KOH-ga. Sadeneb $Mg(OH)_2$ – tsentrifugaadis tõestatakse Na^+ – $K/Sb(OH_6)/$-ga.

3. NH_4 tõestamine: Lahuse eri osast tõestatakse NH_4^+ NaOH-ga (gaasikambri reaktsioon) vt. § 37 p. 1 või Nessleri reaktiiviga (vt. § 37 p. 2) NH_4-soolade puudumisel tõestatakse lahuse eri osadest K^+ – $Na_3/Co(NO_2)/_6$-ga (vt. § 35 p. 2). NH_4-soolade esinemise korral tuleb lahusest eemaldada ammooniumisoolad, kuna edasisel analüüsil NH_4^+-id segavad K^+ tõestust $Na_3/Co(NO_2)_6/$-ga ja Na^+ tõestust $K/Sb(OH)_6/$-ga (vt. § 37 p. 3).

4. Ammooniumisoolade eemaldamine:

1 – 2 ml uuritavat lahust viiakse portselantiiglisse, aurustatakse keeval veevannil peaaegu kuivaks. Lahuse pinnal tekkinud soolakihi lahustamiseks segatakse klaaspulgaga. Lisatakse 1 – 3 tilka konts. HNO_3, jätkatakse lahuse aurustamist. Tahket jääki kuumutatakse asbestvõrgul (tõmbekapp!) seni, kuni lakkab ammooniumisooladest põhjustatud "valgete aurude" eraldamine. Tiigel jahutatakse ja lisatakse uuesti 1 – 2 tilka konts. HNO_3 ja korratakse lahuse aurustamist ja kuumutamist. Kontrollitakse ammooniumisoolade lagunemist Nessleri reaktiiviga. Selleks lahustatakse kübemeke tahket jääki 1 – 2 tilgas vees ja lisatakse reaktiiv. NH_4^+ esinemise korral jätkatakse jäägi kuumutamist. NH_4^+ puudumisel töödeldakse jääki 3 – 5 tilga 2N CH_3COOH-ga. Vajaduse korral tsentrifugeeritakse sademes (C, SiO_2, osaliselt).

Lahus: K^+, Na^+ ja Mg^{2+}.

4. K^+ tõestamine: NH_4^+-ioonidest vaba lahuse ühest osast tõestatakse K^+ - $Na_3/Co(NO_2)_6$/-ga (vt. § 35 p. 2).

5. Mg^{2+} eraldamine:

Mg^{2+} esinemise korral lisatakse lahuse teisele osale 3N või 2N KOH leelise reaktsioonini (kontroll lakmuspaberiga). Lahust soojendatakse veevannil. Tsentrifugeeritakse. Sademes on $Mg(OH)_2$. Lahuses esineb K^+, Na^+ ja KOH liig.

6. Na^+ tõestamine:

Lahus (K^+, Na^+ ja KOH liig) neutraliseeritakse 2 - 3 N HCl-ga. Lahus aurutatakse portselantiiglis kuivaks. Jääk lahustatakse 2 - 3 tilgas vees, lisatakse 1 tilk 1N KOH-lahust. Lahus viiakse katseklaasi ja lisatakse võrdne ruumala selget $K/Sb(OH)_6$/-lahust. Katseklaasi sisseseina hõõrutakse klaaspulgaga $Na_3/Sb(OH)_6$/ sadenemise kiirendamiseks.

Na^+ tõestamist $Zn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_8$-ga ei sega Mg^{2+}.

Kontrollküsimused ja ülesanded.

1. Mis suhtes erineb esimene katioonide rühm teistest katioonide rühmadest?
2. Miks on vajalik K^+ tõestamisel eelnevalt eraldada ammooniumisoolad?
3. Naatriumiooni sadestamistingimused $K/Sb(OH)_6$/-ga.
4. Millistel tingimustel sadeneb $KHC_4H_4O_6$?
5. Põhjendage NH_4Cl osa Mg^{2+} sadestamisel Na_2HPO_4-ga.
6. Koostage NH_4^+, K^+ ja Mg^{2+} analüüsi skeem.

X peatükk.

KATIOONIDE TEINE RÜHM.

Baarium - Ba^{2+}. Kaltsium - Ca^{2+}.

§ 40. Rühma iseloomustus.

Katioonide teise analüütilisse rühma kuuluvad leelismuldmetallide baariumi ja kaltsiumi katioonid. Õhuga kokkupuutel hapenduvad leelismuldmetallid kergesti, andes aluselisi okside - BaO, CaO. Veega reageerivad nad juba toatemperatuuril vastavalt reaktsioonile

$$Ca + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow.$$

Moodustuvad hüdroksiidid on küllalt hästi vees lahustuvad, kusjuures hüdroksiidide lahustuvus suureneb metalli aatomkaalu suurenemisel. $Ba(OH)_2$ on aluselisemate omadustega ja lahustub kergemini vees kui $Ca(OH)_2$. $Ba(OH)_2$-vesilahust nimetatakse barüütveeks, $Ca(OH)_2$-vesilahust lubjaveeks.

Teise rühma katioonide karbonaadid, oksalaadid, sulfaadid ja fosfaadid on vees raskesti lahustuvad, kuna kloriidid, nitraadid ja atsetaadid lahustuvad hästi.

Vesilahustes on Ba^{2+}- ja Ca^{2+}-ioonid värvusetud.

§ 41. Teise rühma katioonide tähtsus meditsiinis.

<u>Baariumi ühendid.</u> Baariumioonid on mürgised. $BaSO_4$, mis on väga raskesti lahustuv sool, ei ole mürgine ja teda kasutatakse meditsiinipraktikas mao-sooletrakti röntgenoskoopilisel uurimisel. Meditsiinis kasutatav $BaSO_4$ ei tohi sisaldada vees

või hapetes lahustuvaid baariumisooli, mis võivad põhjustada mürgitust. $BaSO_4$ sobivust kasutamiseks meditsiinis kontrollitakse eelnevalt soolhappega töötlemisel. Soolhappelahuses määratakse baariumisisaldus.

Kaltsiumi ühendid. Kaltsiumisoolad kuuluvad elavate organismide rakkude koostisse. Kaltsiumfosfaati ja karbonaati sisaldub luudes. Kaltsiumioonide hulk veres on normaalselt 9,2 - 11,3 mg 100 ml vereseerumi kohta.

Füsioloogilised uurimused on näidanud, et veres sisalduvad kaltsiumioonid etendavad tähtsat osa südame töö reguleerimises. Kaltsiumioonide esinemine veres on üheks faktoriks, mis tingib vere hüübimist.

Kaltsiumkloriidi kasutatakse kui farmatseutilist preparaati.

§ 42. Rühmareaktiivi toime.

II katioonide rühma rühmareaktiiviks on $(NH_4)_2CO_3$. $(NH_4)CO_3$ moodustab Ba^{2+}- ja Ca^{2+}-ioonidega vees lahustumatuid karbonaate, näit.

$$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow BaCO_3\downarrow + 2NH_4CL$$
$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow BaCO_3\downarrow .$$

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

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3 + NH_4OH$$
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- .$$

Hüdrolüüsi tagajärjel väheneb CO_3^{2-}-ioonide hulk lahuses ja II rühma katioonide sadestumine muutub ebatäielikuks, kuna vastavad hapud soolad, bikarbonaadid $Ba(HCO_3)_2$ jt. on vees lahustuvad. $(NH_4)_2CO_3$- hüdrolüüsi tagasitõrjumiseks lisatakse lahusele NH_4OH, hüdrolüüsi tasakaal nihkub seejuures CO_3^{2-}-ioonide tekke suunas.

Lagunemise tõttu tahkes olekus sisaldab müügil olev $(NH_4)_2CO_3$ lisandina ka ammooniumkarbonaati.

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

Kuna NH_2COONH_4 ei sadesta II rühma katioone, tuleb reaktsiooni tasakaalu nihutada vasakule $(NH_4)_2CO_3$ tekke suunas. Seda saavutatakse lahuse soojendamisel 70 - 80° C-ni. Lahuse soojendamine soodustab ka sademe kristallisatsiooni. Kristalne sade on aga tsentrifugeerimisel hästi eraldatav.

$(NH_4)_2CO_3$ toimel sadenevad magneesiumkatioonid osaliselt koos II rühma katioonidega suhteliselt raskesti lahustuva aluselise karbonaadi $Mg_2(OH)_2CO_3$ tekke tõttu. Viimane on aga lahustuv ammooniumisoolades.

$$Mg_2(OH)_2CO_3 + 4\ NH_4Cl \rightleftarrows 2MgCl_2 + (NH_4)_2CO_3 + 2NH_4OH.$$

Kokkuvõttes: II rühma katioonide täielik eraldamine I rühma katioonidest toimub $(NH_4)_2CO_3$ toimel NH_4OH ja NH_4Cl juuresolekul soojendamisel. Moodustuv sade ($BaCO_3$, $CaCO_3$) on valge ja lahustub kergesti mineraalhapetes ja äädikhappes (välja arvatud H_2SO_4, mis II rühma katioonidega annab raskesti lahustuvaid sulfaate - $BaSO_4$, $CaSO_4$), näit.

$$BaCO_3 + 2\ CH_3COOH \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow.$$

Teise rühma katioonide tõestusreaktsioonid.

§ 43. Baariumioonide tõestusreaktsioonid.

1. Kaaliumbikromaat $K_2Cr_2O_7$ moodustab Ba^{2+}-iooniga kollase $BaCrO_4$ sademe, mitte aga $BaCr_2O_7$ sademe. Põhjuseks on asjaolu, et $K_2Cr_2O_7$-lahuses on peale $Cr_2O_7^{2-}$-ioonide vähesel hulgal CrO_4^{2-}-ioone, mis tekivad hüdrolüüsil:

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

Ba^{2+}-ioonid sadenevad $BaCrO_4$-na, kuna selle ühendi lahustuvus on väiksem kui $BaCr_2O_7$-l.

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

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4\downarrow + 2H^+.$$

Baariumioonide sadenemine bikromaadi toimel ei ole täielik, kuna reaktsioonil eralduv tugev hape, nihutades reakt-

siooni tasakaalu vasakule, kutsub esile $BaCrO_4$ sademe lahustuvuse. Ba^{2+}-ioonide täielikuks sadestamiseks tuleb reaktsiooni läbi viia naatriumatsetaadi CH_3COONa juuresolekul. Viimane seob tugeva happe vähedissotsieerivaks äädikhappeks, milles $BaCrO_4$ ei lahustu.

$$HCl + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOH + NaCl\ .$$

$BaCrO_4$ moodustumise reaktsiooni kasutatakse nii Ba^{2+}-ioonide tõestamiseks kui ka nende eraldamiseks Ca^{2+}-ioonidest, mis $K_2Cr_2O_7$-ga sadet ei moodusta ja seetõttu Ba^{2+}-ioonide tõestamist ei sega.

Reaktsiooni teostamine. Katseklaasi võetakse 2 - 3 tilka uuritavat lahust, 1 - 2 tilka CH_3COONa ja 2 - 3 tilka $K_2Cr_2O_7$-lahust. Ba^{2+} esinemisel tekib kollane sade - $BaCrO_4$. Kontrollimiseks võib sademe lahustada tilgas kontsentreeritud soolhappes ja teha leekreaktsiooni.

2. Väävelhape ja lahustuvad sulfaadid (SO_4^{2-}-ioon) annavad Ba^{2+}-ioonidega valge peenekristallilise $BaSO_4$ sademe:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4\downarrow .$$

$BaSO_4$ sade on hapetes lahustumatu.

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse sama hulk väävelhapet.

3. Leekreaktsioon.

Baariumi lenduvad soolad värvivad gaasipõleti värvitu leegi kollakasroheliseks.

4. Sademeid Ba^{2+}-ioonidega annavad ka teised reaktiivid.

a) $(NH_4)_2\ C_2O_4$ annab valge BaC_2O_4 sademe, mis lahustub tugevates hapetes ja ka äädikhappes keetmisel.

b) Na_2HPO_4 moodustab valge $BaHPO_4$ sademe. Sade lahustub hapetes.

§ 44. Kaltsiumioonide tõestusreaktsioonid.

1. Ammooniumoksalaat $(NH_4)_2C_2O_4$ moodustab Ca^{2+}-ioonidega CaC_2O_4 valge sademe. Sade lahustub kergesti mineraalhapetes,

kuid ei lahustu äädikhappes.

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow .$$

Ba^{2+}-ioonid annavad $(NH_4)_2C_2O_4$-ga analoogilised sademed ja peavad olema enne Ca^{2+} tõestamist eraldatud. BaC_2O_4 erinevalt CaC_2O_4-st lahustub CH_3COOH-s keetmisel.

Reaktsiooni teostamine. 1 - 2 tilgale uuritavale lahusele lisatakse võrdne hulk $(NH_4)_2C_2O_4$-lahust.

2. Kaaliumheksatsüanoferraat(II) $K_4/Fe(CN)_6/$ annab Ca^{2+}-ioonidega valge kristalse sademe, mis ei lahustu äädikhappes:

$$CaCl_2 + 2NH_4Cl + K_4/Fe(CH)_6/ \rightarrow Ca(NH_4)_2/Fe(CN)_6/\downarrow + 4KCl.$$

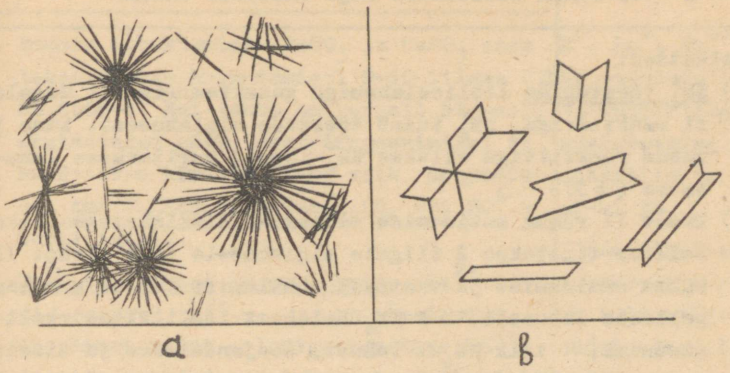
Ba^{2+}-ioonid võivad suure kontsentratsiooni puhul anda ka sademe $K_4/Fe(CN)_6/$-ga.

Reaktsiooni teostamine. Reaktsioon viiakse läbi ammooniumpuhversegu juuresolekul. 1 - 2 tilgale uuritavale lahusele lisatakse võrdne hulk 4 N NH_4Cl ja kontsentreeritud NH_4OH leelise reaktsioonini ning 2 - 3 tilka $K_4/Fe(CN)_6/$-lahust, segatakse ja kuumutatakse veevannil 2 - 3 minutit. Ca^{2+} esinemisel lahuses tekib valge kristalne sade - $Ca(NH_4)_2/Fe(CN)_6/$.

3. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. H_2SO_4 toimel Ca^{2+}-ioone sisaldavale lahusele tekivad iseloomuliku kujuga kipsi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristallid.

Reaktsiooni teostamine. Uuritava lahuse tilgale alusklaasil lisatakse tilk lahjendatud H_2SO_4 seismisel eralduvad kipsi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristallid. Reaktsiooni kiirendamiseks võib kergelt aurustada, nii et tilga äärtel algaks $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ väljakristalliseerumine. Kristallide kuju sõltub lahuse kontsentratsioonist. Väga iseloomulikud on lahjendatud lahusest eralduvad kristallid (joonis 10), mis võimaldavad kaltsiumi määrata baariumi juuresolekul. Avastatav miinimum 0,04 γ Ca^{2+}. Piirlahjendus 1:25000.

4. Leekreaktsioon. Kaltsiumi lenduvad soolad värvivad gaasipõleti värvitu leegi telliskivipunaseks.



Joonis 10. $CaSO_4 . 2H_2O$ kristallid.
a) lahjendatud lahuses,
b) kontsentreeritud lahuses.

5. Sademeid Ca^{2+}-ioonidega annavad ka teised reaktiivid:

a) H_2SO_4 ja tema lahustuvad soolad annavad Ca^{2+}-ioonide küllalt suure kontsentratsiooni korral lahuses valge kristalse $CaSO_4$ sademe.

b) Na_2HPO_4 moodustab veega $CaHPO_4$ sademe. Sade lahustub hapetes.

I skeem.

I - II rühma katioonide segu analüüsi skeem.

---

1. Eelkatsed:
   a) NH_4^+ tõestamine leeliselahusega gaasikambris või Nessleri reaktiiviga. NH_4^+ tuleb tõestada alglahusest, kuna II rühma reaktiiviga viiakse NH_4^+-ioonid uuritavasse lahusesse (§ 37)
   b) Proov II rühma katioonide esinemise kindlakstegemiseks. Selleks lisatakse 2 tilgale alglahusele (või pärast III rühma eraldamist ja vastavat töötlemist saadud soolhappelisele lahusele) 2 N NH_4OH-lahust leeliselise reaktsioonini, 1 tilk NH_4Cl-lahust, soojendatakse ja lisatakse 2 - 3 tilka $(NH_4)_2CO_3$-lahust. Sademe teke tõestab II rühma katioonide esinemist. Kui katioonide II rühm esineb, tuleb ta täielikult eraldada, kuna II rühma katioonid segavad I rühma katioonide tõestamist. II rühma puudumisel analüüsitakse lahust I rühma katioonide esinemisele.

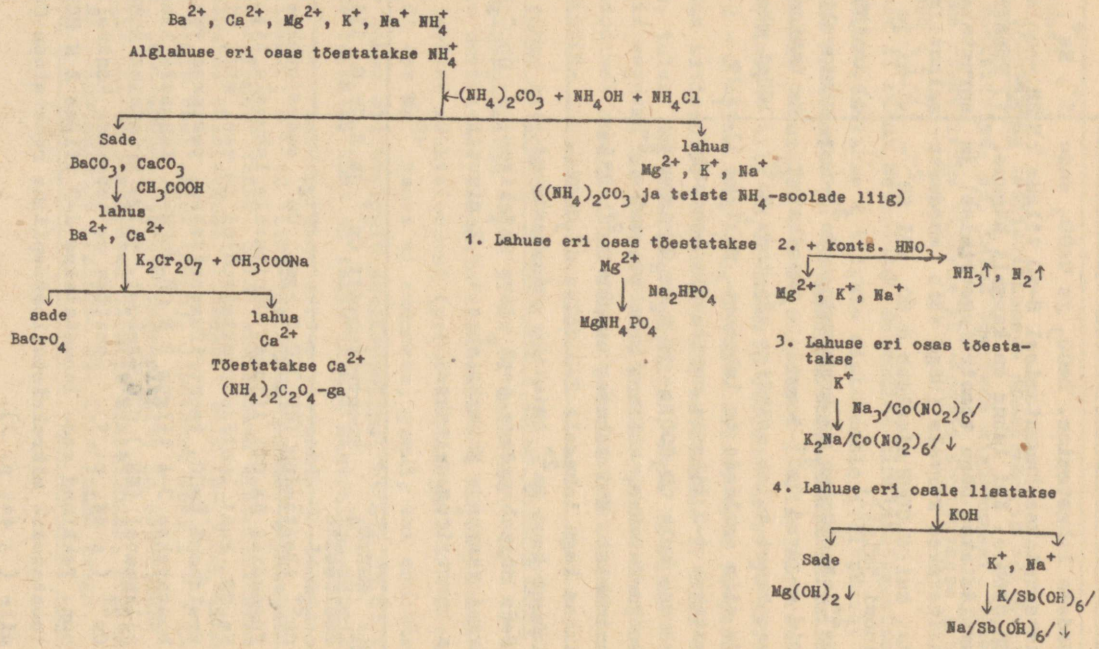
---

2. II rühma katioonide eraldamine I rühma katioonidest $(NH_4)_2CO_3$ toimel NH_4OH ja NH_4Cl manulusel. 10 - 12 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 2 N NH_4OH-lahust kuni leelise reaktsioonini (proov lakmusega!) 2 - 3 tilka NH_4Cl (et Mg^{2+} kaasa ei sadeneks; juhul, kui analüüsitav lahus oli tugevalt soolhappeline, ei ole NH_4Cl lisamine vajalik, kuna ta tekib lahuse neutraliseerimisel NH_4OH-ga). Lahust kuumutatakse veevannil ja lisatakse tilkhaaval 8 - 10 tilka $(NH_4)_2CO_3$-lahust, segatakse ja tsentrifugeeritakse. Sadet eraldamata kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades 1 tilk $(NH_4)_2CO_3$-lahust. Kui tekib veel sadet (hägu), lisatakse veel 4 - 5 tilka $(NH_4)_2CO_3$-lahust, tsentrifugeeritakse ja korratakse kontrolli. Kui on saavutatud täielik sadestumine, eraldatakse sade lahusest ja pestakse üks kord kuuma veega.

Sade: $BaCo_3$, $CaCO_3$	Tsentrifugaat:
3. Sademe lahustamine. $BaCO_3$ ja $CaCO_3$ sade lahustatakse kuumutamisel 8-10 tilgas 2 N CH_3COOH-s. Kui lahus on kergelt hägune, eraldatakse hägu tsentrifugeerimisel ja heidetakse kõrvale (Hägu võib moodustuda, kui CH_3COOH sisaldub H_2SO_4 või SO_4^{2-}-iooni jälgi).	K^+, Na^+, Mg^{2+} ja NH_4-soolade liig. 1) Tsentrifugaat aurustatakse portselantiiglis 1-2 ml-ni ja 2) Analüüsitakse vastavalt I rühma katioonide analüüsi skeemile § 39.
4. <u>Ba^{2+} tõestamine ja eraldamine</u>. Ba^{2+}-ioonid segavad Ca^{2+}-ioonide tõestamist, seepärast tuleb eelkõige tõestada Ba^{2+} ja siis eraldada ta lahusest. Selleks lisatakse 1-2 tilgale uuritavale lahusele võrdne hulk CH_3COONa- ja $K_2Cr_2O_7$-lahust. Soojendatakse, kollane sade tõestab Ba^{2+} esinemist. Kui lahuses esineb Ba^{2+}, lisatakse kogu lahusele 2-3 tilka CH_3COONa-lahust kuni Ba^{2+} täieliku sadestumiseni. (Seda näitab sademe peal oleva vedeliku oranž värvus). Kuumutatakse 1 - 2 minutit ja tsentrifugeeritakse.	

Sade: $BaCrO_4$ Ei analüüsita	Tsentrifugaat: Ca^{2+} ja $K_2Cr_2O_7$ liig
5. <u>Ca^{2+} tõestamine $(NH_4)_2C_2O_4$-ga</u>. Ca^{2+} sadestatakse tsentrifugaadist Na_2CO_3 liiaga. Uuritavale lahusele lisatakse 3 N Na_2CO_3 kuni leelise reaktsioonini ja veel mõni tilk liiias. Eraldunud $CaCO_3$ tsentrifugeeritakse, pestakse veega ja lahustatakse 3-4 tilgas 2 N CH_3COOH-s. Lahusele lisatakse tilkhaaval $(NH_4)_2C_2O_4$-lahust. Valge kristalne sade tõestab Ca^{2+} (§ 44, p. 1). Soovitav on teostada kontrollreaktsioon. Tekkinud sade lahustatakse 2-3 tilgas 2 N HCl-s ja teostatakse mikrokristalloskoopiline reaktsioon Ca^{2+}-ioonile (§ 44, p. 3).	

§ 45. I – II rühma katioonide süstemaatiline analüüsi skeem.



Kontrollküsimused ja ülesanded.

1. Mille poolest erinevad II rühma katioonid I rühma katioonidest?
2. Millises keskkonnas viiakse läbi II rühma katioonide sadestamine?
3. Miks kasutatakse II rühma rühmareaktiivina $(NH_4)_2CO_3$, aga mitte Na_2CO_3?
4. Miks tuleb II rühma sadestamisel lisada NH_4OH ja NH_4Cl?
5. Miks lahustub CaC_2O_4 soolhappes, ei lahustu aga äädikhappes?
6. Kuidas selgitada $Mg(OH)_2$ lahustumist hapetes ja ammooniumisoolades?
7. Miks Ba^{2+} katioonide sadestamisel $K_2Cr_2O_7$-ga moodustub $BaCrO_4$ sade?
8. Kuidas eristada CaC_2O_4 ja BaC_2O_4 sademeid?
9. Kuidas viia läbi analüüsi Ca^{2+}, Na^{+} ja Mg^{2+} koosesinemisel lahuses?

XI peatükk.

KATIOONIDE KOLMAS RÜHM.

Alumiinium	- Al^{3+}	Raud III	- Fe^{3+}
Kroom	- Cr^{3+}	Mangaan	- Mn^{2+}
Raud II	- Fe^{2+}	Tsink	- Zn^{2+}

§46. Rühma iseloomustus.

III analüütilise rühma katioonid sadestuvad erinevalt I ja II rühma katioonidest vees lahustuvate sulfiidide /$(NH_4)_2S$, K_2S, Na_2S/ toimel vees lahustumatute sulfiidide või hüdroksiididena.

III rühma kuuluvate katioonide lähteelemendid asuvad perioodsuse süsteemi erinevates rühmades (II, III, VI, VII ja VIII). Seetõttu on nende omadused väga mitmekesised.

III rühma katioonidele on iseloomulikud hapendumis- ja taandumisreaktsioonid. Püsiva valentsusega on ainult tsink (esineb Zn^{2+}-ioonina) ja alumiinium (esineb Al^{3+}-ioonina). Teised elemendid on muutuva valentsusega. Raud esineb nii kahe- (Fe^{2+}-ioonina) kui ka kolmevalentsena (Fe^{3+}-ioonina). Kroom esineb kolmevalentse katioonina (Cr^{3+}). Sageli esineb aga kroom kuuevalentsena, kuuludes anioonide CrO_4^{2-} ja $Cr_2O_7^{2-}$ koostisse. Mangaanile on peale kahevalentse katiooni (Mn^{2+}) iseloomulikud veel nelja-, kuue- ja seitsmevalentse mangaani ühendid. Neis ühendeis kuulub mangaan anioonide MnO_3^{2-}, MnO_4^{2-} ja MnO_4^- koostisse.[x] Erinevatele ioonidele on

---

[x] Antud eeskirjas on nimetatud ainult elementide püsivad valentsid. Ebapüsivaid ioone ei käsitleta, kuna tavalistes tingimustes nad ei esine.

iseloomulikud erinevad reaktsioonid. Hapendumis-taandumisreaktsioone kasutatakse laialdaselt nii III rühma katioonide tõestamiseks kui ka üksteiseist eraldamiseks.

III rühma katioonide hüdroksiidid on nõrgad alused, nad ei lahustu vees, kuid lahustuvad hapetes. Alumiiniumi, tsingi ja kroomi hüdroksiidid on amfoteersete omadustega, nad lahustuvad nii hapetes kui ka leelistes, moodustades sel juhul aluminaate (näit. $NaAlO_2$), tsinkaate (näit. Na_2ZnO_2) ja kromiteid (näit. $NaCrO_2$). Kuna hüdroksiidide aluselised omadused on nõrgad, hüdrolüüsuvad neile vastavad soolad vesilahuses. Tugevate hapete poolt moodustatud sooladel on vesilahuses happeline reaktsioon. Alumiiniumi ja kroomi nõrkade hapete soolad alluvad praktiliselt täielikult hüdrolüüsile ja vastavad soolad ei ole vesilahuses püsivad, näit. Al^{3+} ja Cr^{3+} sulfiidid lagunevad vesilahuses hüdrolüüsi tõttu ja sadestub vastav hüdroksiid.

III rühma katioonidele on iseloomulik tendents moodustada kompleksühendeid, mis leiab laialdast rakendust III rühma katioonide tõestamisel ja eraldamisel.

Neutraalsetest sooladest on vees hästi lahustuvad kloriidid, nitraadid, sulfaadid ja atsetaadid. Sulfiidid, karbonaadid ja fosfaadid ei lahustu vees, nad lahustuvad hapetes.

Enamik III rühma katioonidest on lahuses iseloomuliku värvusega. Fe^{2+} värvivad lahuse kahvaturoheliseks, Fe^{3+} kollaseks, Mn^{2+} kahvaturoosaks, Cr^{3+} olenevalt tingimustest tumeroheliseks või sinivioletseks.

§ 47. Kolmanda rühma katioonide tähtsus meditsiinis.

A l u m i i n i u m i ü h e n d i d . Lahustuvad alumiiniumisoolad on antiseptiliste omadustega.

Alumiiniumisoolade viimisel verre või naha alla avaldavad nad tugevat toksilist toimet, paralüseerides tsentraalse närvisüsteemi ja südame.

Alumiiniumi ühendeid kasutatakse väliste ravivahenditena. Alumiiniummaarjast $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kasutatakse limaskestade katarri puhul; alumiiniumi aluselise atsetaadi 8 %-list la-

hust, nn. Burowi vedelikku, kasutatakse vigastuste puhul.

Alumiiniumsulfaati kasutatakse ka vee puhastamiseks. $Al_2(SO_4)_3$ ja vähese hulga lubja lisamisel veele moodustub $Al(OH)_3$ kolloidlahus, mis koaguleerudes moodustab amorfse sademe. Settides nõu põhja, haarab viimane kaasa vees hõljuvad osakesed ja bakterid.

K r o o m i ü h e n d i d . Kroomi leidub väikestes hulkades loomsetes ja taimsetes organismides. Inimorganismis leidub kroomi sisesekretoorsetes näärmetes.

Kroomi lahustuvad ühendid on mürgised. Nad kutsuvad esile limanahkade ja naha ärritust. Sattunud organismi, põhjustavad nad mürgitust.

Kroomi ühendite lubatav kontsentratsioon tööstusettevõtete õhus on kuni 0,0001 mg/l.

R a u a ü h e n d i d . Raud kuulub loomsete ja taimsete organismide koostisse peamiselt orgaaniliste ühenditena. Raua hulk kudedes on väike, kuid tema esinemine igas rakus on vajalik. Suurimas koguses esineb rauda inimese ja kõrgemate loomade veres, kus ta on hemoglobiini koostisosaks. Täiskasvanud inimese keha sisaldab 3,1 - 5,2 g rauda, kusjuures veres on 2,4 - 2,7 g. Suhteliselt suurtes hulkades esineb rauda maksas, põrnas, südames, kopsus, luuüdis ja peaajus.

Hemoglobiini koostisse kuuluva raua peamiseks funktsiooniks on molekulaarse hapniku sidumine ja ülekandmine kudedele.

Raud ergutab verd tekitavate organismide tegevust ja stimuleerib kudede kasvu.

Raua puudus organismis kutsub esile raskeid patoloogilisi nähtusi: aneemiat, hemoglobiinisisalduse langemist veres, turseid.

Kahe- ja kolmevalentse raua ühendeid, samuti raua ühendeid valkainetega kasutatakse laialdaselt meditsiinis mitmesuguste haiguste ravimisel.

T s i n g i ü h e n d i d . Tsinki leidub loomsetes ja taimsetes organismides vähesel hulgal. Inimese organismis leidub tsinki peamiselt maksas ja eesnäärmes. Tsingi suurenenud sisaldust on täheldatud pahaloomulistes kasvajates.

Tsingi ühendid on mürgised.

Tsingi preparaate kasutatakse väliste ravivahenditena. Näiteks tsinkoksiid kuulub tsinksalvi koostisse. Hambatsement sisaldab tsinkoksiidi ja tsinkkloriidi või sulfaati.

M a n g a a n i ü h e n d i d . Mangaani esineb väikestes hulkades loomsetes ja taimsetes organismides. Inimese organismis leidub mangaani väga vähesel määral kõigis organites ja kudedes. Kõige rohkem sisaldub teda toruluudes, maksas ja südames.

Mangaan aktiviseerib rakkudes ja kudedes toimuvaid hapendumis-taandumisprotsesse. Ta avaldab mõju ka sellistele füsioloogilistele protsessidele, nagu kasvamine, vere loome jt.

Mangaani ühendid on toksilised. Nad kutsuvad esile kroonilisi mürgitusi, mis avalduvad närvisüsteemi häiretes.

Kaaliumpermanganaati $KMnO_4$ kasutatakse meditsiinis desinfitseeriva vahendina.

§ 48. Rühmareaktiivi toime.

III rühma rühmareaktiiviks on ammooniumsulfiid - $(NH_4)_2S$.

Sadestamiseks tuleb kasutada värskelt valmistatud $(NH_4)_2S$-lahust, kuna ammooniumsulfiid eraldab õhu käes oksüdeerudes väävlit, mis lahustub $(NH_4)_2S$ liias, andes kollase ammooniumpolüsulfiidi $(NH_4)_2S_x$, mis ei ole sobiv III rühma katioonidele sadestamiseks. Peale selle adsorbeerib $(NH_4)_2S$ õhust CO_2 ja sisaldab seetõttu lisandina $(NH_4)_2CO_3$. Viimase esinemise korral ammooniumsulfiidis sadenevad aga koos III rühma katioonidega ka II rühma katioonid karbonaatidena.

Nõrga happe ja nõrga aluse soolana on ammooniumsulfiid vesilahuses väga tugevalt hüdrolüüsunud - hüdrolüüsi aste 0,999.

$(NH_4)_2S$ vesilahuses esinevad seega NH_4^+, OH^-, HS^- ja vähesel hulgal S^{2-}-ioone. Hüdrolüüsi tõttu väheneb sadestavate ioonide - sulfiidioonide (S^{2-}) kontsentratsioon $(NH_4)_2S$-lahu-

ses niivörd, et III r. katioonid ei sadene täielikult. Et saavutada täielikku sadestumist, tuleb lisada NH_4OH, et vähendada reaktiivi hüdrolüüsi. Reaktsiooni tasakaal nihkub siis vasakule - neutraalse soola tekke suunas.

Mõnedel III rühma katioonide sulfiididel on kalduvus sadestamisel moodustada kolloidlahuseid, mis raskendab nende eraldamist tsentrifugeerimisel. Kolloidlahuste tekke vältimiseks viiakse III rühma sadestamine läbi elektrolüüdi koagulaatori NH_4Cl juuresolekul kuumutamisel. NH_4Cl juuresolek on vajalik ka $Mg(OH)_2$ väljasadestumise ärahoidmiseks NH_4OH toimel.

III rühma katioonide sadestamisel $(NH_4)_2S$-lahusega, mis sisaldab S^{2-} ja hüdrolüüsi tõttu ka OH^--ioone, sadenevad sulfiididena FeS, Fe_2S_3, MnS, ZnS (nende katioonide sulfiidide lahustuvuskorrutised on väiksemad kui vastavate hüdroksiidide lahustuvuskorrutised) ja hüdroksiididena $Al(OH)_3$ ja $Cr(OH)_3$ (hüdroksiidide lahustuvuskorrutised on väiksemad kui alumiiniumi ja kroomi sulfiididel. Need sulfiidid on vesilahuses ebapüsivad, hüdrolüüsuvad täielikult ja annavad vastavad hüdroksiidid).

III rühma katioonide sadestamisel $(NH_4)_2S$ toimel kulgevad reaktsioonid:

a) sulfiidi moodustumise reaktsioonid:

$$MeCl_2 + (NH_4)_2S \longrightarrow MeS\downarrow + 2NH_4Cl$$

ioonselt $Me^{2+} + S^{2-} \longrightarrow MeS\downarrow$;

b) hüdroksiidi moodustumise reaktsioonid:

$$3(NH_4)_2S + 6H_2O \rightleftarrows 3H_2S + 6NH_4OH$$

$$2MeCl_3 + 6NH_4OH \longrightarrow 2Me(OH)_3 + 6NH_4Cl.$$

---

summaarselt: $2MeCl_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O \longrightarrow \downarrow 2Me(OH)_3 + 6NH_4Cl + 3H_2S\uparrow$

ioonselt: $2Me^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \longrightarrow \downarrow 2Me(OH)_3 + 3H_2S\uparrow$.

III rühma katioonide sulfiidide ja hüdroksiidide värvused:

FeS, Fe_2S_3 - must,
MnS - määrdunud roosa või roheline,
$Cr(OH)_3$ - hallikasroheline või hallikasviolett,
$Al(OH)_3$, ZnS - valge.

III rühma katioonide sulfiidid ja hüdroksiidid on lahustuvad tugevate hapete lahjendatud lahustes, seepärast tuleb III rühma sadestamine $(NH_4)_2S$ toimel läbi viia neutraalses või nõrgalt leelises lahuses.

III rühma sadestamist H_2S toimel on võimalik läbi viia ainult leelises lahuses, kuna H_2S on väga nõrk hape ja neutraalses keskkonnas on S^{2-} kontsentratsioon lahuses liiga madal, et ületada III rühma katioonide sulfiidide lahustuvuskorrutisi. Erandi moodustab tsink, kuna ZnS lahustuvuskorrutis on palju väiksem - $1{,}2 \cdot 10^{-23}$ ja ZnS sadeneb H_2S toimel:

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

Reaktsiooni tagajärjel tekib aga tugev hape, milles ZnS on lahustuv ja sadestumine pole täielik. Tugeva happe sidumiseks lisatakse CH_3COONa-lahust. Nüüd vabaneb nõrk hape - äädikhape, milles ZnS ei lahustu:

$$HCl + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOH + NaCl .$$

Kokkuvõttes: III rühma katioonide sadestamine toimub nõrgalt leelises keskkonnas $(NH_4)_2S$ toimel NH_4OH ja NH_4Cl manulusel kuumast lahusest.

Kolmanda rühma katioonide tõestusreaktsioonid.

§ 49. Alumiiniumioonide tõestusreaktsioonid.

Al^{3+}-ioonid on värvusetud.

1. Aluminaati $NaAlO_2$, $KAlO_2$ sisaldavale lahusele (3-4 tilka) lisatakse võrdne hulk NH_4Cl küllastatud lahust või vähesel hulgal tahket NH_4Cl ja kuumutatakse veevannil keemiseni. Sadeneb $Al(OH)_3$ sültjas sade:

$$NaAlO_2 + NH_4Cl + H_2O \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow + NaCl + NH_3\uparrow .$$

Reaktsiooni mehhanism: $NaAlO_2$ allub vesilahuses hüdrolüüsile, seejuures eralduv NaOH reageerib NH_4Cl-ga, andes gaasilise NH_3, mis lendub kuumutamisel, ja hüdrolüüsi tasakaal nihkub $Al(OH)_3$ moodustumise suunas:

$$NaAlO_2 + 2H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3\downarrow + NaOH$$

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

2. Alisariin (dioksüantrakinoon) $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ moodustab Al^{3+}-ioonidega leelises lahuses punase värvusega adsorptsiooniühendi - alumiiniumlaki.

Reaktsioon viiakse läbi tilkmeetodil.

Reaktsiooni teostamine. Filterpaberi tükikesele asetatakse tilk uuritavat lahust ja hoitakse 1 - 2 minutit kontsentreeritud NH_4OH-lahuse kohal, et filterpaberil moodustuks $Al(OH)_3$. Täpi keskele asetatakse 1 tilk alisariinilahust alkoholis ja töödeldakse uuesti gaasilise ammoniaagiga. Seejärel kuivatatakse filterpaberit kergelt gaasipõleti leegi kohal NH_3 liia eraldamiseks, mis moodustab alisariiniga punakasvioletse värvusega ühendi ja maskeerib alumiiniumlaki punast värvust. Kui uuritavas lahuses on ka teisi III rühma katioone, tuleb need eelnevalt eraldada sadestamisel $K_4/Fe(CN)_6/$-lahusega. Selleks niisutatakse filterpaberit $K_4/Fe(CN)_6/$-lahusega ja viiakse reaktsioon läbi eespool kirjeldatud viisil. Alumiiniumi tõestamist segavad teised III rühma katioonid sadestuvad tilga keskel tsüanoferraatidena, Al^{3+}-ioonid difundeeruvad aga tilga äärtele ja moodustavad alisariiniga punase alumiiniumlaki tilga äärtel rõngana.

3. Koobaltnitraat $Co(NO_3)_2$ moodustab alumiiniumisooladega sinise koobaltaluminaadi $Co(AlO_2)_2$, nn. Thenardi sinise.

Reaktsioon viiakse läbi tilkmeetodil.

Reaktsiooni teostamine. Filterpaberi ribale viiakse tilk alumiiniumisoola lahust, samale kohale asetatakse tilk tugevasti lahjendatud koobaltisoola lahust. Niisket filterpaberit kuivatatakse algul leegi kohal ja lõpuks viiakse leeki. Sinise värvuse tekkimine paberi söestunud osa serval tõestab koobaltaluminaadi moodustumist.

$$2Al_2(SO_4)_3 + 2Co(NO_3)_2 \longrightarrow 2Co(AlO_2)_2 + 6SO_3 + 4NO_2 + O_2.$$

§ 50. Kroomioonide tõestusreaktsioonid.

Cr^{3+}-ioone sisaldavad lahused on rohelise või violetse värvusega. Kuuevalentne kroom kuulub anioonide koostisse: kromaatioonid CrO_4^{2-}-kollase ja bikromaatioonid $Ce_2O_7^{2-}$ oranži värvusega.

1. Oksüdeerijate toime.

Oksüdeerijate (Cl_2, Br_2, H_2O_2, Na_2O_2, $KMnO_4$ jt.) toimel Cr^{3+} ühenditele oksüdeerub kolmevalentne kroom kuuevalentseks.

a) Oksüdeerimine leelises keskkonnas. Hallikasrohelised kolmevalentse kroomi ühendid muutuvad oksüdeerijate toimel leelises keskkonnas kuuevalentse kroomi ühendeiks - kromaatideks, näit. K_2CrO_4 - kollane:

$$2KCrO_2 + 3H_2O_2 + 2KOH \longrightarrow 2K_2CrO_4 + 4H_2O.$$

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale Cr^{3+}-ioone sisaldavale lahusele lisatakse 4 - 5 tilka 2 N KOH kuni algul moodustuva $Cr(OH)_3$ sademe täieliku lahustumiseni (tekib $KCrO_2$). Nüüd lisatakse 2 - 3 tilka 3 %-list H_2O_2-lahust ja kuumutatakse veevannil, kuni hallikasroheline värvus muutub kollaseks. Saadud lahust hapustatakse äädikhappega ja lisatakse 3 - 4 tilka $BaCl_2$-lahust. Moodustub $BaCrO_4$ kollane sade, mis tõestab CrO_4^{2-}-ioonide olemasolu lahuses:

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaCrO_4\downarrow.$$

b) Oksüdeerumine happelises keskkonnas. Oksüdeerumisel happelises keskkonnas lähevad kolmevalentse kroomi hallikasrohelised ühendid üle kuuevalentse kroomi ühendeiks - bikromaatideks, näiteks $K_2Cr_2O_7$ - oranž:

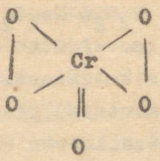
$$5Cr_2(SO_4)_3 + 6KMnO_4 + 11H_2O \longrightarrow 5H_2Cr_2O_7 + 6\,MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 6H_2SO_4.$$

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi viiakse 3 - 4 tilka $KMnO_4$-lahust ja 1 - 2 tilka 2 N H_2SO_4-lahust. Saadud segule lisatakse 2 - 3 tilka Cr^{3+}-ioonide lahust, kuumutatakse veevannil kuni $KMnO_4$ värvuse kadumiseni ja oranži vär-

vuse ilmumiseni. Moodustunud lahusele, mis sisaldab $Cr_2O_7^{2-}$-ioone, lisatakse 5 - 7 tilka eetrit, 1 - 2 tilka H_2O_2 ja loksutatakse. Pinnale eralduv eetrikiht värvub kroomperoksüüdi moodustumise tõttu siniseks:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2CrO_5 + K_2SO_4 + 5H_2O.$$

Kroomperoksüüd sisaldab kuuevalentset kroomi, tema struktuurvalem on:



§ 51. Raud(III)ioonide tõestusreaktsioonid.

Fe^{3+} sisaldavad lahused on kollase või punakaspruuni värvusega.

1. Kaaliumtsüanoferraat(II) $K_4/Fe(CN)_6/$ moodustab Fe^{3+}-ioonidega tumesinise värvusega ühendi $Fe_4/Fe(CN)_6/_3$ - raud-(III)tsüanoferraat(II) - nn. "berliini sinine".

$$3K_4/Fe(CN)_6/ + 4FeCl_3 \rightleftarrows Fe_4/Fe(CN)_6/_3\downarrow + 12\ KCl;$$

$$4Fe^{3+} + 3/Fe(CN)_6/^{4-} \rightleftarrows Fe_4/Fe(CN)_6/_3\downarrow .$$

Reaktsiooni on soovitav läbi viia tilkmeetodil.

Reaktsiooni teostamine: 1 tilgale uuritavale lahusele klaas- või tilkplaadil või filterpaberil lisatakse 1 tilk $K_4/Fe(CN)_6/$-lahust.

$Fe_4/Fe(CN)_6/_3$ sade ei lahustu lahjendatud soolhappes, vähesel määral lahustub oblikhappes ja reaktiivi liias.

2. Kaaliumrodaniid KSCN või ammooniumrodaniid NH_4SCN moodustavad Fe^{3+}-katioonidega veripunase värvusega ühendi - $Fe(SCN)_3$, mis lahustub hästi vees:

$$FeCl_3 + 3KCNC \rightleftarrows Fe(CNS)_3 + 3KCl.$$

Koos $Fe(SCN)_3$-ga moodustuvad sel reaktsioonil sama värvusega kompleksioonid $/Fe(SCN)_6/^{3-}$:

$$Fe^{3+} + 6SCN^- \rightleftarrows /Fe(SCN)_6/^{3-}.$$

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale Fe^{3+}-soola lahusele lisatakse 1 - 2 tilka KSCN- või NH_4SCN-lahust. Reaktsioon on pöörduv; reaktiivi liig suunab reaktsiooni tasakaalu värvilise produkti moodustumise suunas. Reaktsiooni võib läbi viia tilkmeetodil filterpaberil.

§ 52. Raud(II)ioonide tõestusreaktsioonid.

Fe^{2+}-ioonid on kahvaturohelise värvusega.

1. Kaaliumtsüanoferraat(III) $K_3/Fe(CN)_6/$ moodustab Fe^{2+}-ioonidega tumesinise $Fe_3/Fe(CN)_6/_2$, raud(II)tsüanoferraat(III) nn. "turnbulli sinise" sademe.

$$3FeSO_4 + 2K_3/Fe(CN)_6/ \rightleftarrows Fe_3/Fe(CN)_6/_2\downarrow + 3K_2SO_4;$$

$$3Fe^{2+} + 2/Fe(CN)_6/^{3-} \rightleftarrows Fe_3/Fe(CN)_6/_2\downarrow.$$

Reaktsiooni teostamine: 2 - 3 tilgale Fe^{2+}-soola lahusele lisatakse 1 - 2 tilka $K_3/Fe(CN)_6/$-lahust.

$Fe_3/Fe(CN)_6/_2$ sade ei lahustu hapetes, leeliste toimel laguneb.

Reaktsiooni on soovitav läbi viia tilkmeetodil filterpaberil või tilkplaadil.

Kui lahuses on teisi katioone (Mn^{2+}, Zn^{2+} jt.), võib sade olla määrdunud rohelise värvusega.

2. Kaaliumtsüanoferraat(II) $K_4/Fe(CN)_6/$ annab Fe^{2+}-ioonidega valge $Fe_2/Fe(CN)_6/$ sademe, mis õhu käes seistes muutub sinakaks Fe^{2+} osalise oksüdeerumise tõttu Fe^{3+}-ioonideks.

3. Oksüdeerijate toime. Oksüdeerijate (HNO_3, H_2O_2, $KMnO_4$ jt.) toimel oksüdeeruvad Fe^{2+}-ioonid Fe^{3+}-ioonideks.

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi võetakse 2 - 3 tilka Fe^{2+}-soola lahust, lisatakse 2 tilka 2 N H_2SO_4, kuumutatakse segu keemiseni ja lisatakse 2 tilka kontsentreeritud HNO_3:

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO.$$

Saadud lahusele lisatakse 2 tilka KSCN-lahust. Veripunase värvuse ilmumine $Fe(SCN)_3$ tekkimise tagajärjel tõestab

Fe^{2+}-ioonide oksüdeerumist Fe^{3+}-ioonideks.

§ 53. Mangaanioonide tõestusreaktsioonid.

Mn^{2+}-ioonid on kahvaturoosa värvusega. Mn^{2+}-soolade lahjendatud lahused on peagu värvitud, kontsentreeritud lahused on roosa värvusega.

1. Oksüdeerijate toime. Oksüdeerijate /$NaBiO_3$, PbO_2, $(NH_4)_2S_2O_8$ jt./ toimel võivad Mn^{2+}-ioonid hapenduda kuni permanganaat MnO_4^--anioonideni, kus mangaan on seitsmevalentne. MnO_4^--ioonid on violetse värvusega.

a) Hapendamine ammooniumpersulfaadiga viiakse läbi katalüsaatori - Ag^+-ioonide juuresolekul.

Reaktsiooni teostamine. $(NH_4)_2S_2O_8$ küllastatud lahuse 3 - 4 tilgale katseklaasis lisatakse 1 tilk 2 N HNO_3-lahust, 2 tilka 0,1 N $AgNO_3$-lahust ja kuumutatakse veevannil (mitte keetal). Nüüd viiakse kuuma segusse klaaspulga abil minimaalne hulk Mn^{2+} sisaldavat uuritavat lahust (lahus ei tohi sisaldada Cl^--ioone, kuna kloriidide toimel laguneb permangaanhape $2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 15Cl_2 + 8H_2O$ ja lahus muutub värvituks, samuti kõrvaldavad Cl^--ioonid reaktsiooni segust katalüsaatori Ag^+, mis sadenevad AgCl valge sademena) ja segatakse. Violetse värvuse ilmumine tõestab mangaani esinemist:

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

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+.$$

Kui reaktsioonil tekib aga $MnO(OH)_2$ pruun sade, siis näitab see, et Mn^{2+}-ioonide kontsentratsioon oli liiga kõrge. Sel juhul lahjendatakse uuritava lahuse tilka eelnevalt mõne tilga veega ja korratakse katset.

Kui lahuses esinevad Cl^--ioonid, sadestatakse need eelnevalt mõne tilga $AgNO_3$ lisamisel. AgCl sade eraldatakse tsentrifugeerimisel.

b) Hapendamisel naatriumvismutaadiga võetakse koonilisse katseklaasi 1 - 2 tilka uuritavat lahust (lahus ei tohi sisaldada Cl^--ioone) ja 3 - 4 tilka 6 N HNO_3. Segule lisatakse

vähesel määral tahket $NaBiO_3$, segatakse ja tsentrifugeeritakse. Mn^{2+} esinemisel lahuses on tsentrifugaat lilla värvusega MnO_4^- moodustumise tõttu:

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

Reaktsioon viiakse läbi külmalt.

2. Oblikhape $H_2C_2O_4$ moodustab Mn^{3+}-katioonidega ereroosa värvusega kompleksioonid $/Mn(C_2O_4)_3/^{3-}$.

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi võetakse 3 - 4 tilka Mn^{2+}-lahust, lisatakse 1 - 2 tilka leelise (NaOH- või KOH-) lahust ja segatakse klaaspulgaga, kuni sade muutub pruuniks:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow H_2MnO_3 ,$$

siis lisatakse 3 - 4 tilka oblikhappelahust. Lahus muutub roosaks kompleksioonide $/Mn(C_2O_4)_3/^{3-}$ moodustumise tõttu.

$$2H_2MnO_3 + 7H_2C_2O_4 \rightarrow 2H_3/Mn(C_2O_4)_3/ + 2CO_2 + 6H_2O .$$

§54. Tsinkioonide tõestusreaktsioonid.

Zn^{2+}-ioonid on värvusetud.

1. Väävelvesinik H_2S annab Zn^{2+}-ioonidega valge ZnS sademe:

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows ZnS\downarrow + 2HCl;$$
$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows ZnS\downarrow .$$

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi võetakse 4 - 5 tilka Zn^{2+}-soola lahust, 2 - 3 tilka CH_3COONa-lahust ja juhitakse läbi saadud segu H_2S-i Kippi aparaadist (katse viiakse läbi tõmbekapis!).

Zn^{2+} sadenemine H_2S-ga, mis toimub ilma CH_3COONa lisamata, ei ole täielik, kuna tekkiv ZnS lahustub osaliselt reaktsioonil tekkivas tugevas happes, CH_3COONa seob tugeva happe. Vabanevas nõrgas äädikhappes ZnS ei lahustu (erinevus MnS ja FeS, mis lahustuvad äädikhappes).

$$HCl + CH_3COONa \rightleftarrows CH_3COOH + NaCl .$$

Mõnikord tekib valkjas hägu H_2S toimel ka Zn^{2+}-ioonide puudumisel lahuses. Sel juhul eraldub väävel, mis ei lahustu tugevates hapetes. On vajalik tingimata kontrollida ZnS sademe lahustuvust soolhappes.

Teised III rühma katioonid ei sadestu H_2S toimel, kuna nende sulfiidide lahustuvuskorrutised on palju suuremad ZnS lahustuvuskorrutisest.

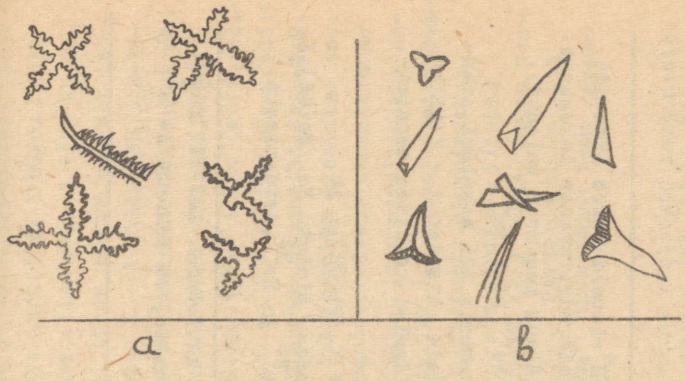
2. Koobaltnitraat $Co(NO_3)_2$ moodustab tsingi sooladega rohelise värvusega ühendi - koobalttsinkaadi, nn. Rinmanni rohelise:

$$Zn(NO_3)_2 + Co(NO_3) \rightarrow CoZnO_2 + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow .$$

Reaktsiooni teostamine. Reaktsioon viiakse läbi kuival teel. Filterpaberi riba niisutatakse tsingisoola ja $Co(NO_3)_2$ lahjendatud lahusega, kuivatatakse ja tuhastatakse. Tekib roheline tuhk.

3. Difenüültiokarbasooni (ditisooni) $C_6H_5N{=}N{-}SC - NH - NHC_6H_5$-lahusele tetrakloorsüsinikus lisatakse mõni tilk uuritavat lahust. Zn^{2+}-ioonide esinemise korral värvub reaktiivlahus purpurpunaseks. Reaktsiooni võib läbi viia neutraalses, leelises ja nõrgalt happelises keskkonnas.

4. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Reaktsiooni teostamine. Äädikhappega hapustatud uuritava lahuse tilgale alusklaasil lisatakse tilk $(NH_4)_2/Hg(SCN)_4/$. Eralduvad valged iseloomuliku kujuga kristallid - ristid ja dendriidid (joonis 11). Kui lahus on hapustatud mineraalhappega või Zn^{2+}-ioonide kontsentratsioon on väga väike, tuleb lahuse tilk alusklaasil eelnevalt kuivaks aurutada ja pärast jahtumist töödelda reaktiivlahusega.



Joonis 11. $Zn/Hg(SCN)_4/$ kristallid.
a) neutraalses lahuses,
b) happelises lahuses.

§ 55. I - III rühma katioonide segu analüüs.

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

1. Ammoniaagimeetodi puhul toimub alarühmadeks jaotamine NH_4OH toimel ammooniumisoolade juuresolekul, kusjuures Al^{3+}, Cr^{3+} ja Fe^{3+} sadestuvad hüdroksiididena, kuna Mn^{2+}- ja $/Zn(NH_3)_6/^{2+}$-ioonid jäävad lahusesse.

2. Leelisemeetodi puhul toimub alarühmadeks jaotamine keetmisel NaOH liiaga, kusjuures Al^{3+}- ja Zn^{2+}-ioonid jäävad lahusesse AlO_2^-- ja ZnO_2^{2-}-ioonidena. Teised kolmanda rühma katioonid sadestuvad hüdroksiididena.

3. Vesinikülihapendimeetodi puhul toimitakse uuritavasse lahusesse leelise liiaga H_2O_2 juuresolekul. Seejuures Al^{3+} ja Zn^{2+}, muutudes anioonideks AlO_2^- ja ZnO_2^{2-}, jäävad koos CrO_4^{2-}-ioonidega (CrO_4^{2-}-ioonid tekivad Cr^{3+} hapendamisel H_2O_2-ga) lahusesse. Fe^{3+} ja Mn^{4+} sadenevad $Fe(OH)_3$ ja $MnO(OH)_2$-na. Allpool on antud I - III rühma katioonide segu analüüs ammoniaagimeetodil. Anlüüsi skeem ei ole rakendatav PO_4^{3-}-anioonide juuresolekul.

§ 56. II s k e e m .

I - III rühma katioonide segu analüüsi skeem.
(ammoniaagimeetod).

1. Eelkatsed. NH_4^+, Fe^{2+} ja Fe^{3+} tõestamine lahuse üksikosades. NH_4^+-ioonid tuleb tõestada alglahusest, kuna rühmareaktiiviga viiakse NH_4^+-ioonid uuritavasse lahusesse. Samuti tuleb tõestada Fe^{2+} ja Fe^{3+}, mis analüüsi käigus muudavad valentsi. (Sulfiidide sademe lahustamisel HNO_3-s oksüdeerub Fe^{2+} kuni Fe^{3+}).

a) NH_4^+-ioon tõestatakse söövbeleelisega gaasikambris või Nessleri reaktiiviga (viimasel juhul tuleb segavad ioonid eraldada, lisades 1 - 2 tilgale uuritavale lahusele leelist, pärast sademe eraldamist tõestada tsentrifugaadis NH_4^+) (§ 37).

b) Fe^{2+}- ja Fe^{3+}-ioonid tõestatakse vastavalt $K_3/Fe(CN)_6/$ ja $K_4/Fe(CN)_6/$ abil HCl-ga puhastatud lahuse üksikosades. Siniste $Fe_3/Fe(CN)_6/_2$ ja $Fe_4/Fe(CN)_6/_3$ sademete teke viitab vastavalt Fe^{2+} ja Fe^{3+} esinemisele. Fe^{3+}-iooni võib tõestada ka NH_4SCN-ga (§ 51-52 p. 1-2.).

Lahus: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, II ja I rühma katioonid. Kui III rühma katioonide analüüsile eelnes IV ja V rühma sadestamine, on lahuses ka S^{2-} ja Cl^-.

2. III rühma katioonide sadestamine $(NH_4)_2S$ toimel NH_4OH ja NH_4Cl manulusel.[x] Kõigepealt tehakse kindlaks, kas III rühma katioone esineb uuritavas lahuses. Selleks võetakse katseklaasi 2 - 3 tilka uuritavat lahust, lisatakse 1 tilk NH_4Cl-lahust ja neutraliseeritakse 2 N NH_4OH-lahusega, kuni lahus muutub nõrgalt leeliseks. Saadud segu kuumutatakse keemiseni ja lisatakse 1 - 2 tilka $(NH_4)_2S$-lahust. Sademe teke tõestab III rühma katioonide esinemist lahuses. Nüüd tuleb nad täielikult eraldada, kuna III rühma katioonid annavad sademeid paljude II ja I rühma reaktiivide toimel. Tsentrifuugkatseklaasi võetakse 20-25 tilka (mitte rohkem) uuritavat lahust, lisatakse 6-8 tilka NH_4Cl-lahust ja 2 N NH_4OH-lahust tilkhaaval pidevalt segades, kuni tekib püsiv hägu (lahus muutub nõrgalt leeliseks). Selliselt ettevalmistatud lahus kuumutatakse peaaegu keemiseni ja lisatakse segades 12-15 tilka $(NH_4)_2S$-lahust. Sademe paremaks koaguleerumiseks kuumutatakse katseklaasi segu mõni minut veevannil, tsentrifugeeritakse ja kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades selgele lahusele 1 tilk $(NH_4)_2S$-lahust. Kui sadestumine ei ole täielik, lisatakse veel 4-5 tilka $(NH_4)_2S$-lahust, kuumutatakse, tsentrifugeeritakse ja korratakse kontrolli. Täielikul sadestumisel viiakse tsentrifugaat teise katseklaasi, sadet pestakse hoolikalt (2-3 korda) kuuma veega, millele peptisatsiooni vältimiseks on lisatud NH_4NO_3. Pesemine on vajalik Cl^--ioonide kõrvaldamiseks sademest, mis takistavad Mn^{2+} tõestamist tema hapendamisel MnO_4^--ni.

[x] Nagu teada, adsorbeerivad leelised ja NH_4OH õhust CO_2, andes vastavaid karbonaate. Seega võivad III rühma sadestamiseks kasutatavad reaktiivid sisaldada $(NH_4)_2CO_3$. Viimane samuti kui $(NH_4)_2SO_4$ on siin täiesti lubamatud, kuna sel puhul koos III rühmaga sadenevad ka II rühma katioonid. Seega III rühma sadestamise eel on vaja kontrollida NH_4OH ja $(NH_4)_2S$, kas nad ei anna sadet II rühma katioonidega (eriti Ba^{2+}).

Sade: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, FeS, Fe_2S_3, MnS, ZnS.	Tsentrifugaat: Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, $(NH_4)_2S$ ja teiste NH_4-soolade liig
4. Sademe lahustamine ja Fe^{2+} hapendamine Fe^{3+}-ks. Hästi pestud III rühma sadet töödeldakse kuumutamisel 4-6 tilga 6 N HNO_3-ga. Reaktsiooni kiirendamiseks lisatakse 1-2 tilka KNO_2- (või $NaNO_2$)-lahust. (Võib lisada ka 1-2 kristalli KNO_2($NaNo_2$). Kui 2-3 minutilise kuumutamise järel on märgata veel musta sadet, lisatakse veel 3-4 tilka HNO_3 ja kuumutatakse uuesti. Eraldunud väävli sade eemaldatakse tsentrifugeerimisel ja heidetakse kõrvale. Tsentrifugaati lahjendatakse 5-6 tilga veega. HNO_3 hapendab Fe^{2+}-ioonid Fe^{3+}-ioonideks ($FeS + 4HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + S\downarrow + 2H_2O + \uparrow No$)	3. Lahuse ettevalmistamine I ja II rühma katioonide tõestamiseks. Et vältida $(NH_4)_2S$ hapendumist $(NH_4)_2SO_4$-ks õhu hapniku toimel, millele kaasneks II rühma katioonide sadenemine sulfaatidena, on kohe vaja lagundada $(NH_4)_2S$ liig tsentrifugaadi keetmisel happega. (Hapustamiseks kasutada CH_3COOH -või HCl).
Lahus: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} (HNO_3)	
5. Mn^{2+} tõestamine. Mn^{2+}-ioonid võivad III rühma katioonide edasisel analüüsil jaotuda sademe ja lahuse vahel. Seetõttu on otstarbekohane tõestada Mn^{2+}-lahuse eri osas enne süstemaatilist analüüsi. Mn^{2+} tõestatakse oksüdeeri-	Tsentrifugaat viiakse portselantiiglisse, hapustatakse ja aurustatakse umbes poole mahuni. Eraldunud

	misel $NaBiO_3$-ga (§ 53 p.1). Lahuse punakasvioletne värvus (MnO_4^- tekke tõttu tõestab Mn^{2+} esinemist. Mn^{2+} tõestamiseks võib kasutada ka teisi reaktsioone, nagu hapendamine $(NH_4)_2S_2O_8$-ga jne.	väävel eraldatakse tsentrifugeerimisel. Tsentrifugaat aurustatakse kuivaks ja hõõgnuumutatakse NH_4-soolade liia eemaldamiseks (Suur NH_4-soolade liig takistab II rühma katioonide sadestamist). Pärast jahtumist loksutatakse jääk 10-12 tilgaga 2 N HCl-lahuses ja analüüsitakse vastavalt varem antud skeemile (vt. I ja II rühma katioonide analüüsi skeem).
6.	III rühma katioonide jaotamine alarühmadeks NH_4OH liia toimel NH_4Cl manulusel. III rühma katioonide lämmastikhappelisele lahusele lisatakse 8-10 tilka NH_4Cl küllastatud lahust ja soojendatakse. Nüüd lisatakse kontsentreeritud NH_4OH-lahust kuni leelise reaktsioonini (lakmus!) ja seejärel veel 5 tilka liiias. Seda eraldatakse tsentrifugeerimisel ja pestakse üks kord NH_4Cl sisaldava veega.	
Sade:	$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$ (kaasasadestumise tõttu osaliselt Mn hüdroksiid).	Tsentrifugaat: $/Zn(NH_3)_6/^{2+}$, Mn^{2+} (NH_4^+ ja NH_4-soolade liig).

7. Al^{3+} ja Cr^{3+} eraldamine Fe^{3+}-st. Sadet töödeldakse 5-6 tilga 6 N NaOH-lahusega ja soojendatakse. Kuumale lahusele lisatakse tilkhaaval 5-6 tilka 3 %-list H_2O_2 (Cr^{3+} hapendamiseks), segades katseklaasi sisu pärast iga tilga lisamist. Kuumutatakse veel 2-3 minutit ja eraldatakse sade tsentrifugeerimisel.

Sade:	$Fe(OH)_3$ $(MnO(OH)_2)$	Tsentrifugaat: CrO_4^{2-}, AlO_2^- (NaOH)

Ei analüüsita

9. CrO_4^{2-} ja AlO_2^- tõestamine toimub lahuse eri osades.

a) CrO_4^{2-} tõestamine.
Tsentrifugaadi kollane värvus viitab CrO_4^{2-} esinemisele. CrO_4^{2-} tõestamine viiakse läbi H_2O_2 toimel eetri või amüülalkoholi juuresolekul happelises keskkonnas. Lahuse hapustamine viiakse läbi järgmiselt: 2-3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 tilk fenoolftaleiini ja tilkhaaval 2 N H_2SO_4-lahust punase värvuse kadumiseni. Seejärel lisatakse veel 1-2 tilka H_2SO_4, jahutatakse ja tõestatakse $Cr_2O_7^{2-}$-ioonid kroomperoksüüdi tekke järele (§ 50 p. 1-b).

b) AlO_2^- tõestamine.
Tõestatakse NH_4Cl-ga keetmisel (§ 49 p. 1). Kontrollreaktsioon alisariiniga. 1-2 tilka lahust hapustatakse CH_3COOH-ga ja tehakse reaktsioon filterpaberil (§ 49 p. 2).

8. Zn^{2+} ja Mn^{2+} tõestamine toimub lahuse eri osades.

a) Zn^{2+} tõestamine.
Tõestatakse H_2S-ga CH_3COOH juuresolekul. 4-5 tilka uuritavat lahust hapustatakse CH_3COOH-ga (lakmus!). Lahus jaotatakse kaheks: ühest osast teostatakse reaktsioon H_2S-ga (§ 54 p. 1) ja teisest osast ditisooniga (§ 54 p. 3).

b) Mn^{2+} tõestamine. Tõestatakse oksüdeerimisel MnO_4^--iooniks (§ 53 p.1).

Tabel 4.

Reaktiivid	Katioonid					
	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
$(NH_4)_2S$	$Al(OH)_3$ valge amorfne, lahustub hapetes ja leelise liias	$Cr(OH)_3$ hallikasroheline või hallikasvioletne, lahustub hapetes ja leelise liias	Fe_2S_3 must lahustub tugevates hapetes	FeS must, lahustub tugevates hapetes ja äädikhappes	MnS määrdunud roosa, olenevalt tingimustest ka roheline. Lahustub hapetes, ka äädikhappes	ZnS valge. Lahustub tugevates hapetes, ei lahustu äädikhappes ja leelistes
KOH, NaOH	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$ punakaspruun amorfne, lahustub tugevates hapetes	$Fe(OH)_2$ kollakasroheline. Õhu käes pruunistub $Fe(OH)_3$ tekke tõttu.	$Mn(OH)_2$ valge. Õhu käes pruunistub kiiresti. $MnO(OH)_2$ tekke tõttu. Lahustub hapetes	$Zn(OH)_2$ valge amorfne. Lahustub hapetes, leelistes ja ammooniumisoolades
KOH, NaOH liias, keetmisel	Ei teki sadet (tekib AlO_2^-)	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	Ei teki sadet (tekib ZnO_2^{2-})
KOH, NaOH liig H_2O_2 juuresolekul	Ei teki sadet (tekib AlO_2^-)	Ei teki sadet (tekib CrO_4^{2-} kollane)	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	$MnO(OH)_2$ pruun	Ei teki sadet (tekib ZnO_2^{2-})

NHOH 4	$Al(OH)_3$ osal. lahustub reaktiivi suures liias	$Cr(OH)_3$ osal. lahustub reaktiivi liias	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Zn(OH)_2$. Lahustub reaktiivi liias
NH_4OH liig ammooniumisoola juuresolekul	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	Ei sadestu. Hapendumise tõttu sadeneb aeglaselt $Fe(OH)_3$	Ei sadestu	$/Zn(NH_3)_6/^{2+}$
CH_3COONa keetmisel	$Al(OH)_2CH_3COO$ valge	Tekib lahustuv kompleksühend	$Fe(OH)_2CH_3COO$ pruun	-	-	-
Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$	$FeCO_3$ valge. Õhu käes pruunistub hapendumise ja $Fe(OH)_3$ moodustumise tõttu	$MnCO_3$ valge	Aluselised soolad. Lahustub hapetes ja ammooniumisoolades
Na_2HPO_4	$AlPO_4$ valge, lahustub leelistes ja tugevates hapetes. Ei lahustu äädikhappes	$CrPO_4$-rohelise, lahustub hapetes ja leelistes. Külmalt lahustub osaliselt äädikhappes	$FePO_4$ kollakasvalge, lahustub leelistes ja tugevates hapetes. Ei lahustu äädikhappes	$Fe_3(PO_4)_2$ valge, lahustub hapetes, ka äädikhappes	$Mn_3(PO_4)_2$ valge. Lahustub hapetes, ka äädikhappes	$Zn_3(PO_4)_2$ valge. Lahustub hapetes, ka äädikhappes

$K_4/Fe(CN)_6/$	-	-	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ sinine	$K_2Fe[Fe(CN)_6]$ valge. Õhu käes muutub siniseks	$Mn_2[Fe(CN)_6]$ valge	$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ valge
$K_3/Fe(CN)_6/$	-	-	-	$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ sinine	$Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ pruun	Pruunikas-kollane

I - III rühma katioonide süstemaatilise analüüsi skeem.

Alglahuse eri osades tõestatakse NH_4^+, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+},

I ja II rühma katioonid.

← $(NH_4)_2S + NH_4OH + NH_4Cl$

Sade

$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, FeS, Fe_2S_3, MnS, ZnS

lahus

I ja II rühma katioonid ($(NH_4)_2S$ ja teiste NH_4-soolade liig). Lõhutakse $(NH_4)_2S$ ja eemaldatakse NH_4-soolade liig.

← $HNO_3(KNO_2)$

Sade

S

lahus

Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} (HNO_3)-

lahuse eri osas tõestatakse Mn^{2+}

← $NH_4OH + NH_4Cl$ (liias)

Sade

$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$

$(Mn(OH)_2)$

lahus

$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, Mn^{2+}

Tõestatakse erireaktsioonidega lahuse eri osades

← $NaOH + H_2O_2$

Sade

$Fe(OH)_3$, $(MnO(OH)_2)$

ei analüüsita

lahus

AlO_2^-, CrO_4^{2-}

Tõestatakse erireaktsioonidega lahuse eri osades

Kontrollküsimused ja ülesanded.

1. Selgitage, miks sadestuvad $(NH_4)_2S$ toimel alumiiniumi- ja kroomisoolade lahustele nende metallide hüdroksiidid, mitte aga sulfiidid?

2. Miks sadestub leelismetallide karbonaatide lahuste toimel alumiiniumisoola lahusest $Al(OH)_3$, mitte aga $Al_2(CO_3)_3$?

3. Kas NH_4 - soolade liig takistab $Al(OH)_3$ sadenemist lahustuvate karbonaatide toimel alumiiniumisoola lahusele?

4. Milline reaktsioon lakmuse suhtes on soolade $Al(CH_3COO)_3$ ja $AlCl_3$ lahustel? Selgitage ja kirjutage vastavad võrrandid.

5. Milliste reaktsioonidega võib eristada Fe^{2+}-katiooni Fe^{3+}-katioonidest?

6. Milliste hapendajate toimel võib Fe^{2+}-katioone viia üle Fe^{3+}-katioonideks ja milliste taandajate abil võib taandada Fe^{3+}-katioone Fe^{2+}-katioonideks? Kirjutage vastavad võrrandid.

7. Miks III rühma katioonide sadestamine sulfiididena viiakse läbi $(NH_4)_2S$-ga, mitte aga H_2S toimel?

8. Millised III rühma katioonid moodustavad NaOH-s, NH_4OH-s, HCl-s ja CH_3COOH-s lahustuvaid hüdroksiide ja sulfiide? Koostage tabel.

9. Koostage analüüsi käik III rühma katioonidele, kui lahuses on ainult Al^{3+}, Cr^{3+} ja Zn^{2+}-katioonid.

10. Miks ZnS lahustub HCl-s, ei lahustu aga CH_3COOH-s? Selgitage seda elektrolüütilise dissotsiatsiooniteooria ja massitoime seaduse põhjal.

XII - p e a t ü k k .

KATIOONIDE NELJAS RÜHM.

Vask Cu^{2+}. Elavhõbe Hg^{2+}. Vismut Bi^{3+}. Kadmium Cd^{2+}.
Tina $Sn^{II/IV}$. Antimon $Sb^{III/V}$. Arseen $As^{III/V}$.

§ 57. Rühma iseloomustus.

IV rühma katioonid jaotatakse vase alarühmaks: Cu^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+} ja arseeni alarühmaks: Sn^{II}, Sn^{IV}, Sb^{III}, Sb^{V}, As^{III}, As^{V}. IV rühma katioonide jagunemine kaheks alarühmaks põhineb sellel, et vase alarühma sulfiidid on aluseliste omadustega, arseeni alarühma sulfiidid aga happeliste omadustega. Kõige tugevamini on happeline iseloom väljendunud arseensulfiididel, kuna aga kahevalentse tina sulfiid (SnS) on selles alarühmas erandina aluseliste omadustega. Happelisemate omaduste tõttu lahustuvad arseensulfiidid erinevalt teistest sulfiididest $(NH_4)_2CO_3$-s ja NH_4OH-s + H_2O_2 juuresolekul (vt. § 63 p. 1 ja § 64 p. 1). As alarühma sulfiidid lahustuvad Na_2S-s, K_2S-s, $(NH_4)_2S$-s ja NaOH-s (erandiks on SnS), vt. tabel 9. Samuti lahustuvad kõik As alarühma sulfiidid $(NH_4)_2S_2$-s, moodustades vastavaid tiosooli.

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S_2 \rightarrow 2(NH_4)_3\overset{V}{As}S_4 + S\downarrow$$

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 \rightarrow 2(NH_4)_3\overset{V}{Sb}S_4 + 3S\downarrow$$

$$SnS_2 + (NH_4)_2S_2 \rightarrow 2(NH_4)_2\overset{IV}{Sn}S_3 + S\downarrow$$

$$SnS + (NH_4)_2S_2 \rightarrow (NH_4)_2\overset{IV}{Sn}S_3.$$

Tiosoolades on As alarühma elemendid kõrgema valentsiga $(NH_4)_2S_2$ oksüdeeriva toime tõttu. $(NH_4)_2S_2$-s S_2^{2-} liidab elektrone nagu O_2^{2-} ja läheb üle S^{2-}-ks.

$$S_2^{2-} + 2e \rightarrow 2S^{2-}$$

$$(-S-S-) .$$

Tiosoolad hüdrolüüsuvad kergesti vesilahuses, moodustades tiohappeid.

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HOH \underset{OH^-}{\overset{H^+}{\rightleftarrows}} 2NH_4OH + H_2SnS_3 .$$

Lahuse hapustamine soodustab tiosoolade hüdrolüüsi - tiohapete teket. Viimased on ebapüsivad. Lagunemise tulemusena sadenevad metallisulfiidid ja eraldub H_2S.

$$H_2SnS_3 \rightarrow SnS_2\downarrow + H_2S\uparrow$$

$$2H_3SbS_4 \rightarrow Sb_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

$$2H_3AsS_4 \rightarrow As_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow .$$

Tiosoolade lagunemist hapete toimel rakendatakse As alarühma katioonide analüüsil (vt. skeem V p. 7).

Vase alarühma sulfiidid ei lahustu Na_2S-s (erand HgS), $(NH_4)_2S$-s, NaOH-s ja $(NH_4)_2S_2$-s oma aluseliste omaduste tõttu. Vase alarühmast lahustub mõningal määral vask- ja hõbesulfiid pikemaajalisel digereerimisel kõrgemal temperatuuril $(NH_4)_2S_2$-ga.

IV rühma sulfiidide erinevat lahustuvust $(NH_4)_2S_2$-s rakendatakse As ja Cu alarühma katioonide eraldamisel. Peale $(NH_4)_2S_2$ võib kasutada sulfiidide eraldamisel ka $(NH_4)_2S$ ja Na_2S. Viimaste kasutamisel ei moodusta SnS tiosooli ja jääb vase alarühma. Na_2S toimel läheb HgS As alarühma tiosoola tekke tõttu.

Vase alarühma sulfiidid lahustuvad kuumutamisel lahjendatud HNO_3-s.

$$3MeS + 8HNO_3 \rightarrow 3Me(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 4H_2O .$$

Erandi moodustab ainult HgS, mis lahustub kontsentreeritud 3HCl:HNO_3.

Vase ja arseeni alarühma sulfiidid ei lahustu lahjendatud HCl-s. Seetõttu on neid võimalik eraldada III rühma katioonidest sadestamisel H_2S-ga 0,3 N HCl-lahusest. IV rühma katioonide sulfiidide lahustuvused on toodud tabelis 9.

Vase ja arseeni alarühma katioonide kloriidid, nitraadid ja sulfaadid on vees lahustuvad, nimetatud katioonide sulfiidid ning fosfaadid ei lahustu vees.

Antimoni- ja vismutisoolad hüdrolüüsuvad kergesti, kusjuures tekivad vees lahustumatud soolad.

$$BiCl_3 + HOH \underset{H^+}{\rightleftarrows} BiOCl\downarrow + 2HCl$$

$$SbCl_3 + HOH \rightleftarrows SbOCl\downarrow + 2HCl\ .$$

Soolhappe lisamisega tõrjutakse hüdrolüüs tagasi ja BiOCl ning SbOCl lahustuvad.

IV rühma analüüsil rakendatakse kompleksühendeid. Näiteks vask eraldatakse vismutist kompleksi tetra-ammiinvask-(II)sulfaadi, /$Cu(NH_3)_4/SO_4$ abil. Antimon ja tina eraldatakse arseenist klorokompleksidega - heksakloroantimonaat(III), $H_3/SbCl_6/$ ja tetraklorostannaat(II), $H_2/SnCl_4/$ abil. Samuti tõestatakse vaskioone kompleksühendi vaskheksatsüanoferraat-(II), $Cu_2/Fe(CN)_6/$ moodustamise kaudu. Kolmevalentse arseeni ja antimoni soolad on taandajad leelises keskkonnas. Viievalentse arseeni ja antimoni ühendid on happelises keskkonnas oksüdeerijad; IV rühma katioonide tähtsamad tõestusreaktsioonid on esitatud tabelites 7 ja 8.

§ 58. Neljanda rühma katioonide tähtsus meditsiinis.

V a s k . Vaske leidub mullas, esineb taimedes ja elusorganismides. Vask esineb peaaegu kõigis inimese organites ja kudedes ioonidena või mitmesugustes valgu ühendites, kusjuures suuremas koguses esineb teda maksas. Vase üldsisaldus organismis kõigub 100 - 150 mg piirides. Inimese igapäevane vajadus on ligikaudu 2 mg vaske, mida inimene manustab loomse ja taimse päritoluga toiduainetega.

Vask mõjub positiivselt füsioloogilistele protsessidele: pigmentatsioonile, kasvule, koe hingamisele, vere loomele jne.

Vase vähesus organismis põhjustab hemoglobiini moodustamise vähenemist ja aneemia teket. Viies sisse toiduratsioonidesse vaserikkaid produkte, nagu näiteks piima, pärmi jt., paraneb haigete seisund. $CuSO_4$ rakendatakse meditsiinis trahoomi ravil, 2 %-list $CuSO_4$-lahust kasutatakse vastumürgina valge fosforiga mürgistustel.

Vase ühendid on mürgised. Kui näiteks vasesulfaadi ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) annust ületada 1 - 2 grammiga, siis tekib raske mürgistus.

V i s m u t . Inimorganismis leidub väikseid vismuti koguseid seljaajuvedelikus, peaajus, sisesekretsiooninäärmetes, maksas jt. organites. Tänaseni on vismuti bioloogiline toime veel selgitamata.

Vismuti aluselist nitraati (Bismuthum subnitricum, $Bi(OH)_2NO_3$) kasutatakse antiseptilise vahendina meditsiinis mõningate maohaiguste puhul.

A r s e e n . Arseen on laialdaselt levinenud element looduses. Teda leidub väga väikestes kogustes kõigis loomsetes ja taimsetes organismides. Keskmine arseenisisaldus inimorganismis kõigub 0,008 - 0,02 mg piirides 100 g koe kohta. Arseeni väikesed annused soodustavad eluprotsesse, ent suuremates kogustes on arseeni ühendid väga mürgised. Nii on 0,1 g As_2O_3 inimesele surmavaks annuseks. Ühenditest mürgisem on kolmevalentne arseen. Väikeste arseeniannustega saadud krooniline mürgistus mõjub seedetrakti tegevusele, samuti limaskestadele häirivalt. Arseeni ühendite piirlahjendus õhus arvestatakse 3.10^{-4} mg/l.

Arseeni bioloogiline mõju organismile pole veel selgunud. Laialdaselt rakendatakse teraapias orgaanilisi arseeni ühendeid. Nimetatud ühendid avaldavad tugevat toksilist mõju mõningatele haigusetekitajatele.

A n t i m o n . Organismis pole veel antimoni ühendeid avastatud. Samuti on ka selgitamata tema bioloogiline toime. Antimoni ühendid on arseeni ühenditest vähem mürgised.

Antimonipreparaate kasutatakse teraapias mõningate hai-

guste ravil, näiteks $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$, "oksekivi" helmintoosside ravil.

T i n a . Organismis on tina laialdaselt levinenud element. Inimese organismi erinevates kudedes on leitud teda 100 g kaalu kohta kuni 100 mg. Suuremates kogustes esineb tina luudes (0,08 %), maksas (0,06 %), kopsudes (0,045 %). Paljud loomse ja taimse päritoluga toiduained sisaldavad tina. Inimese ööpäevane vajadus on ligikaudu 17 mg tina. Bioloogiline toime on tänapäeval aga veel selgitamata.

§ 59. Rühmareaktiivi toime.

Vase ja arseeni alarühma katioonid sadestatakse rühmareaktiivi H_2S toimel 0,3 N HCl-lahusest sulfiididena.

$$MeCl_2 + H_2S \longrightarrow MeS\downarrow + 2HCl$$

$$2MeCl_3 + 3H_2S \longrightarrow Me_2S_3\downarrow + 6HCl.$$

Sulfiidide sademed on värvilised;

PbS, CuS	musta värvusega,
Bi_2S_3, SnS	tumepruuni värvusega,
Sb_2S_3, Sb_2S_5	oranži värvusega,
As_2S_3 As_2S_5 SnS_2	kollase värvusega.

H_2S on kahealuseline nõrk hape, mis dissotsieerub astmeliselt

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$$

$$\overline{H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-}}$$

Happe dissotsiatsioonikonstandid on järgmised:

$$K_1 = \frac{[HS^-]\cdot[H^+]}{(H_2S^-)} = 1.10^{-7} \quad (1) \qquad K_2 = \frac{[H^+]\cdot[S^{2-}]}{(HS^-)} = 1.10^{-15} \quad (2)$$

seega $$K_{H_2S} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2\cdot[S^{2-}]}{(H_2S)} = 1.10^{-7}.10^{-15} = 1.10^{-22} \quad (3)$$

$$K_{H_2S} = [H^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 1.10^{-22}/H_2S/ \quad (4).$$

20° C juures H_2S küllastatud vesilahuses on H_2S kontsentratsioon 0,1 mooli/l

$$(H_2S) = 1.10^{-1}$$

seega

$$[H^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 1.10^{-23} \quad (5),$$

siit

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-23}}{[S^{2-}]}} \quad (6)$$

ja

$$[S^{2-}] = \frac{1.10^{-23}}{[H^+]^2} \quad (7).$$

Võrrandist (7) nähtub, et S^{2-}-ioonide kontsentratsioon küllastatud H_2S-vesilahuses oleneb vesinikioonide kontsentratsioonist. Nimelt S^{2-}-ioonide kontsentratsioon lahuses on pöördvõrdeline H^+-ioonide kontsentratsiooni ruuduga. Seega suurendades (H^+) lahuses kaks korda, väheneb (S^{2-}) neli korda. Järgnevas tabelis on esitatud S^{2-}-ioonide kontsentratsiooni olenevus lahuse pH-st.

Tabel 5.

pH	0,5	2,4	7,0	9,3	13
(S^{2-})	1.10^{-22}	1.10^{-18}	5.10^{-10}	2.10^{-7}	1.10^{-3}.

Kui suur peab praktiliselt olema sulfiidioonide (sadestajate ioonide) kontsentratsioon H_2S-lahuses, et toimuks IV rühma katioonide täielik sadenemine, ent samaaegselt sulfiidioone ei jätkuks III rühma katioonide väljasadestamiseks? Selleks on vajalik teada III ja IV rühma katioonide sulfiidide lahustuvuskorrutise arvulisi väärtusi, mille kaudu on võimalik arvutada optimaalne sulfiidioonide kontsentratsioon antud iooni sadestamiseks.

Tabelis nr. 6 on esitatud III ja IV rühma sulfiidide lahustuvuskorrutised.

Tabel 6.

IV rühma katioonide sulfiid	L_{MeS}	III rühma katioonide sulfiid	L_{MeS}
HgS	3.10^{-53}	MnS	7.10^{-16}
CuS	4.10^{-38}	ZnS	8.10^{-26}
Bi_2S_3	2.10^{-72}	FeS	1.10^{-19}
Sb_2S_3	3.10^{-59}		
PbS	1.10^{-29}		
As_2S_3	4.10^{-29}		
SnS	1.10^{-27}		

Tabelist nähtub, et enamik IV rühma katioonide lahustuvuskorrutise väärtusi on tunduvalt väiksemad III rühma sulfiidide lahustuvuskorrutistest.

Selleks, et MeS sadeneks, peab olema rahuldatud järgmine tingimus $L_{MeS} < [Me^{2+}].[S^{2-}]$.

Tabelis 6 toodud L suuruste alusel arvutame vajaliku S^{2-}-ioonide kontsentratsiooni MeS väljasadestamiseks.

$$L_{Mes} = [Me^{2+}].[S^{2-}] \quad (8) \quad L = \text{lahustuvuskorrutis}$$

siit

$$[S^{2-}] = \frac{L_{MeS}}{[Me^{2+}]} \quad (9)$$

kusjuures $[Me^{2+}] = 1.10^{-5}$ g-iooni/l[x] .

Näiteks IV rühma katioonide sulfiididest on kõige suurema lahustuvuskorrutise väärtusega SnS. Selleks, et Sn^{2+}-ioone täielikult välja sadestada, peab olema S^{2-}-ioonide kontsentratsioon lahuses võrrandi 9 kohaselt.

---

[x] Keemilises analüüsis loetakse iooni sadestamine täielikuks, kui tema kontsentratsioon lahuses peale sadenemist = 1.10^{-5} g-iooni/l.

$$/S^{2-}/ = \frac{1.10^{-27}}{1.10^{-5}} = 1.10^{-22} \text{ g-iooni/l}$$

$$L_{SnS} = 1.10^{-27}$$

$$(Sn^{2+}) = 1.10^{-5}.$$

Selleks et tagada sellist S^{2-}-ioonide kontsentratsiooni lahuses, peab samaaegselt H^{+}-ioonide kontsentratsioon olema võrrandi (6) alusel

$$[H^{+}] = \sqrt{\frac{1.10^{-23}}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.10^{-23}}{1.10^{-22}}} = \sqrt{0,1} \doteq 0,3 \text{ g-iooni/l},$$

siit lahuse pH $\doteq$ 0,5.

Seega SnS sadeneb H_2S-ga pH 0,5 juures kvantitatiivselt. Analoogiliste arvutuste põhjal III rühma katioonidest sadeneb näiteks ZnS H_2S-ga pH 1,5, FeS pH 4,5, MnS pH 7 juures. Sellest nähtub, et mida väiksem on sulfiidi lahustuvuskorrutise väärtus, seda happelisemast lahusest sadeneb vastav sulfiid. Arvutustest selgub, et IV rühma katioonide väljasadestamiseks H_2S-ga on kõige optimaalsemaks HCl kontsentratsiooniks 0,3 N HCl (pH = 0,5). Antud keskkonna happesuse korral sulfiidioonide kontsentratsioon H_2S-s on 1.10^{-22} g-iooni/l, mis tagab kõigi IV rühma katioonide sadenemist sulfiididena. Samaaegselt ei jätku S^{2-}-ioone III rühma katioonide väljasadestamiseks, kuna tingimus

$$[Me^{2+}].[S^{2-}] > L_{MeS}$$

pole rahuldatud III rühma katioonide osas.

Neljanda rühma (vase alarühma) katioonide tõestusreaktsioonid.

§ 60. Elavhõbe(II)ioonide tõestusreaktsioonid.

1. Tina(II)kloriid $SnCl_2$ taandab Hg-ioonid metalliliseks Hg-ks.

$$2HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow \underbrace{Hg_2Cl_2\downarrow}_{\text{valge sade}} + SnCl_4$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \longrightarrow \underbrace{2Hg\downarrow}_{\text{must sade}} + SnCl_4 .$$

Reaktsiooni teostamine:

2 - 3 tilgale $HgCl_2$-lahusele lisatakse tilkhaaval värskelt valmistatud $SnCl_2$. Algul moodustub valge sade Hg_2Cl_2. Edasisel $SnCl_2$ lisamisel muutub Hg_2Cl_2 sade mustaks metallilise Hg eraldumise tõttu.

2. Kaaliumjodiid KJ moodustab Hg^{2+}-ioonidega oranžikaspunase sademe HgJ_2, viimane lahustub KJ liias, moodustades värvusetu kompleksühendi $K_2/HgJ_4/$ kaalium-tetrajodomerkuraat(II):

$$HgCl_2 + 2KJ \longrightarrow HgJ_2\downarrow + 2KCl$$

$$HgJ_2 + 2KJ \longrightarrow K_2/HgJ_4/ .$$

$K_2/HgJ_4/$ [x] sisaldavale lahusele lisatakse veel NH_4OH ja KOH(NaOH), moodustub punakaspruun sade $/O\langle^{Hg}_{Hg}\rangle NH_2/J$:

$$NH_4OH + 2K_2/HgJ_4/ + 4KOH \longrightarrow /O\langle^{Hg}_{Hg}\rangle NH_2/J\downarrow + NH_4J +$$

$$+ 7KJ + 3H_2O .$$

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse tilkhaaval KJ-lahust, kuni oranžikaspunane sade HgJ_2 reaktiivi liias lahustub $K_2/HgJ_4/$ tekke tõttu. Hg-

---

[x] $K_2/HgJ_4/$ + KOH(NaOH) nimetatakse Nessleri reaktiiviks ja seda kasutatakse NH_4^+-ioonide tõestamisel. Vaata § 37 p. 2.

ioonide tõestamiseks HgS sademes viiakse HgS sade (musta värvusega) portselantiiglisse, lisatakse 1 - 2 tilka konts. HCl ja mõni kristallike tahket KJ. Soojendatakse asbestvõrgul. Peale HgS sademe lahustumist lennutatakse H_2S. Vajaduse korral tsentrifugeeritakse väävli sade. Saadud $K_2/HgJ_4/$ sisaldavatele lahustele lisatakse 1 - 2 tilka 2 N NH_4OH ja 2 - 3 tilka 6 N NaOH. Punakaspruuni sademe $/O<^{Hg}_{Hg}>NH_2/J$ eraldamine viitab Hg-ioonide olemasolule.

3. Hg(II)ioonid moodustavad sademeid tabelis nr. 7 esitatud reaktiividega.

§ 61. Vaskioonide tõestusreaktsioonid.

1. NH_4OH moodustab Cu^{2+}-ioonidega rohekassinise sademe $(CuOH)_2SO_4$. Sade lahustub NH_4OH liias ja lahus värvub siniseks kompleksühendi tetraammiinvask(II)sulfaadi $/Cu(NH_3)_4/SO_4$ moodustumise tõttu.

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH \longrightarrow (CuOH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

$$(CuOH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_4OH \longrightarrow 2/Cu(NH_3)_4/SO_4 + 8H_2O.$$

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale vasesooli sisaldavale lahusele lisatakse 1 - 2 tilka NH_4OH. Tekkinud sade lahustatakse NH_4OH liias. Vaskioonide esinemise korral värvub lahus $/Cu(NH_3)_4/SO_4$ moodustumise tõttu siniseks.

2. Kaaliumheksatsüanoferraat(II) $K_4/Fe(CN)_6/$ sadestab Cu^{2+} neutraalsest või äädikhappelisest lahusest punakaspruuni sademena (vask(II)heksatsüanoferraat(II) $Cu_2/Fe(CN)_6/$). Sade ei lahustu lahjendatud hapetes, lahustub ammooniumhüdroksiidis $/Cu(NH_3)_4/^{2+}$-ioonide tekke tõttu.

$$2CuSO_4 + K_4/Fe(CN)_6/ \longrightarrow Cu_2/Fe(CN)_6/\downarrow + 2K_2SO_4.$$

Reaktsiooni teostamine:

2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse mõni tilk 2 N CH_3COOH ja 2 - 3 tilka $K_4/Fe(CN)_6/$. Vaskioonide esinemise korral tekib punakaspruun sade.

3. Leskreaktsioon. Vasesoolad värvivad põleti leegi

roheliseks.

4. Cu^{2+}-ioonid moodustavad sademeid tabelis 7 esitatud reaktiividega.

§ 62. Vismutioonide tõestusreaktsioonid.

1. NH_4OH moodustab Bi^{3+}-ga valge sademe - vismuthüdroksiidi $Bi(OH)_3$ või vismuti aluselise soola ($BiOCl$, $(BiO)_2SO_4$). Sademe koostis muutub olenevalt lahuse temperatuurist ja kontsentratsioonist.

$$Bi_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH \rightarrow 2Bi(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4.$$

$Bi(OH)_3$ lahustub hapetes, kuid ei lahustu NH_4OH liias (erinevus $Cu(OH)_2$-st). Analüüsi käigus eraldatakse Bi-ioonid Cu-ioonidest, sadestades Bi-ioonid NH_4OH-ga.

Reaktsiooni teostamine:

Võetakse 2 - 3 tilka uuritavat lahust ja lisatakse konts. NH_4OH leeliselise reaktsioonini (kontroll lakmuspaberiga).

2. Hüdrolüüsireaktsioon. Bi^{3+}-ioonid esinevad vesilahuses ainult tugevalt happelises keskkonnas. Neutraalses või nõrgalt happelises lahuses hüdrolüüsuvad Bi-soolad, moodustades püsiva komplekskatiooni BiO^+, mis sadeneb vismutoksiidkloriidi $BiOCl$ või vismutoksiidnitraadi $BiONO_3$ valge sademena.

$$BiCl_3 + HOH \rightleftarrows BiOCl\downarrow + 2\,HCl$$
$$Bi(NO_3)_3 + HOH \rightleftarrows BiONO_3\downarrow + 2HNO_3.$$

Kuna hüdrolüüsireaktsioon on pöörduv protsess, siis lahustuvad happe (HCl või HNO_3) lisamisel vismutoksiidsoolad. Lahuse lahjendamisel veega sadeneb uuesti $BiOCl$ või $BiONO_3$.

Reaktsiooni teostamine:

1 - 2 tilgale $BiCl_3$- või $Bi(NO_3)_3$-lahusele lisatakse 8-10 tilka vett. Tekib valge sade - $BiOCl$. Lahuse soojendamisel ja happe lisamisel lahustub sade.

3. Tina(II)kloriid $SnCl_2$ taandab leeliselises keskkonnas Bi^{3+} metalliliseks vismutiks.

$SnCl_2$-lahusele lisatakse NaOH esialgse $Sn(OH)_2$ sademe lahustumiseni.

$$SnCl_2 + 2NaOH \rightarrow \underset{\text{valge sade}}{Sn(OH)_2\downarrow} + 2NaCl$$

$$Sn(OH)_2 + NaOH \rightarrow Na/Sn(OH)_3/.$$

Saadud $Na/Sn(OH)_3/$ naatriumhüdroksostannaati(II) sisaldavale lahusele lisatakse Bi^{3+}-ioone. Algul sadeneb NaOH liia tõttu valge amorfne $Bi(OH)_3$ sade.

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH \rightarrow Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3.$$

$Na/Sn(OH)_3/$ toimel tumeneb $Bi(OH)_3$ sade metallilise Bi eraldumise tõttu ja kahevalentne tina oksüdeerub neljavalentseks.

$$3Na/Sn(OH)_3/ + 2Bi(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow 3Na_2/Sn(OH)_6/ + 2Bi\downarrow.$$

Reaktsiooni teostamine. Värske $Na/Sn(OH)_3/$-lahuse valmistamiseks võetakse katseklaasi 4 - 5 tilka 5 %-list $SnCl_2$-lahust, lisatakse tilkhaaval 2 N NaOH, kuni tekkinud $Sn(OH)_2$ sade NaOH-s lahustub. Saadud lahusele lisatakse mõni tilk Bi-ioone sisaldavat lahust. Algul moodustunud valge sade - $Bi(OH)_3$ tumeneb metallilise vismuti eraldumise tõttu.

Märkus: Leelise liiga ja lahuse kuumutamist tuleb vältida, kuna vastasel korral $Na/Sn(OH)_3/$ laguneb ja metalliline Sn eraldub musta sademena.

$$2Na/Sn(OH)_3/ \rightarrow Sn\downarrow + Na_2/Sn(OH)_6/.$$

4. Kaaliumjodiid sadestab Bi-ioonid musta värvusega sademena - vismutjodiidina BiJ_3.

$$BiCl_3 + 3KJ \rightarrow BiJ_3\downarrow + 3KCl.$$

BiJ_3 sade lahustub KJ liias, moodustades oranži kompleksühendi kaaliumtetrajodovismutaadi $K/BiJ_4/$

$$BiJ_3 + KJ \rightleftarrows K/BiJ_4/.$$

Lahuse lahjendamisel sadeneb uuesti $BiJ_3\downarrow$.

Reaktsiooni teostamine. Filterpaberile viiakse 1 tilk Bi-ioone sisaldavat lahust ja 1 tilk KJ-lahust. Filterpaberile tekib tume laik - BiJ_3, mis edasisel reaktiivi lisamisel

muutub kollakasoranžiks - $K/BiJ_4/$.

5. Bi-ioonid moodustavad sademeid tabelis 7 esitatud reaktiividega.

Tabel 7.

IV rühma (vase alarühma) katioonide tõestusreaktsioone.

Reaktiiv	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}
H_2S $(NH_4)_2S$ $Na_2S_2O_3$	Tumepruun sade Bi_2S_3 lahustub HNO_3-s	Must sade CuS lahustub $Cu_2S+SHNO_3$-s	Must sade HgS lahustub $3HCl:HNO_3$-s
HCl H_2SO_4	BiOCl valge s. $(BiO)_2SO_4$ valge sade	—	—
NaOH KOH	Valge sade $Bi(OH)_3$ ↓ kuumut. (BiO)OH kollane	Sinine sade $Cu(OH)_2$ lahustub reaktiivi liias $Na/Cu(OH)_3/$	Kollane sade HgO lahustub HCl-is, CH_3COOH-s
NH_4OH	$Bi(OH)_3$ ↓ (BiO)OH	$(CuOH)_2SO_4$ sinine a. reakt. liias lahustub $/Cu(NH_3)_4/^{2+}$ (sinine)	Valge sade NH_2HgCl
Na_2CO_3 K_2CO_3	Valge sade $Bi(OH)CO_3$ lahustub HNO_3-s	Sinine sade $(CuOH)_2CO_3$ lahustub reaktiivi liias	P.-pruun sade $Hg_2(OH)_2CO_3$
KJ	Pruunikasmust s. (BiJ_3) lahustub reaktiivi liias $(BiJ_4)^-$ t. oranž	Pruunikas sade $\underbrace{CuJ + J_2}$ valge sade	Punane sade HgJ_2 lahustub KJ liias

Reaktiiv	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}
$K_4/Fe(CN)_6/$	Kollane sade $Bi_4/Fe(CN)_6/_3$	P.-pruun sade $Cu_2/Fe(CN)_6/$ lahustub NH_4OH-s	Kol.-valge sade $Hg_2/Fe(CN)_6/$
$K_3/Fe(CN)_6/$	Kol.-pruun s. $Bi/Fe(CN)_6/$	Kol.-rohel.sade $Cu_3/Fe(CN)_6/_2$	P.-pruun sade $Hg_3/Fe(CN)_6/_2$
K_2CrO_4	Kollane $(BiO)_2Cr_2O_7$	—	Kollane sade $HgCrO_4$
$Na/Sn(OH)_3/$	Bi↓	—	—

Neljanda rühma (As alarühma) katioonide tõestusreaktsioonid.

Arseeni tõestusreaktsioonid.

Arseen esineb lahuses kolme- või viievalentsena. Olenevalt lahuse keskkonnast esineb arseen lahuses anioonina või katioonina. Neutraalses ja samuti leelises lahuses esineb arseen aniooni kujul - AsO_3^{3-} (arsenaat(III)ioon) ja AsO_4^{3-} (arsenaat(V)ioon). Nimetatud ioonid lähevad üle As^{3+}- ja As^{5+}-katioonideks ainult lahuse tugeval hapustamisel:

$$H_3AsO_3 + 3HCl \rightleftarrows AsCl_3 + 3H_2O$$
hüdrolüüs

$$H_3AsO_4 + 5HCl \rightleftarrows AsCl_5 + 4H_2O.$$
hüdrolüüs

Samuti $AsCl_3$ ja $AsCl_5$ hüdrolüüsi tõttu esinevad vesilahustes AsO_3^{3-}- ja AsO_4^{3-}-ioonid.

Vesilahuses esinevad veel AsS_3^{3-} (tritioarsenaat(III)ioonid) ja AsS_4^{3-} (tetratioarsenaat(V)ioonid). Arseeni ühendid on mürgised!

§ 63. Arseeni(III)ioonide tõestusreaktsioonid.

1. Väävelvesinik moodustab AsO_3^{3-} happelises keskkonnas kollase sademe, arseen(III)sulfiidi As_2S_3.

$$2H_3AsO_3 + 6HCl \rightleftarrows 2AsCl_3 + 6H_2O$$

$$2AsCl_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3\downarrow + 6HCl.$$

Neutraalsest ja leelisest keskkonnast ei sadesta H_2S arseeni sulfiidina, vaid tekib tiosool naatriumtritioarsenaat(III), Na_3AsS_3.

$$Na_3AsO_3 + 3H_2S \rightarrow Na_3AsS_3 + 3H_2O.$$

As_2S_3 sade lahustub Na_2S-s, $(NH_4)_2S$-s, $(NH_4)_2S_2$-s.

$As_2S_3 + 3Na_2S \rightleftarrows 2Na_3AsS_3$ /naatriumtritioarsenaat(III)/

$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S \rightleftarrows 2(NH_4)_3AsS_3$ /ammooniumtritioarsenaat-(III)/

$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 \rightarrow S\downarrow + 2(NH_4)_3AsS_4$ /ammooniumtetratioarsenaat(V)/

NaOH ja $(NH_4)_2CO_3$ toimel lahustub arseen(III)sulfiid:

$As_2S_3 + 6NaOH \rightleftarrows Na_3AsS_3 + Na_3AsO_3 + 3H_2O$

$As_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 \rightarrow (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsSO_3 + 3CO_2\uparrow$.

As_2S_3 lahustub konts. HNO_3, ent ei lahustu konts. HCl-is (erinevus antimon- ja tinasulfiididest).

$As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O \rightarrow 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO\uparrow$.

Reaktsiooni teostamine: 4 - 5 tilgale Na_3AsO_3-lahusele lisatakse võrdne ruumala 2HCl. Lahusesse juhitakse H_2S (tõmbekapp). Sadeneb kollane arseen(III)sulfiid As_2S_3, sade lahustub $(NH_4)_2CO_3$-s, ei lahustu HCl.

2. Hõbenitraat moodustab AsO_3^{3-}-ga kollase sademe Ag_3AsO_3.

$$Na_3AsO_3 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3AsO_3\downarrow + 3NaNO_3.$$

Ag_3AsO_3 lahustub lahj. HNO_3-s ja NH_4OH-s.

Reaktsiooni teostamine: 3 - 4 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 2 - 3 tilka $AgNO_3$-lahust, moodustub kollane

sade - Ag_3AsO_3.

3. Jood oksüdeerib AsO_3^{3-}-ioonid AsO_4^{3-}-ioonideks, seal-juures J_2 taandub jodiidiooniks ja joodilahus valastub.

$$Na_3AsO_3 + J_2 + H_2O \rightleftarrows As_3AsO_4 + 2H^+ + 2J^-,$$

kuna reaktsioon on pöörduv, siis selle paremale suunamiseks seotakse vesinikioonid $NaHCO_3$-ga.

$$H^+ + J^- + NaHCO_3 \longrightarrow NaJ + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Reaktsioonis tuleb leelise liiga vältida, vastasel korral J_2-lahus samuti valastub

$$3J_2 + 6NaOH \rightleftarrows 5NaJ + NaJO_3 + 3H_2O.$$

Reaktsiooni teostamine: 3 - 4 tilgale AsO_3^{3-} sisaldavale lahusele lisatakse mõni kristall $NaHCO_3$. Pääle $NaHCO_3$ lahustamist lisatakse tilgaviisi J_2-lahust. Joodi värvuse kadumine lahusest viitab 3-valentse arseeni esinemisele.

§ 64. Arseen(V)ioonide tõestusreaktsioonid.

1. Väävelvesinik sadestab happelisest lahusest (pH=0,5) viievalentse arseeni As_2S_3-na. Algul taandab H_2S arsenaat-(V)iooni (AsO_4^{3-}) arsenaat(III)iooniks (AsO_3^{3-}), millele järgneb H_2S toimel As_2S_3 sadenemine. Lahuse kuumutamine kiirendab viievalentse arseeni taandumist kolmevalentseks H_2S toimel.

$$H_3AsO_4 + H_2S \longrightarrow H_3AsO_3 + S\downarrow + H_2O$$
$$H_3AsO_3 + 6HCl \rightleftarrows 2AsCl_3 + 6H_2O.$$
$$\downarrow 3H_2S$$
$$As_2S_3\downarrow + 6HCl$$

Seega sadeneb viievalentne arseen IV rühma katioonidega pH 0,5 juures peamiselt As_2S_3-na H_2S taandava toime tõttu. Selleks, et viievalentse arseeni sadenemist H_2S-ga kiirendada, lisatakse eelnevalt NH_4J (vt. § 68 skeem III). Kulgeb järgmine reaktsioon:

$$H_3AsO_4 + 2NH_4J + 2HCl \rightleftarrows H_3AsO_3 + J_2 + 2NH_4Cl + H_2O,$$

kusjuures eraldunud jood regenereerub H_2S-ga uuesti jodiidiooniks $J_2 + H_2S \rightarrow 2J^- + 2H^+ + S\downarrow$. Ainult tugevalt happelisest (10 - 12 N HCl) ja kuumutatud lahusest sadeneb viievalentne arseen H_2S-ga As_2S_5-na (kollane sade)

$$H_3AsO_4 + 5HCl \rightleftarrows AsCl_5 + 4H_2O$$

$$2AsCl_5 + 5H_2S \rightarrow As_2S_5\downarrow + 10HCl.$$

Tugevat happelist keskkonda on vajalik selleks, et AsO_4^{3-} viia üle As^{5+}, mis sadeneb H_2S-ga As_2S_5-na. As_2S_5 lahustub samades reaktiivides kui As_2S_3. Seega lahustub ta Na_2S-s, $(NH_4)_2S$-s, $(NH_4)_2S_2$-s:

$As_2S_5 + 3Na_2S \rightleftarrows 2Na_3AsS_4$ /naatriumtetratioarsenaat(V)/

$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S \rightleftarrows 2(NH_4)_3AsS_4$ /ammooniumtetratioarsenaat(V)/

$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S_2 \rightarrow 2(NH_4)_3AsS_4 + 3S\downarrow$.

Samuti lahustub As_2S_5 NaOH-s, $(NH_4)_2CO_3$-s ja $NH_4OH+H_2O_2$-s:

$$As_2S_5 + 6NaOH \rightarrow Na_3AsSO_3 + Na_3AsS_4 + 3H_2O.$$

$As_2S_5 + 3(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 3CO_2\downarrow + (NH_4)_3AsS_4 + (NH_4)_3AsSO_3$ /ammooniummonotioarsenaat(V)/

$As_2S_5 + 16NH_4OH + 20H_2O_2 \rightarrow 2(NH_4)_3AsO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 28H_2O.$

As_2S_5 lahustub HNO_3-s:

As_2S_5 lahustub HNO_3-s:

$2As_2S_5 + 10HNO_3 + 4H_2O \rightarrow 6H_3AsO_4 + 10NO + 15S\downarrow$.

As_2S_5 ei lahustu HCl-is.

Neutraalsest ja leelisest lahusest ei sadene viievalentne arseen H_2S toimel, tekib tiosool - Na_3AsS_4.

$$Na_3AsO_4 + 4H_2S \rightarrow Na_3AsS_4 + 4H_2O.$$

Reaktsiooni teostamine: 4 - 5 tilgale uuritavale lahusele lisatakse võrdne ruumala 6 N HCl. Lahus soojendatakse ja sellesse juhitakse H_2S.

2. Hõbenitraat moodustab AsO_4^{3-}-dega pruuni värvusega sademe Ag_3AsO_4. Sade lahustub HNO_3-s ja NH_4OH-s.

$$Na_3AsO_4 + 3AgNO_3 \longrightarrow Ag_3AsO_4\downarrow + 3NaNO_3.$$

Reaktsiooni teostamine: 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse mõni tilk $AgNO_3$-lahust. Sadeneb pruun sade Ag_3AsO_4.

3. Magnesiaalsegu ($MgCl_2$, NH_4OH, NH_4Cl) sadestab AsO_4^{3-} valge kristallilise sademena - $MgNH_4AsO_4$.

$$MgCl_2 + 3NH_4OH + H_3AsO_4 \longrightarrow MgNH_4AsO_4\downarrow + 2NH_4Cl + 3H_2O.$$

Reaktsiooni läbiviimine: Uuritava lahuse 2 - 3 tilgale lisatakse võrdne ruumala magnesiaalsegu. Lahust segatakse hästi. Kui sade momentaalselt ei ilmu, hõõrutakse katseklaasi siseseinu klaaspulgaga. AsO_3^{3-} analoogilist reaktsiooni ei anna. Segavad PO_4^{3-}, sadeneb $MgNH_4PO_4\downarrow$ (valge sade).

4. Ammooniummolübdaat $(NH_4)_2MoO_4$ moodustab HNO_3 keskkonnas AsO_4^{3-} kollase kristallilise sademe - ammooniumtetramolübdaatoarsenaat(V), $(NH_4)_3/As(Mo_3O_{10})_4/ \cdot 6H_2O$.

$$H_3AsO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \longrightarrow (NH_4)_3/As(Mo_3O_{10})_4/ +$$
$$+ 21NH_4NO_3 + 12H_2O.$$

Sadestamist teostatakse $(NH_4)_2MoO_4$ liiaga, vastasel korral sade ei moodustu. $(NH_4)_3/As(Mo_3O_{10})_4/$ sade lahustub NaOH-s, NH_4OH-s, 3HCl:HNO_3 segus. Sade ei lahustu HNO_3-s.

PO_4^{3-} moodustab analoogilise koostisega kollase värvusega sademe $/(NH_4)_3/P(Mo_3O_{10})_4/$. AsO_3^{3-} ei reageeri $(NH_4)_2MoO_4$-ga.

Reaktsiooni läbiviimine. 3 - 5 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 5 - 6 tilka 2 N HNO_3 ja 7 - 8 tilka $(NH_4)_2MoO_4$. Lisatakse mõni kristall NH_4NO_3. Segu kuumutatakse keemiseni. Sadeneb kollane sade $(NH_4)_3/As(Mo_3O_{10})_4/$.

§ 65. Antimon(III)ioonide ja antimon(V)ioonide tõestusreaktsioonid.

Antimon esineb ühendites kolme- ja viievalentsena. Lahuses esineb antimoni nii katioonina kui ka anioonina. Kolmevalentne antimon moodustab lahuses katioone (Sb^{3+}), mis

hüdrolüüsi tõttu moodustavad kompleksioone (SbO^+). Leelises lahuses esinevad tetrahüdroksoantimonaat(III)ioonid $/Sb(OH)_4/^-$. Soolhappelises lahuses esinevad heksakloroantimonaat(III)-ioonid $/SbCl_6/^{3-}$.

Viievalentne antimon ei moodusta praktiliselt neutraalses ja isegi mitte happelises lahuses katioone (Sb^{5+}). Neutraalses ja leelises lahuses moodustab antimon heksahüdroksoantimonaat(V)anioone $/Sb(OH)6/$ ja soolhappelises lahuses heksakloroantimonaat(V)anioone $/Sb(Cl)_6/^-$. Vesilahuses moodustab kolme- ja viievalentne antimon vastavalt valentsile tritioantimonaat(III)ioone $/SbS_3/^{3-}$ ja tetratioantimonaat(V)ioone $/SbS_4/^{3-}$.

1. Väävelvesinik sadestab soolhappelisest lahusest kolme- ja viievalentse antimoni oranži sademena - Sb_2S_3 ja Sb_2S_5

$$2H_3/SbCl_6/ + 3H_2S \longrightarrow Sb_2S_3\downarrow + 12HCl$$

$$2H/SbCl_6/ + 5H_2S \longrightarrow Sb_2S_5\downarrow + 12HCl.$$

Sb_2S_3 ja Sb_2S_5 lahustuvad analoogiliselt As_2S_3 ja As_2S_5-le Na_2S-s, $(NH_4)_2S$-s, $(NH_4)_2S_2$-s, moodustades vastavalt antimoni valentsile naatrium- või ammooniumtritioantimonaat-(III) (Na_3SbS_3, $(NH_4)_3SbS_3$) või naatrium- või ammooniumtetratioantimonaat(V) (Na_3SbS_4, $(NH_4)_4SbS_4$) vt. § 63, 64. Samuti lahustuvad antimonsulfiidid NaOH-s.

$$Sb_2S_3 + 6NaOH \longrightarrow Na_3SbS_3 + Na_3SbO_3 + 3H_2O .$$

Sb_2S_3 ja Sb_2S_5 lahustuvad vähesel määral $(NH_4)_2CO_3$-s ja $NH_4OH + H_2O_2$ (erinevus As_2S_3 ja As_2S_5-st).
Sb_2S_3 ja Sb_2S_5 lahustuvad HCl-s (erinevus As_2S_3 ja As_2S_5)

$$Sb_2S_3 + 12HCl \longrightarrow 2H_3/SbCl_6/ + 3H_2S\uparrow$$

$$Sb_2S_5 + 12HCl \longrightarrow 2H_3/SbCl_6/ + 3H_2S\uparrow + 2S\downarrow ,$$

moodustub heksakloroantimon(III)hape. Antimonsulfiidid muutuvad HNO_3-ga reageerides ortoantimonhappeks H_3SbO_3 või metaantimonhappeks $HSbO_3$ (valged sademed).

Reaktsiooni teostamine: 4 - 5 tilka uuritavat lahust

hapustatakse 2 - 3 tilga 2 N HCl-ga. Juhitakse lahusesse H_2S; sadeneb oranž sade (Sb_2S_3, Sb_2S_5).

2. Hüdrolüüsi reaktsioon: Antimonisoola lahuste lahjendamisel veega või happelise lahuse neutraliseerimisel CH_3COONa-ga sadeneb valge sade antimonoksiidkloriid SbOCl või $SbOCl_3$

$$H_3(SbCl_6) + H_2O \rightarrow SbOCl\downarrow + 5HCl$$

$$H(SbCl_6) + H_2O \rightarrow SbOCl_3\downarrow + 3HCl\,.$$

Väga suurte lahjenduste puhul eraldub Sb_2O_3 valge sade

$$SbOCl + H_2O \rightarrow SbO(OH)\downarrow + HCl$$

$$2SbO(OH) \rightarrow Sb_2O_3\downarrow + H_2O\,.$$

Lahuse kuumutamine soodustab SbOCl või $SbOCl_3$ sadenemist. Kuna hüdrolüüs on pöörduv protsess, siis soolhappe lisamisega lahustub uuesti SbOCl ja $SbOCl_3$ sade. Samuti lahustub sade viinhappes $H_2C_4H_4O_6$

$$SbOCl + H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows SbO(HC_4H_4O_6) + HCl\,.$$

Reaktsiooni teostamine: Uuritavale lahusele lisatakse 5 - 6 tilka destilleeritud vett. Lahust soojendatakse. Sadeneb SbOCl või $SbOCl_3$. Sade lahustub HCl ja $H_2C_4H_4O_6$-s.

3. Taandamisreaktsioon: Zn, Mg, Al, Fe ja Sn metallid taandavad kolme- ja viievalentseid antimoni ühendeid soolhappelisest lahusest metalliliseks antimoniks. Viimane eraldub lahusest musta sademena.

$$2H_3/SbCl_6/ + 3Fe \rightarrow 2Sb\downarrow + 3FeCl_2 + 6HCl$$

$$2H/SbCl_6/ + 5Fe \rightarrow 2Sb\downarrow + 5FeCl_2 + 2HCl\,.$$

Metalline antimon ei lahustu lahj. HCl ja lahj. H_2SO_4-s, lahustub k. HNO_3-s ja moodustub valge sade $HSbO_3$ (metaantimonhape). Antimon lahustub kontsentreeritud hapete segus 3HCl: :HNO_3

$$3Sb + 15HCl + 5HNO_3 \rightarrow 3SbCl_5 + 5NO\uparrow + 10H_2O\,.$$

Reaktsiooni teostamine: 3 - 4 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 - 2 tilka 6 N HCl. Lisatakse raudtraati ja segu kuumutatakse. Mõne minuti möödumise järele eraldub raudtraadil või katseklaasi põhjas metalliline Sb mustade helvestena.

4. Rodamiin-B[x]. Orgaaniline värvaine rodamiin-B/tetraetüülrodamiin/ moodustab soolhappelises lahuses $/SbCl_6/^-$-ga violetse värvusega kompleksühendi. $/SbCl_6/^{3-}$ esinemisel oksüdeeritakse kolmevalentne antimon eelnevalt $NaNO_2$ abil viievalentseks $/SbCl_6/^-$. Antimoni võib tõestada tinaioonide juuresolekul.

Reaktsiooni teostamine. Võetakse katseklaasi 1 - 2 tilka uuritavat lahust, lisatakse 2 - 3 tilka k. HCl ja 1 - 2 tilka 1 N KNO_2-lahust kolmevalentse antimoni oksüdeerimiseks. KNO_2 liia lagundamiseks lisatakse 2 tilka küllastatud karbamiidilahust. Mõne minuti möödumisel lahjendatakse katseklaasi sisu 2 - 3 ml veega ja lisatakse 3 - 4 tilka rodamiin-B lahust. Violetse värvuse ilmumine viitab antimonile.

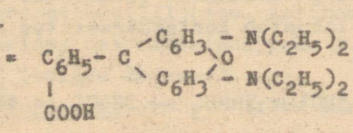
Tina tõestusreaktsioonid.

Tina esineb ühendites kahe- ja neljavalentsena. Olenevalt lahuse pH-st esineb kahevalentne tina: pH 1,5 juures Sn^{2+}, HCl lahuses moodustuvad tetraklorostannaat(II)anioonid - $/SnCl_4/^{2-}$ või triklorostannaat(II)anioonid - $/SnCl_3/^-$; pH = 13 juures on lahuses tetrahüdroksostannaat(II)anioonid - $/Sn(OH)_3/^-$.

Neljavalentne tina esineb pH $\leq$ 1 juures Sn^{4+}, HCl-lahuses tekivad heksaklorostannaat(IV)anioonid - $/SnCl_6/^{2-}$; pH = 11,6 juures moodustuvad lahuses heksahüdroksostannaat(IV)ioonid - $/Sn(OH)_6/^{2-}$.

Neljavalentne tina võib moodustada ka tritiostannaatioone - $/SnS_3/^{2-}$.

---

[x] Rodamiin B = 

§66. Tina(II)ioonide tõestusreaktsioonid.

1. Vävelvesinik sadestab lahj. HCl-lahusest kahevalentse tina mustjaspruuni värvusega sulfiidina SnS:

$$H_2/SnCl_4/ + H_2S \longrightarrow SnS\downarrow + 4HCl .$$

SnS ei lahustu Na_2S-s, $(NH_4)_2S$-s, NaOH-s (erinevus teistest As alarühma sulfiididest). Samuti ei lahustu NH_4OH-s ja $(NH_4)_2CO_3$-s (erinevus arseensulfiididest). SnS lahustub konts. HCl-s ja $(NH_4)_2S_2$-s.

$$SnS + (NH_4)_2S_2 \rightleftarrows (NH_4)_2SnS_3$$

$$SnS + 4HCl \rightleftarrows H_2/SnCl_4/ + H_2S .$$

tetraklorotina(II)hape

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 - 2 tilka 2 N HCl ja juhitakse lahusesse H_2S. Sadeneb pruun sade SnS.

2. Leelised (NaOH, KOH) sadestavad Sn^{2+} valge sademena - tinahüdroksiidina $Sn(OH)_2$.

$$SnCl_2 + 2NaOH \longrightarrow Sn(OH)_2\downarrow + 2NaCl .$$

$Sn(OH)_2$ on amfoteersete omadustega ja seetõttu lahustub nii hapetes kui alustes.

$$Sn(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow SnCl_2 + 2H_2O$$

$$Sn(OH)_2 + NaOH \rightleftarrows Na/Sn(OH)_3/ .$$

naatriumtrihüdroksostannaat(II)

Reaktsiooni teostamine. 3 - 4 tilgale $SnCl_2$-lahusele lisatakse 1 - 2 tilka 2 N NaOH. Sadeneb valge sade $Sn(OH)_2$. NaOH lisamisel liias (pH = 13) sade lahustub.

3. Sublimaat $HgCl_2$ taandub happelises lahuses Sn^{2+} toimel. Tekib valge sade, kalomel Hg_2Cl_2, mis edasisel reageerimisel Sn^{2+}-ga taandub metalliliseks Hg↓ (must sade). Sn^{2+} oksüdeerub sealjuures Sn^{4+}-ks.

$$H_2/SnCl_4/ + 2HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + H_2/SnCl_6/$$
$$H_2/SnCl_4/ + Hg_2Cl_2 \longrightarrow 2Hg\downarrow + H_2/SnCl_6/.$$

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale $SnCl_2$-lahusele lisatakse 1 - 2 tilka $HgCl_2$-lahust. Algul tekib valge sade Hg_2Cl_2. $SnCl_2$ liia puhul tumeneb valge sade, eraldub metalliline Hg.

4. Vismutnitraat $Bi(NO_3)_3$ taandub leeliselises lahuses naatriumtrihüdroksostannaat(II) toimel, kusjuures eraldub must sade, metalliline vismut.

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH \longrightarrow Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$$

$$3NaOH + 2Bi(OH)_3 + 3Na/Sn(OH)_3/ \longrightarrow 2Bi\downarrow +$$

$$+ 3\ Na_2/Sn(OH)_6/.$$

Reaktsiooni teostamine. 3 - 4 tilgale uuritavale lahusele lisatakse tilkhaaval 2 N NaOH, kuni algul moodustunud $Sn(OH)_2$ sade NaOH liias lahustub, vt. § 66 p. 2. Saadud $Na/Sn(OH)_3/$-lahusele lisatakse 1 - 2 tilka vismutnitraadilahust. Sadeneb algul valge sade $Bi(OH)_3$, mis $Na/Sn(OH)_3/$ toimel taandub metalliliseks Bi-ks.

5. Kaaliumheksatsüanoferraat(III) $K_3/Fe(CN)_6/$ taandub Sn^{2+} toimel kaaliumheksatsüanoferraat(II)-ks $K_4/Fe(CN)_6$, mis Fe^{3+}-ga moodustab sinise sademe - ferrum(III)heksatsüanoferraat(II), $(Fe_4/Fe(CN)_6/_3)$.

$$6K_3/Fe(CN)_6/ + 3SnCl_2 + 8FeCl_3 \rightleftarrows 2Fe_4/Fe(CN)_6/_3 +$$

$$+ 3SnCl_4 + 18KCl\ .$$

Reaktsiooni teostamine. 1-2 tilgale $FeCl_3$-lahusele lisatakse 1 - 2 tilka $K_3/Fe(CN)_6/$-lahust ja 1 tilk uuritavat lahust. Sn^{2+} esinemise korral tekib sinine sade või lahus värvub intensiivselt siniseks.

§ 67. Tina(IV)ioonide tõestusreaktsioonid.

1. Väävelvesinik sadestab neljavalentse tina pH 0,5 juures kollase sademena - SnS_2-na.

$$H_2/SnCl_6/ + 2H_2S \longrightarrow SnS_2\downarrow + 6HCl\ .$$

Sadenemist soodustab lahuse kuumutamine. SnS_2 lahustamisel

NaOH-s moodustub naatriummonotiostannaat(IV) $Na_2/SnSO_2/$ ja naatriumtritiostannaat(IV) Na_2SnS_3.

$$2SnS_2 + 4NaOH \rightleftarrows Na_2SnSO_2 + Na_2SnS_3 + 2H_2O.$$

Samuti lahustub SnS_2 Na_2S-s $(NH_4)_2S$-s ja $(NH_4)_2S_2$-s

$$SnS_2 + Na_2S \rightleftarrows Na_2SnS_3$$

$$SnS_2 + (NH_4)_2S \rightleftarrows (NH_4)_2SnS_3$$

$$SnS_2 + (NH_4)_2S_2 \rightarrow (NH_4)_2SnS_3 + S\downarrow.$$

SnS_2 ei lahustu NH_4OH-s ja $(NH_4)_2CO_3$-s. (Erinevus arseensulfiididest).

SnS_2 lahustub konts. HCl-s;

$$SnS_2 + 6HCl \rightarrow H_2/SnCl_6/ + 2H_2S\uparrow.$$

Reaktsiooni teostamine. 4 - 5 tilgale $SnCl_4$-lahusele lisatakse 2 - 3 tilka 2 N HCl. Lahust soojendatakse ja juhitakse lahusesse H_2S. Sadeneb kollane sade - SnS_2.

2. NaOH, KOH, NH_4OH, Na_2CO_3 moodustavad neljavalentse tinaga valge sademe.

$$H_2/SnCl_6/ + 4NaOH \rightarrow Sn(OH)_4\downarrow + 4NaCl + 2HCl.$$

Amfoteersete omaduste tõttu lahustub $Sn(OH)_4$ reaktiivi liias, moodustades vastava stannaadi.

$$Sn(OH)_4 + 2NaOH \rightleftarrows Na_2/Sn(OH)_6/.$$

naatriumheksahüdroksostannaat(IV)

3. Metalliline raud taandab happelises keskkonnas neljavalentse tina kahevalentseks.

$$H_2/SnCl_6/ + Fe \rightleftarrows H_2/SnCl_4/ + FeCl_2.$$

Tinaioonide taandumine metalliliseks tinaks toimub aktiivsemate metallidega, näit. Mg, Zn.

$$H_2/SnCl_6/ + 2Mg \rightarrow Sn\downarrow + 2MgCl_2 + 2HCl.$$

Reaktsiooni teostamine. 3 - 4 tilgale $H_2/SnCl_6/$ sisaldavale lahusele lisatakse 2 - 3 tilka 2 N HCl. Neljavalentse tina taandamiseks asetatakse katseklaasi tükike raudtraati ja

kuumutatakse. Tsentrifugeeritakse. Kahevalentse tina tõestamiseks lisatakse lahusele 2 - 3 tilka $HgCl_2$. Moodustub valge sade - Hg_2Cl_2 või eraldub metalliline Hg (must sade), vt. kahevalentse tina tõestusreaktsiooni § 66.

Tabel 8.

IV rühma (arseeni alarühma) katioonide tõestusreaktsioone.

Reaktiiv	As^{III}	As^{V}	Sb^{III}	Sb^{V}	Sn^{II}	Sn^{IV}
H_2S	Kollane sade	Kollane sade	Oranž sade	Oranž sade	Pruun sade	Kollane sade
pH=(0,5)	As_2S_3	As_2S_3+S	Sb_2S_5	Sb_2S_5	SnS	SnS_2
$Na_2S_2O_3$ pH<7	As_2S_3	As_2S_3	Sb_2S_3	Sb_2S_3	SnS	SnS_2
$(NH_4)_2S$	AsS_3^{3-}	AsS_4^{3-}	SbS_3^{3-}	SbS_4^{3-}	SnS	SnS_3^{2-}
Kontsentr. HCl	As^{3+}	As^{5+}	$/SbCl_4/^-$ $/SbCl_6/^{3-}$	$/SbCl_6/^-$	$/SnCl_4/^{2-}$	$/SnCl_6/^{2-}$ $/SnCl_5/^-$
Kontsentr. HNO_3	AsO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	$HSbO_3\downarrow$ valge sade	$H_3SbO_4\downarrow$ valge sade	$H_2SnO_3\downarrow$ valge sade	$H_2SnO_3\downarrow$ valge sade
NaOH	AsO_3^{3-}	AsO_4^{3-}	Valge sade $Sb(OH)_3$	Valge sade $SbO(OH)_3$	Valge sade $Sn(OH)_2$	Valge sade $Sn(OH)_4$
KOH			lahustuvad reaktiivi l i i a s, moodustades: $Na/Sb(OH)_4/$ $Na_3/Sb(OH)_6/$	$Na/Sb(OH)_6/$	$Na/Sn(OH)_3/$	$Na_2/Sn(OH)_6/$
NH_4OH	AsO_3^{3-}	AsO_4^{3-}	$Sb(OH)_3$	$SbO(OH)_3$	$Sn(OH)_2$	$Sn(OH)_4$

Reaktiiv	As^{III}	As^{V}	Sb^{III}	Sb^{V}	Sn^{II}	Sn^{IV}
KJ	+ HCl kollane sade AsJ_3	J_2	$+H_2SO_4$ punane sade SbJ_3	J_2	$+H_2SO_4$ kollane sade SnJ_2	J_2
$AgNO_3$	Kollane sade Ag_3AsO_3	Pruun sade Ag_3AsO_4 lahustub NH_4OH ' HNO_3	Ag_3SbO_3	Ag_3SbO_4	—	—
$MgCl_2$ (NH_4Cl+NH_4OH)	AsO_3^{3-}	Valge sade NH_4MgAsO_4	$Sb(OH)_3$	$SbO(OH)_3\downarrow$	$Sn(OH)_2\downarrow$	$Sn(OH)_4\downarrow$
$(NH_4)_2MoO_4+HNO_3$	AsO_4^{3-}	Kollane sade $(NH_4)_3/As(Mo_3O_{10})_4/$	$HSbO_3\downarrow$	$H_3SbO_4\downarrow$	$H_2SnO_3\downarrow$	$H_2SnO_3\downarrow$
Na_2HPO_4	—	-	—	—	$Sn_3(PO_4)_2$	$Sn_3(PO_4)_4$
$K_4/Fe(CN)_6/$	—	—	—	—	Valge sade $Sn_2/Fe(CN)_6/$	$Sn/Fe(CN)_6/$
$K_3/Fe(CN)_6/$	—	—	—	—	Valge sade $Sn_3/Fe(CN)_6/_2$	$Sn_3/Fe(CN)_6/_4$

Tabel 9.

IV rühma katioonide sulfiidide lahustuvused.

Sulfiid / Reaktiiv	HgS	Bi_2S_3	CuS	SnS	SnS_2	Sb_2S_3	Sb_2S_5	As_2S_3	As_2S_5
$NaOH$ KOH	+[x] Na_2HgS_2	-[x]	-	-	+ Na_2SnS_3 $Na_2(SnO_2S)$	+ Na_3SbO_3 Na_3SbS_3	+ Na_3SbS_4 $Na_3(SbO_3S)$	+ Na_3AsS_3 Na_3AsO_3	+ Na_3AsS_4 $Na_3(AsO_3S)$
Na_2S K_2S	+ Na_2HgS_2	-	-	-	+ Na_2SnS_3	+ Na_3SbS_3	+ Na_3SbS_4	+ Na_3AsS_3	+ Na_3AsS_4
$(NH_4)_2S$	-	-	-	-	+ $(NH_4)_2SnS_3$	+ $(NH_4)_3SbS_3$	+ $(NH_4)_3SbS_4$	+ $(NH_4)_3AsS_3$	+ $(NH_4)_3AsS_4$
$(NH_4)_2S_2$	+ $(NH_4)_2HgS_2$	-	(+) $(NH_4)_2CuS_2$	+ $(NH_4)_2SnS_3$	+ $(NH_4)_2SnS_3$	+ $(NH_4)_3SbS_4$	+ $(NH_4)_3SbS_4$	+ $(NH_4)_3AsS_4$	+ $(NH_4)_3AsS_4$
$(NH_4)_2CO_3$	-	-	-	-	-	-	-	+ $(NH_4)_3AsS_3$ $(NH_4)_3AsO_3$	+ $(NH_4)_3AsS_4$ $(NH_4)_3AsO_3S$
NH_4OH H_2O_2	-	-	-	-	-	-	-	+ H_3AsO_4	+ H_3AsO_4
Konts. HCl	-	-	-	+ $H_2(SnCl_4)$	+ $H_2(SnCl_6)$	+ $H_3(SbCl_6)$	+ $H_3(SbCl_6)$	-	-
Konts. HNO_3	+ $/2HgS.$ $Hg(NO_3)_2/\downarrow$ valge s.	+ $Bi(NO_3)_3$	+ $Cu(NO_3)_2$	+ $H_2SnO_3\downarrow$ valge s.	+ $H_2SnO_3\downarrow$ valge s.	+ $HSbO_3\downarrow$ valge s.	+ $H_2SbO_4\downarrow$ valge s.	+ H_3AsO_4	+ H_3AsO_4

x) - tähistab sulfiidi lahustamatust, + tähistab sulfiidi lahustuvust. Samaaegselt on esitatud tekkinud ühendi valem.

§ 68. IV rühma katioonide analüüsi skeem (III).

1. <u>IV rühma katioonide väljasadestamine H_2S-ga</u>. Pääle V rühma katioonide väljasadestamist saadud tsentrifugaat I (vt. skeem IV) neutraliseeritakse 6 N NH_4OH-ga nõrga happelise reaktsioonini (kontroll lakmuspaberiga). Lisatakse võrdne ruumala 0,6 N HCl, et saavutada 0,3 N HCl-lahus (pH=0,5). Lisatakse mõni tilk NH_4J-lahust, et lahuses esinevat viievalentset arseeni taandada kolmevalentseks. Lahust soojendatakse veevannil ja küllastatakse 2-3 minuti jooksul H_2S-ga (tõmbekapp!), lahus lahjendatakse veega, jahutatakse ja juhitakse teistkordselt lahusesse H_2S. (Pöörata tähelepanu sademe värvusele!). Sulfiidide sadestamise täielikkust kontrollitakse H_2S küllastatud veega. Mittetäieliku sadenemise korral lahjendatakse lahust 1 ml veega ja juhitakse uuesti lahusesse H_2S. Tsentrifugeeritakse. Sadet pestakse kaks korda 10 tilga NH_4Cl sisaldava veega.

Sade I: CuS, HgS, Bi_2S_3, (PbS), SnS, SnS_2, Sb_2S_3, Sb_2S_5, As_2S_3.

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

2. <u>Vase alarühma katioonide eraldamine arseeni alarühma katioonidest</u>. Pestud sadet töödeldakse 0,5--1 ml $(NH_4)_2S_2$-lahusega. Segatakse hoolikalt klaaspulgaga, soojendatakse nõrgalt (40° C juures) veevannil 4-5 min. Lahuse sooj. kõrgemal temperatuuril soodustaks HgS ja CuS lahustuvust $(NH_4)_2S_2$-s. Sadet käsitletakse soojendamisel teistkordselt 0,5 ml $(NH_4)_2S_2$-ga. Tsentrifugeeritakse. Mõlemad tsentrifugaadid ühendatakse.

3. <u>Tsentrifugaadi ettevalmistamine III, II ja I rühma katioonide analüüsiks</u>. Tsentrifugaadist eemaldatakse kohe H_2S liig, kuna vastasel korral lahuses esinevad S^{2-}-ioonid oksüdeeruvad õhuhapniku toimel SO_4^{2-}-ioonideks, mis sadestaksid välja I tsentrifugaadist II rühma katioonid sulfaatidena. H_2S eemaldamiseks kuu-

Cu ja As alarühma katioonide täieliku eraldumise kontrollimiseks käsitletakse sadet kolmas kord $(NH_4)_2S_2$-ga. Tsentrifugeeritakse. Saadud tsentrifugaadi hapustamisel tohib eralduda vaid kahvatu kollase värvusega väävli sade. Sel juhul on As alarühma katioonid vase alarühmast täielikult eraldatud.

mutatakse veevannil seni, kuni $Pb(CH_3COO)_2$-ga niisutatud paber tsentrifuugklaasi kohal enam ei tumene (PbS). Eraldunud väävel tsentrifugeeritakse. Tsentrifugaat analüüsitakse II skeemi järgi alates punktist 2.

Sade II: HgS, (PbS), Bi_2S_3, CuS

Tsentrifugaat II: AsS_4^{3-}, SbS_4^{3-}, SnS_3^{2-}.

4. Elavhõbeda eraldamine. Sade II viiakse tiiglisse, käsitletakse 2-3 ml 3 N HNO_3-ga. Kuumutatakse veevannil 1-2 min.

Analüüsitakse skeem V järgi alates p. 7.

Sade III: HgS (must) + S

Tsentrifugaat III: Pb^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, HNO_3 liig.

5. Elavhõbeda tõestamine.
a) Sade lahustatakse konts. HCl:HNO_3 segus (3:1). Lahus aurutatakse portselantiiglis peaaegu kuivaks (tõmbekapp). Lisatakse 2-3 tilka vett. Lahusele lisatakse 2-3 tilka värskelt valmista-

6. Plii eraldamine. Tsentrifugaat viiakse portselantiiglisse. Lisatakse 2-3 tilka konts. H_2SO_4 ja kuumutatakse tõmbekapis asbestvõrgul HNO_3 liia eemaldamiseks. Kuumutamist teostatakse valgete aurude ilmumiseni (SO_3). Tiigel jahutatakse. Lisatakse vajaduse korral 3-5 tilka lahj. H_2SO_4. Tsentrifugeeritakse.

tud $SnCl_2$-lahust. Sadeneb valge, hallikas või must sade. Vt. Hg^{2+} erireakts.
b) Sade III viiakse ports.-tiiglisse ja lahustamiseks lisatakse 2 tilka konts. HCl ja mõni kristalline KJ. Soojendatakse, H_2S lennutatakse ja väävli sade tsentrifugeeritakse. Lisatakse NH_4OH ja NaOH. Sadeneb pun.pruun sade.

$/O\langle^{Hg}_{Hg}\rangle NH_2/J\downarrow$ vt. § 60 p. 2.

Sade IV: $PbSO_4$ Tsentrifugaat IV: Cu^{2+}, Bi^{3+} ja H_2SO_4 liig

7. Plii tõestamine. $PbSO_4$ sade lahustatakse 30%-lises CH_3COONH_4-s ja Pb^{2+}-iooni tõestatakse
a) K_2CrO_4-ga. Sadeneb kollane $PbCrO_4$. Vt. § 73 p. 4.
b) või KJ-ga, sadeneb PbJ_2 kollane sade. Vt. § 73 p. 3.

8. Vismuti eraldamine. Lahusele lisatakse tilgaviisi k. NH_4OH leelise reaktsiooni (kontroll lakmuspaberiga) ja veel 3-5 tilka NH_4OH liias. Tsentrifugeeritakse.

Sade V: $BiO(SO_4)$ või $Bi(OH)_3$. Tsentrif. V: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

9. Vismuti tõestamine. Sadet pestakse 2 korda kuuma veega. Lisatakse sademele värskelt valmistatud $Na/Sn(OH)_3$/-lahust, segatakse klaaspulgaga. Metal. Bi eraldamise tõttu sade tumeneb. Vt. § 62 p. 3.

10. Vase tõestamine.
a) $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ tekke tõttu värvub lahus siniseks.
b) 3-5 tilka lahust hapustatakse 2 N CH_3COOH või 6 N HCl-ga ja lisatakse 2-3 tilka $K_4(Fe(CN)_6)$. Lahuse värvumine punakaspruuniks või sama värvusega sademe tekkimine viitab vase olemasolule. Vt. § 61 p. 2.

XIII p e a t ü k k .

KATIOONIDE VIIES RÜHM.

Hõbe - Ag^{+}. Plii - Pb^{2+}. Elavhõbe - Hg_2^{2+}.

§69. Rühma iseloomustus.

V rühma katioonide kloriidid, sulfiidid, karbonaadid, hüdroksiidid ja fosfaadid on vees lahustumatud. $PbCl_2$ lahustub kuumas vees ja vähesel määral külmas vees. Seetõttu ei sadene plii-ioonid täielikult V rühma katioonidega. Lahusesse jäänud plii sadeneb koos IV rühma katioonidega H_2S toimel PbS-na.

V rühma katioonid moodustavad järgmisi lahustuvaid kompleksühendeid:

$H_2/AgCl_3/$ triklorohõbehape,

$H/PbCl_3/$ trikloroplii(II)hape,

$K/Ag(CN)_2/$ kaaliumditsüanoargentaat,

$K_2/Hg(CN)_4/$ kaaliumtetratsüanomerkuraat(II),

$/Ag(NH_3)_2Cl/$ diammiinhõbekloriid.

V rühma kloriidide eraldamine üksteisest põhineb $PbCl_2$ lahustuvusele kuumas vees ja AgCl lahustuvusele NH_4OH-s $/Ag(NH_3)_2/Cl$ kompleksühendi tekke tõttu.

Tähtsamad V rühma katioonide tõestusreaktsioonid on esitatud tabelis 10.

§ 70. V rühma katioonide tähtsus meditsiinis.

H õ b e . Mitmesugustes organismides on avastatud hõbeda ühendeid. Neid esineb inimese organismis väga väikestes kogustes ajus, veres, maksas, luudes, sapi- ja põiekivides. Suuremates kogustes leidub hõbeda ühendeid silma vikerkesta pigmendis ja sisesekretoorsetes näärmetes, näiteks hüpofüüsis. Hõbeda füsioloogilist toimet organismile pole veel lõplikult selgitatud. Esineb viiteid, et hõbedasoolad mõjuvad maksa tegevusele ja hingamisprotsessidele pärsivalt.

Kolloidhõbedat rakendatakse sanitaartehnikas ja meditsiinis. Temaga immutatud sidemeid ja vatti kasutatakse edukalt nahahaiguste ja raskesti paranevate haavandite ravil. Hõbeioonid on tugeva bakteritsiidse toimega. Hõbenitraati (Argentum nitricum, $AgNO_3$), mida nimetatakse ka "põrgukiviks," kasutatakse meditsiinis lahusena ja tahkena (sulam, mis koosneb ühest osast $AgNO_3$ ja kahest osast KNO_3) kauteriseerimisel. Sel juhul värvub nahk mustaks metallilise hõbeda või hõbesulfiidi tekkimise tõttu. Väga väikesed hõbeda kontsentratsioonid steriliseerivad vett.

P l i i . Organismi erinevates organites ja kudedes esinevad plii ühendid kogustes, mis pole keskmiselt suuremad kui 0,1 mg ühe kg kohta. Plii bioloogilist osa organismis pole selgitatud. Ta satub organismi loomsete ja taimsete toiduainetega ning samuti joogiveega.

Metalliline plii ja tema soolad on väga mürgised. Lubatud pliisisaldus õhus on 1.10^{-5} mg/l. Pliimürgistuse puhul on häiritud hemoglobiini ainevahetus, kahjustub tsentraalne närvisüsteem. Täheldatakse seedetrakti haigestumisi. Vastumürgina pliimürgistuste puhul kasutatakse askorbiinhapet ja munavalget. Kiiritamine ultraviolettkiirtega soodustab plii eristumist organismist.

Ravimina kasutatakse pliiatsetaati (pliisuhkur, $Pb(CH_3COO_2).3H_2O$), mis on valge kristalliline pulber, välise adstringeeriva vahendina limaskesta ja nahapõletikkude puhul.

E l a v h õ b e . Inimkonnale on elavhõbe ja tema soolad tuntud juba iidsest ajast. Nimelt on andmeid, et Hiinas

kasutati leepra ravil elavhõbedapreparaati 3000 a. e. m. a. Väga väikesed elavhõbeda kogused esinevad erinevate organite koostises inimese ja loomade kudedes.

Metalliline elavhõbe, tema aurud ja soolad on väga mürgised. Lubatav elavhõbeda aurude piirkontsentratsioon õhus on 1.10^{-5} mg/l. Kroonilise mürgistuse puhul kahjustab elavhõbe närvisüsteemi, limaskesti, muudab verepilti jne. Kahevalentse elavhõbeda ioonide sisseviimine organismi destrueerib neerurakke, pidurdab organismi elutegevuse produktide eristumist, moodustab mittelahustavaid ühendeid albumiinidega, mis võivad põhjustada surma.

Elavhõbeda bioloogilist osa organismile pole selgitatud. Kollast elavhõbeoksüüdi HgO kasutatakse salvide valmistamisel. $HgCl_2$ (Hydrargyrum bichloratum), sublimaat, on antiseptiliste omadustega. Ta on väga mürgine. Kasutatakse desinfektsioonivahendina lahjendatult 1:1000. Elavhõbejodiid HgJ_2 (Hydrargyrum jodatum) on salvi koostisosaks, mida kasutatakse nahahaiguste ravil. Vees vähelahustuvat merkurokloriidi (Hydrargyrum chloratum, Hg_2Cl_2), mida nimetatakse kalomeliks, kasutatakse maohaiguste ravil. Kalomel laguneb pikemaajalisel seismisel valguse käes, samuti ka leelismetallide karbonaatide toimel metalliliseks elavhõbedaks ja sublimaadiks $Hg_2Cl_2 \rightarrow HgCl_2 + Hg$. Seetõttu säilitatakse kalomeli klaaskorgiga varustatud tumedas säilitusanumas.

§ 71. Rühmareaktiivi toime.

V rühma katioonide eraldamine teistest rühmadest põhineb sellele, et AgCl, $PbCl_2$ ja Hg_2Cl_2 on praktiliselt vees lahustumatud. Seega V rühma katioonide rühmareaktiiviks on lahj. HCl (6nHCl). HCl-ga sadestamisel tuleb vältida reaktiivi suurt liiga (näiteks sadestamine konts. HCl-ga). Vastasel korral AgCl ja $PbCl_2$ sademed lahustuvad kloriidkomplekside tekke tõttu ja hõbe ja plii sadenevad edasisel analüüsil koos IV rühma katioonidega. Sel juhul jääb hõbe avastamata, kuna tema tõestamist pole ette nähtud esitatud IV rühma analüüsi skeemis.

Kloriidide lahustuvused konts. soolhappes on esitatud järgmiste reaktsioonivõrranditega:

$$AgCl + 2HCl \longrightarrow H_2/AgCl_3/$$

$$PbCl_2 + HCl \longrightarrow H/PbCl_3/.$$

V rühma katioonide tõestusreaktsioonid.

§ 72. Hõbeioonide tõestusreaktsioonid.

1. HCl, NaCl või KCl moodustab hõbeioonidega valge sademe AgCl.

$$AgNO_3 + HCl \longrightarrow AgCl\downarrow + HNO_3.$$

Valguse toimel tumeneb AgCl sade metallilise hõbeda eraldamise tõttu. AgCl ei lahustu lahjendatud hapetes, märgatavalt lahustub konts. HCl-is ja lahustuvates kloriididest, kusjuures tekivad vastavad kloriidkompleksid.

$$AgCl + 2HCl \longrightarrow H_2/AgCl_3/ \text{ triklorohõbehape.}$$

$$AgCl + 2NaCl \longrightarrow Na_2/AgCl_3/ \text{ naatriumtrikloroargentaat.}$$

Samuti lahustub AgCl NH_4OH-s, moodustades diammiinhõbekloriidi $/Ag(NH_3)_2/Cl$.

$$AgCl + 2NH_4OH \longrightarrow /Ag(NH_3)_2/Cl + 2H_2O.$$

Lisades diammiinhõbekloriidile HNO_3, sadeneb uuesti AgCl

$$/Ag(NH_3)_2/Cl + 2HNO_3 \longrightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3.$$

AgCl väljasadenemine põhineb sellele, et $/Ag(NH_3)_2/^+$ dissotsieerub vähesel määral, ja HNO_3 lisamisega liidab NH_3 H^+ ja tekib NH_4^+

$$/Ag(NH_3)_2/^+ \rightleftarrows 2NH_3 + Ag^+$$

$$2HNO_3 \rightleftarrows 2H^+ + 2NO_3^-.$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$2NH_4^+$$

<u>Reaktsiooni teostamine</u>. 2-3 tilgale hõbeioone sisaldavale lahusele lisatakse 2-3 tilka 2 N HCl. Sadeneb valge sade - hõbekloriid AgCl.

2. Kaaliumkromaat moodustab Ag-ga telliskivipunase sademega Ag_2CrO_4

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow AgCrO_4\downarrow + 2KNO_3.$$

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse võrdne kogus K_2CrO_4-lahust.

Ag_2CrO_4 lahustub HNO_3-s, NH_4OH-s, Ag_2CrO_4 ei lahustu CH_3COOH-s.

3. Hõbeioonid moodustavad järgmiste reaktiividega sademeid. KBr-ga tekib AgBr↓ helekollane sade, KJ-ga tekib AgJ↓ kollane sade. Mõlemad ühendid ei lahustu lahj. NH_4OH-s. Hõbeda ühendite omadused on esitatud tabelis 10.

§ 73. Plii-ioonide tõestusreaktsioonid.

1. HCl ja lahustuvad kloriidid moodustavad pliiga valge sademe $PbCl_2$.

$$Pb(NO)_3 + 2HCl \rightarrow PbCl_2\downarrow + 2HNO_3.$$

$PbCl_2$ lahustub vähesel määral külmas vees, paremini kuumas vees. 20° C juures lahustub 0,99 g $PbCl_2$ 100 grammis vees. 100° C juures lahustub 3,34 g $PbCl_2$. Lahuse jahutamisel sadeneb uuesti $PbCl_2$ nõeljate kristallidena. Kuna $PbCl_2$ osaliselt vees lahustub, siis ei sadesta soolhape plii-ioone täielikult ja lahusesse jäänud Pb-ioonid sadenevad H_2S toimel IV rühma Cu alarühmas PbS-na (musta värvusega sade).

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale pliisoola lahusele lisatakse mõni tilk 2 N HCl. Sadeneb plii(II)kloriid, $PbCl_2$ valge sademena.

2. NaOH, KOH, NH_4OH sadestavad lahusest plii valge sademena $Pb(OH)_2$

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3.$$

$Pb(OH)_2$ on amfoteersete omadustega, seega lahustub nii hapetes kui ka alustes.

$$Pb(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow (Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$
$$Pb(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2/Pb(OH)_4/$$
naatriumtetrahüdroksoplumbaat(II)

NH_4OH liias ei lahustu $Pb(OH)_2$.

Reaktsiooni teostamine. Võetakse katseklaasi 2 - 3 tilka Pb-ioone sisaldavat lahust ja lisatakse 2 N NaOH. Sadeneb valge sade $Pb(OH)_2$, mis lahustub reaktiivi liias.

3. K a a l i u m j o d i i d sadestab plii-ioonid PbJ_2-na (kollane sade)

$$Pb(NO)_3 + 2KJ \rightarrow PbJ_2\downarrow + 2KNO_3.$$

PbJ_2 lahustub KJ liias, moodustades kompleksühendi - kaaliumtetrajodoplumbaat(II) $K_2/PbJ_4/$, samuti lahustub PbJ_2 kuumas vees. Lahuse jahutamisel sadeneb uuesti PbJ_2 kuldkollaste kristallidena.

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 - 2 tilka KJ-lahust. Sadeneb PbJ_2. Katseklaasi sisu soojendatakse. Kui sade ei lahustu täielikult, siis tsentrifugeeritakse. Selge vedelik viiakse teise katseklaasi, mille jahutamisel sadeneb uuesti PbJ_2.

4. Plii-ioonid moodustavad sademeid tabelis 10 toodud reaktiividega.

§ 74. Elavhõbe(I)ioonide tõestusreaktsioonid.

Lahustes esineb elavhõbe ühevalentse (Hg_2^{2+}) ja kahevalentse (Hg^{2+}) ioonidena.

Ühevalentse elavhõbeda tõestusreaktsioonid.

1. HCl ja lahustuvad kloriidid moodustavad Hg_2^{2+}-ga valge sademe kalomel Hg_2Cl_2

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

Sade on lahustumatu reaktiivi liias ja lahjendatud hapetes. Hg_2Cl_2 lahustub konts. HNO_3 ja 3HCl:HNO_3 hapete segus külmalt. Hg_2Cl_2 sade tumeneb NH_4OH toimel metallilise Hg eraldamise tõttu $Hg_2Cl_2 + 2NH_4OH \rightarrow (NH_2)HgCl\downarrow + Hg\downarrow + 2H_2O$.

valge must

$(NH_2)HgCl$ võib vaadelda kui NH_4Cl, milles kaks vesiniku aatomit on asendatud kahevalentse elavhõbedaga või $HgCl_2$-na, kus

üks kloori aatom on asendatud aminorühmaga. $(NH_2)HgCl$ lahustub konts. HNO_3 kuumutamisel.

$$3(NH_2)HgCl + 3Hg + 14HNO_3 \longrightarrow 6Hg(NO_3)_2 + 2NO + 3NH_4Cl + 4H_2O.$$

Reaktsiooni teostamine. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse mõni tilk 2 N HCl, tsentrifugeeritakse. Sade töödeldakse konts. NH_4OH-ga; Hg_2^{2+} esinemisel sade tumeneb; antud reaktsiooni kasutatakse Hg_2^{2+} tõestamisel ja eraldamisel hõbeioonidest.

2. Metalliline vask taandab ühevalentse- ja kahevalentse elavhõbeda metalliliseks elavhõbedaks.

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

Reaktsiooni teostamine. Puhastatud vaseplaadile viiakse mõni tilk Hg_2^{2+} või Hg^{2+} sisaldavaid ioone, mõne aja möödumise järele reaktsioonil tekkinud $Cu(NO_3)_2$ eemaldatakse veega. Plaadi pinda hõõrutakse filterpaberiga. Metallilise Hg-na eraldunud hall laik plaadil omandab hõbedase läike.

3. Tina(II)kloriid taandab Hg_2^{2+} metalliliseks Hg-ks.

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

Reaktsiooni teostamine. Filterpaberi ribale viiakse uuritava lahuse tilk ja üks tilk $SnCl_2$-lahust. Hg eraldumise tõttu tekib paberil tume laik.

4. Elavhõbeioonid moodustavad sademeid tabelis 10 esitatud reaktiividega. Kahevalentse elavhõbeda tõestusreaktsioone vt. § 60.

Tabel 10.

V rühma katioonide tõestusreaktsioone.

Reaktiiv	Ag^+	Pb^{2+}	Hg_2^{2+}	Hg^{2+}
H_2S, $(NH_4)_2S$, pH < 7 $Na_2S_2O_3$	M u s t s a d e Ag_2S	PbS	HgS+Hg	HgS
	Lahustub HNO_3-es		Lahustub 3HCl:HNO_3-es	
HCl	V a l g e s a d e AgCl, lahustub: NH_4OH, $Na_2S_2O_3$.	$PbCl_2$, lahustub: kuumas vees	Hg_2Cl_2, lahustub: HNO_3-es	-
H_2SO_4	V a l g e s a d e Ag_2SO_4 lahustub: kuumas vees	$PbSO_4$ lahustub: NaOH, $NH_4C_2H_3O_2$	Hg_2SO_4	-
NaOH, KOH	Pruun.-must sade Ag_2O, lahustub: NH_4OH-s	Valge sade $Pb(OH)_2$, lahust.: NaOH-s	Must sade Hg_2O	Kollane sade HgO
	Lahustuvad mineraal- ja äädikhappes			
NH_4OH	Ag_2O	$Pb(OH)_2$	$NH_2HgCl+Hg\downarrow$ must sade	NH_2HgCl valge sade

Na_2CO_3 K_2CO_3	Kollane sade Ag_2CO_3 lahust.: NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$	Valge sade $Pb_2(OH)_2CO_3$	Kollane sade – Hg_2CO_3, laguneb $(HgO+Hg+CO_2)$	P.-pruun sade $Hg_2(OH)_2CO_3$
KJ	Kollane sade AgJ lahustub $Na_2S_2O_3$-s	 PbJ_2 lahustub kuumas vees	Roh.-kol.sade Hg_2J_2	Punane sade HgJ_2
	L a h u s t u v a d K J l i i a s			
$K_4Fe(CN)_6$/	Valge sade $Ag_4/Fe(CN)_6$/	Valge sade $Pb_2/Fe(CN)_6$/	Kol.-valge sade $Hg_4/Fe(CN)_6$/	Kol.-valge sade $Hg_2/Fe(CN)_6$/
$K_3/Fe(CN)_6$/	Oranž sade $Ag_3/Fe(CN)_6$/	 $Pb_3/Fe(CN)_6/_2$	Kol.-roh. sade $Hg_3/Fe(CN)_6$/	P.-pruun sade $Hg_3/Fe(CN)_6/_2$
K_2CrO_4	Tellisk.-p.sade Ag_2CrO_4	Kollane sade $PbCrO_4$	Punane sade Hg_2CrO_4	Kollane sade $HgCrO_4$
	L a h u s t u v a d			HNO_3 - s
$SnCl_2$ $Na/Sn(OH)_3$/	– Ag↓ must sade	– –	Hg↓ must sade –	Hg_2Cl_2↓ valge s –

§ 75. V rühma katioonide analüüsi skeem (IV).

1. Viienda rühma katioonide sadestamine. 1 ml uuritavale lahusele lisatakse tilgaviisi 6 N HCl. Lahust segatakse hoolikalt klaaspulgaga. Tsentrifugeeritakse. Peale tsentrifugeerimist kontrollitakse katioonide täielikku väljasadenemist sel teel, et lisatakse selgele lahusele uuesti mõni tilk 6 N HCl. Lahuse hägustumise korral lisatakse 6 N HCl seni, kuni V rühma katioonid on täielikult välja sadenenud. BiOCl ja SbOCl sadenemisel koos V rühma katioonidega lahustatakse oksiidkloriidid lahuse kuumutamisega ja 6 N HCl lisamisega liias.

Sade 1. AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ (valge)	Tsentrifugaat 1.
2. Plii eraldamine. Sadet pestakse 4–5 tilga 1 N HCl-ga. Pesuvesi ühendatakse 1. tsentrifugaadiga. Sadet töödeldakse 5–10 tilga veega. Suspensiooni kuumutatakse veevannil. Tsentrifugeeritakse. Kuum lahus eraldatakse sademest.	IV, III, II ja I rühma katioonid (Pb^{2+}) ja HCl liig

Sade 2. AgCl, Hg_2Cl_2	Tsentrifugaat 2. Pb^{2+}
4. Hõbeda eraldamine. Sadet töödeldakse 3 – 4 tilga konts. NH_4OH-ga. Segatakse.	3. Pb^{2+}-iooni tõestamine. Pb^{2+} erireaktsioonid vt. § 73 p. 3.

Tsentrifugeeritakse. AgCl lahustub /$Ag(NH_3)_2$/Cl moodustumise tõttu.

Pb^{2+} esinemisel korratakse sademe töötlemist kuuma veega seni, kuni tsentrifugaadis Pb^{2+}-iooni avastamine osutub negatiivseks KJ-ga.

Sade 3. NH_2HgCl + Hg (must)

Tsentrifugaat 3.

---

5. Hg_2^{2+}-iooni tõestamine. Sadet pestakse veega, lahustatakse 4 - 5 tilgas konts. HCl:HNO_3 hapete segus (3:1). Lahust kuumutatakse keeval veevannil mõni minut. Vajaduse korral lahjendatakse võrdse ruumala veega ja tõestatakse Hg^{2+} a) $SnCl_2$-ga sadeneb Hg_2Cl_2, vt. § 60 p. 1.

$(Ag(NH_3)_2)Cl$

6. Ag^+-iooni tõestamine.
   a) Lisatakse tilgaviisi konts. HNO_3 happelise reaktsioonini. Sadeneb AgCl. Vt. § 72 p. 1.
   b) Lisatakse KJ lahust. Sadeneb kahvatukollane AgJ, vt. § 72 p. 3.

§76. I - V rühma katioonide analüüs.

1. Eelkatsed: Uuritava lahuse eri osadest tõestatakse
a) ammooniumioonid NaOH-ga (vt. § 37 p. 1),
b) Fe^{2+} ja Fe^{3+} tõestatakse vastavalt $K_3/Fe(CN)_6/$-ga ja $K_4/Fe(CN)_6/$-ga. Raud(II)- ja raud(III)ioonide puudumisel ei teki reaktiivide toimel tüüpilisi sinise värvusega sademeid - Fe^{2+} moodustab $Fe_3/Fe(CN)_6/_2$, Fe^{3+}-ga tekib $Fe_4/Fe(CN)_6/_3$ V, IV ja III rühma katioonide esinemisel võivad samuti nimetatud reaktiivide toimel moodustuda mitmesuguse värvusega sademed (vt. tabelid 4, 7, 8, 10). Sademete värvuste jälgimine aitab teatud määral nimetatud rühmadesse kuuluvate ioonide tõestamist;
c) leekreaktsioon: 1 - 2 ml uuritavat lahust aurustatakse portselantiiglis kuivaks. Tahke jäägiga teostatakse leekreaktsioon.

2. V rühma katioonide eraldamine ja tõestamine. Kontrollitakse V rühma katioonide esinemist lahuses. Selleks võetakse katseklaasi 2 - 3 tilka uuritavat lahust, lisatakse mõni tilk 6 N HCl. Sademe tekkimine viitab V rühma katioonide esinemisele. Järgneb V rühma katioonide eraldamine uuritavast lahusest. Selleks võetakse 1 - 2 ml alglahust, sadestatakse V rühma katioonid 6 N HCl-ga. Kontrollitakse sadenemise täielikkust. Tsentrifugeeritakse. Sademes esinevad AgCl, $PbCl_2$ ja Hg_2Cl_2 analüüsitakse IV skeemi alusel alates p. 1. Tsentrifugaadis on IV, III, II ja I rühma katioonid ja HCl liig. Tsentrifugaati analüüsitakse III skeemi alusel alates p.1.

Juhul, kui kontrollkatse V rühma katioonidele osutus negatiivseks, alustatakse IV rühma katioonide analüüsiga.

3. IV rühma katioonide eraldamine ja tõestamine.

Peale V rühma katioonide eraldamist saadud tsentrifugaadist või alglahusest (juhul, kui V rühma katioonid puuduvad) sadestatakse IV rühma katioonid H_2S toimel sulfiididena.(III skeem alates p. 1). (Eelnevalt peab olema tõestatud kontrollkatsega IV rühma katioonide esinemine.) Sulfiidide sadestumisel on oluliseks tingimuseks keskkonna reaktsioon. Optimaalne

sulfiidide sadestamine toimub pH 0,5 juures. Selleks neutraliseeritakse happeline tsentrifugaat või alglahus NH_4OH-ga ja 0,6 N HCl-ga reguleeritakse lahuse pH 0,5. Lisatakse NH_4J viievalentsete arseeni ühendite taandamiseks kolmevalentseks, mille tulemusel As_2S_3 sadenemine kiireneb. H_2S-ga sadestatakse katioonid algul kuumast ja hiljem jahutatud ja veega lahjendatud lahusest. Jälgida sadenemise täielikkust ja sademe värvust. Tsentrifugeeritakse. Sademes esinevad CuS, HgS, (PbS), Bi_2S_3, Sb_2S_3, (Sb_2S_5), SnS, SnS_2, As_2S_3. Tsentrifugaadis esinevad III, II ja I rühma katioonid ja H_2S liig. Viimane tuleb lahusest kohe eemaldada, vastasel juhul S^{2-} oksüdeerub SO_4^{2-}-ks ja sadestuvad tsentrifugaadis II rühma katioonid sulfaatidena.

4. <u>Vase alarühma sulfiidide eraldamine arseeni alarühma sulfiididest</u>. Sulfiidide eraldamine teostatakse III skeemi p. 2 alusel. Sulfiidide sadet töödeldakse soojendamisel kaks korda. $(NH_4)_2S_2$-ga. Tsentrifugeeritakse, tsentrifugaadid ühendatakse. Sademes on vase alarühma sulfiidid, mis analüüsitakse III skeemi alusel. Tsentrifugaadis on arseeni alarühm tiosooladena - analüüsitakse V skeemi alusel alates p. 7.

As alarühma sulfiidide täieliku lahustumise kontrolliks töödeldakse sulfiidide sadet veel kord $(NH_4)_2S_2$-ga. Tsentrifugaat hapustatakse, As alarühma katioonide puudumisel eralduks lahusest vaid kahvatukollane väävli sade.

5. <u>III rühma katioonide eraldamine ja tõestamine</u>. H_2S-st vabastatud III, II ja I rühma katioone sisaldavast tsentrifugaadist kontrollitakse III rühma katioonide olemasolu. Võetakse 1 - 2 tilka tsentrifugaati, leelistatakse NH_4OH-ga, lisatakse NH_4Cl ($Mg(OH)_2$ sadenemise vältimiseks) ja $(NH_4)_2S$. Pöörata tähelepanu sademe värvusele. Sademe tekkimisel analüüsitakse kogu tsentrifugaati III rühma katioonide analüüsi II skeemi alusel alates p. 2. $(NH_4)_2S$ toimel sadenevad III rühma katioonid. Tsentrifugaadis esinevad I ja II rühma katioonid. Kui $(NH_4)_2S$-ga sadet ei moodustu, alustatakse II rühma katioonide analüüsiga.

6. II rühma katioonide eraldamine ja tõestamine. I ja II rühma katioone sisaldavast tsentrifugaadist on soovitav lagundada osaliselt NH_4-soolade liig (NH_4OH,$(NH_4)_2S$) lahuse aurustamisega ja tahke jääki kuumutamisega. NH_4-soolade liia korral ei sadene II rühma katioonid täielikult $(NH_4)_2CO_3$ toimel. Tahket jääki portselantiiglis töödeldakse veega ja sadestatakse II rühma katioonid I skeemi alusel alates p. 2. Tsentrifugaadis on I katioonide rühm.

7. I rühma katioonide tõestamine. Peale II rühma katioonide sadestamist saadud tsentrifugaat võib sisaldada II rühma katioone $CaCO_3$ ja $BaCO_3$ osalise lahustamise tõttu NH_4-soolade liias. II rühma katioonide eemaldamiseks lisatakse tsentrifugaadile mõni tilk $(NH_4)_2C_2O_4$ ja $(NH_4)_2SO_4$. Lahust soojendatakse veevannil ja sademe tekkimise korral tsentrifuugitakse sade. Lahus aurustatakse 0,5 - 1 ml-ni portselantiiglis ja analüüsitakse I rühma katioonid § 39 alusel alates p. 2. Esimesena tõestatakse lahusest Mg^{2+} magnesoon(II)-ga (§ 38 p. 3) või Na_2HPO_4-ga (§ 38 p. 2), kusjuures ei lisata enam NH_4Cl NH_4-soolade küllaldase esinemise tõttu lahuses. Mg^{2+} tõestusreaktsioonile järgneb ammooniumisoolade lagundamine. NH_4^+ vabas lahuses tõestatakse lahuse eri osadest K^+ —→ $Na_3/Co(NO_2)_6/$-ga ja Na^+ —→ $K/Sb(OH)_6/$-ga pääle Mg^{2+} eraldamist KOH-ga.

§ 77. I - V rühma katioonide analüüsi skeem (V).

1. Eelkatsed Fe^{2+}, Fe^{3+}, NH_4^+-ioonidele (vt. II skeem).
2. V rühma katioonide eraldamine HCl-ga (vt. IV skeem).
   1 - 2 ml uuritavale lahusele lisatakse tilgaviisi 6 N HCl. Kontrollitakse sadenemise täielikkust. Tsentrifugeeritakse.

Sadet I: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$	Tsentrifugaat I: IV, III, II ja I rühma katioonid (HCl, Pb^{2+})
3. Sadet analüüsitakse IV skeemi järgi alates p. 2.	4. <u>IV rühma katioonide eraldamine H_2S-ga</u> (vt. III skeem). Tsentrifugaat I neutraliseeritakse 6 N NH_4OH-ga. Lisatakse võrdne ruumala 0,6 N HCl (pH=0,5). Lisatakse mõni tilk NH_4J-lahust. Soojendatakse veevannil, küllastatakse H_2S-ga. Lahus lahjendatakse võrdse ruumala veega, jahutatakse ja juhitakse teistkordselt H_2S-lahusesse. Kontrollitakse sadenemise täielikkust. Sadet pestakse NH_4Cl sisaldava veega.

Sade II: HgS, CuS, Bi_2S_3 (PbS), SnS, SnS_2, Sb_2S_3, Sb_2S_5, As_2S_3, (As_2S_5)	Tsentrifugaat II
5. <u>Vase alarühma katioonide eraldamine arseeni alarühma katioonidest</u> (vt. III skeem p. 2). Sadet II käsitle-	III, II ja I rühma kat. (HCl+H_2S liig). Peale tsentri-

takse soojendamisel kaks korda 0,5-1 ml $(NH_4)_2S_2$-ga. Tsentrifugeeritakse. Tsentrifugaadid ühendatakse.

fugeerimist kuumut. lahust H_2S eemaldamiseks. Kontroll $(CH_3COO)_2Pb$-g niisutatud paberiga (vt. II skeem).

Sade III: HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS.	Tsentrifugaat III: AsS_4^{3-}, SbS_4^{3-}, SnS_3^{2-} $(NH_4)_2S_2$ liig.
6. Analüüsitakse III skeem p. 4 järgi	7. <u>As alarühma sulfiidide sadestamine</u>. Lahusele lisatakse 6 N HCl nõrga happelise reaktsioonini (kontroll lakmuspaberiga). HCl liiga tuleb vältida, SnS_2 ja Sb_2S_5 lahustuvuse tõttu happe liias. Lahust segatakse hoolikalt. Tsentrifugeeritakse. Tsentrifugaati ei analüüsita. Sade pestakse NH_4Cl sisaldava veega. Kui eraldunud sade on valge värvusega, siis esinesid lahuses vaid Sb^V, As^V ja Sn^{IV} jäljed. Sel juhul järgnevat sademe analüüsi ei teostata.

Sade IV: As_2S_5, Sb_2S_5, SnS_2, (S).	Tsentrigugaat IV.
8. <u>Arseeni eraldamine</u>. Sadet IV käsitletakse 6-7 tilga konts. HCl-ga kuumutatakse keeval veevannil. Tsentrifugeeritakse.	Ei analüüsita.

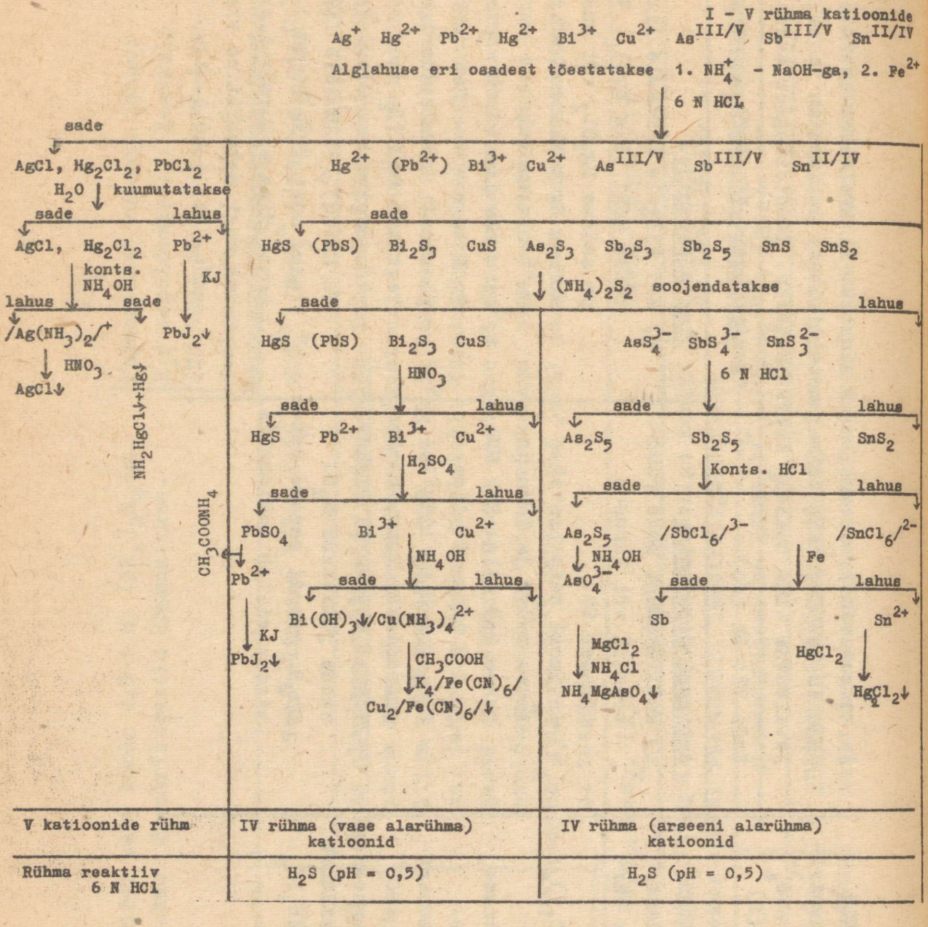
Sade V: As_2S_5, (S)	Tsentrifugaat V: $(SbCl_6)^{3-}$, $(SnCl_4)^{2-}$, (HCl).
9. <u>Arseeni tõestamine</u>. a) As_2S_5 lahustatakse	10. <u>Antimoni eraldamine tinast</u>. Tsentrifugaati keedetakse 2-3 minutit H_2S eraldamiseks. Lisatakse lahusele tükike raudtraati

sooj. konts. HNO_3-s. Väävli sade tsentrifugeeritakse. AsO_4^{3-} tõestatakse $(NH_4)_2MoO_4$-ga. $NaNO_3$ juuresolekul moodustub kollane sade või lahus värvub kollaseks $(NH_4)_3/As(Mo_3O_{10})_4/.aq$. Vt. § 64 p.4.

b) As_2S_5 lahustatakse konts. NH_4OH-s. Väävli sade tsentrifugeeritakse. AsO_4^{3-} tõestatakse magnesiaalmikstuuriga, saadeneb valge sade $MgNH_4PO_4$. Vt. § 64 p. 3.

ja kuumutatakse veevannil 2-3 minutit. Viievalentne antimon ühendis taandub raua toimel metalliliseks antimoniks ja neljavalentne tina taandub kahevalentseks. Tsentrifugeeritakse.

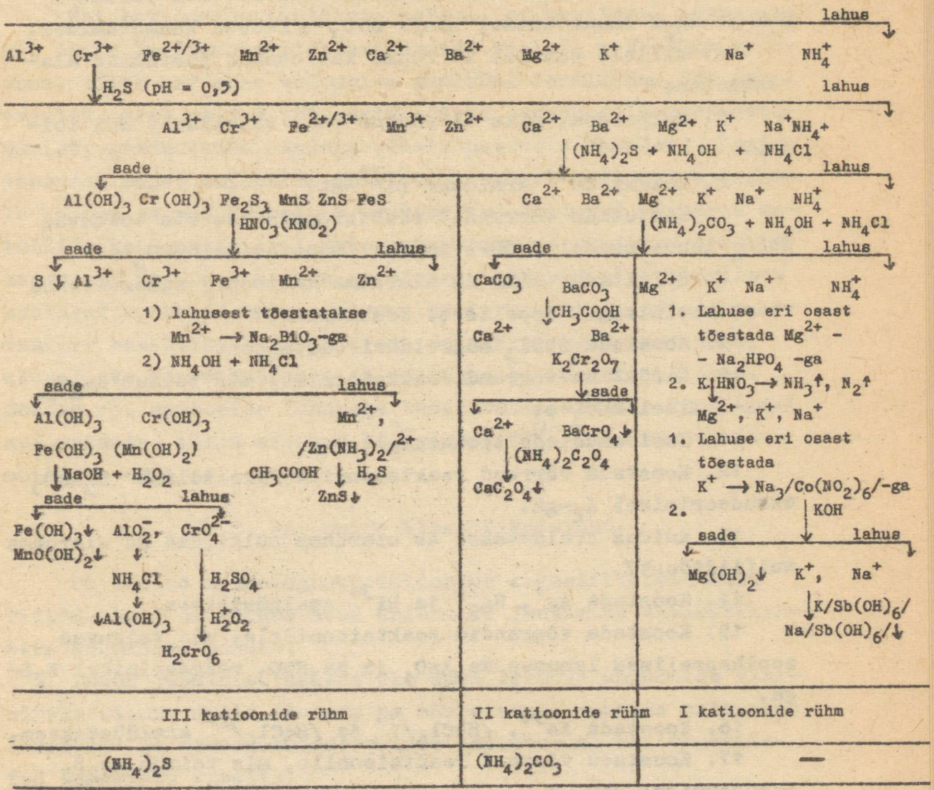
Sade VI: Sb (Fe)	Tsentrifugaat VI: $SnCl_2$, $FeCl_2$.
11. <u>Antimoni tõestamine</u>. a) Hallikasmust sade raudtraadil või lahuses tõestab Sb. b) Antimoni sade pestakse kuuma veega ja lahustatakse 2-3 tilga 2 N HCl ja 2-3 tilga 3%-lise H_2O_2-ga. H_2O_2 liia lagundamiseks kuumutatakse lahust veevannil. Lahusesse juhitakse H_2S. Sb_2S_5 oranži sademe tekkimine viitab antimonile.	12. <u>Tina tõestamine</u>. a) 2-3 tilgale lahusele lisatakse mõni tilk $HgCl_2$. Valge sademe Hg_2Cl_2 või musta sademe Hg tekkimine viitab Sn^{2+} olemasolule. b) Lahusele lisatakse konts. NaOH tugeva leelise reakts. (kontroll lakmuspaberiga). Tekkinud $Fe(OH)_2$ sade tsentrifugeeritakse. Moodustunud $Na/Sn(OH)_3/$-lahusele lisatakse mõni tilk $Bi(NO_3)_3$-lahust. Tina esinemisel eraldub must metalliline vismuti sade. Vt. § 66 p. 4.


I - V rühma katioonide
Ag^+ Hg^{2+} Pb^{2+} Hg^{2+} Bi^{3+} Cu^{2+} $As^{III/V}$ $Sb^{III/V}$ $Sn^{II/IV}$
Alglahuse eri osadest tõestatakse 1. NH_4^+ - NaOH-ga, 2. Fe^{2+}
6 N HCl
sade
$AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$
H_2O kuumutatakse
sade
lahus
$AgCl$, Hg_2Cl_2
konts. NH_4OH
lahus
sade
$/Ag(NH_3)_2/^+$
HNO_3
$AgCl\downarrow$
$NH_2HgCl\downarrow+Hg\downarrow$
Pb^{2+}
KJ
$PbJ_2\downarrow$
CH_3COONH_4
Hg^{2+} (Pb^{2+}) Bi^{3+} Cu^{2+} $As^{III/V}$ $Sb^{III/V}$ $Sn^{II/IV}$
sade
HgS (PbS) Bi_2S_3 CuS As_2S_3 Sb_2S_3 Sb_2S_5 SnS SnS_2
$(NH_4)_2S_2$ soojendatakse
sade
lahus
HgS (PbS) Bi_2S_3 CuS
HNO_3
sade
lahus
HgS Pb^{2+} Bi^{3+} Cu^{2+}
H_2SO_4
sade
lahus
$PbSO_4$
Pb^{2+}
KJ
$PbJ_2\downarrow$
Bi^{3+} Cu^{2+}
NH_4OH
sade
lahus
$Bi(OH)_3\downarrow/Cu(NH_3)_4^{2+}$
CH_3COOH
$K_4/Fe(CN)_6/$
$Cu_2/Fe(CN)_6/\downarrow$
AsS_4^{3-} SbS_4^{3-} SnS_3^{2-}
6 N HCl
sade
lahus
As_2S_5 Sb_2S_5 SnS_2
Konts. HCl
sade
lahus
As_2S_5
NH_4OH
AsO_4^{3-}
$/SbCl_6/^{3-}$
Fe
$/SnCl_6/^{2-}$
sade
lahus
Sb
$MgCl_2$
NH_4Cl
$NH_4MgAsO_4\downarrow$
Sn^{2+}
$HgCl_2$
$Hg_2Cl_2\downarrow$
V katioonide rühm
IV rühma (vase alarühma) katioonid
IV rühma (arseeni alarühma) katioonid
Rühma reaktiiv 6 N HCl
H_2S (pH = 0,5)
H_2S (pH = 0,5)

analüüsiskeem.

Al^{3+} Cr^{3+} $Fe^{2+/3+}$ Mn^{2+} Zn^{2+} Ca^{2+} Ba^{2+} Mg^{2+} K^{+} Na^{+} NH_4^{+}

– $K_3/Fe(CN)_6/$-ga ja Fe^{3+} – $K_4/Fe(CN)_6/$-ga.



III katioonide rühm	II katioonide rühm	I katioonide rühm
$(NH_4)_2S$	$(NH_4)_2CO_3$	—

Kontrollküsimused ja ülesanded.

1. Selgitada, miks Cu alarühma katioonid sadestatakse väävelvesinikuga happelisest keskkonnast? Millist hapet kasutatakse lahuse hapustamisel ja miks?

2. Võrrelda vase-, vismuti-, plii- ja elavhõbedasoolade reaktsioone NaOH-ga ja NH_4OH-ga.

3. Koostada võrrandid reaktsioonidele, mis toimuvad CuS ja Hg_2S lahustumisel lahj. HNO_3-s lahuse kuumutamisel.

4. Millele põhineb IV rühma katioonide jaotamine alarühmadesse?

5. Selgitada, miks ei sadene Pb^{2+} täielikult HCl toimel?

6. Kuidas Cu^{2+} eraldada Bi^{3+}-st?

7. Kirjutada võrrandid reaktsioonidele, mis toimuvad $PbSO_4$ lahustumisel NaOH-s ja PbS lahustumisel HNO_3-s.

8. Selgitada, miks As alarühma katioonid sadestatakse väävelvesinikuga happelisest keskkonnast?

9. Koostada $SbCl_3$ hüdrolüüsireaktsioon.

10. Kirjutada võrrand reaktsioonile, mis toimub As_2S_3 lahustumisel NHO_3-s.

11. Iseloomustada tioühendeid.

12. Koostada võrrand reaktsioonile, mis toimub H_3AsO_3 oksüdeerimisel J_2-ga.

13. Kuidas eraldatakse As alarühma sulfiidid Cu alarühma sulfiididest?

14. Koostada Ag^+, Hg_2^{2+} ja Bi^{3+} analüüsiskeem.

15. Koostada võrrandid reaktsioonidele, mis toimuvad soolhappelises lahuses Na_3AsO_4 ja Na_3SbO_3 reageerimisel H_2S-ga.

16. Koostada As^{5+}, $/SbCl_6/^{3-}$ ja $/SnCl_6/^{2-}$ analüüsiskeem.

17. Koostada võrrand reaktsioonile, mis toimub As_2S_3 lahustumisel HNO_3-s.

18. Miks SnS ei lahustu Na_2S-s, $(NH_4)_2S$-s ja NaOH-s, kuid lahustub $(NH_4)_2S_2$-s?

19. Kuidas on võimalik arseensulfiidi sadet eraldada väävlist?

Anioonide analüüs.

Anioonide avastamiseks kasutatakse enamikel juhtudel samu reaktsioone, mis katioonidegi analüüsil. Näiteks: Ba^{2+} reaktiiviks on SO_4^{2-}, mis moodustab raskesti lahustuva ühendi $BaSO_4$, ja vastupidi: SO_4^{2-} avastamiseks kasutatakse Ba^{2+}.

Enamik anioone on avastatavad nende koosesinemisel uuritava lahuse eri osadest ositireaktsioonidega.

Kui katioonide analüüsil selgus, et uuritavas aines esineb peale leelismetallide katioonide veel II - V rühma katioone, tuleb nad enne anioonide analüüsi eemaldada. See on vajalik, sest paljud katioonid võivad segada anioonide avastamist, moodustades nendega vähelahustuvaid ühendeid. Real juhtudel segab anioonide tõestamist mõnede katioonide lahuste värvus ja redutseerimis-oksüdeerimisomadused. Raskete metallide katioonide eraldamine saavutatakse uuritava aine keetmisel Na_2CO_3-lahusega. Seejuures lähevad aine koostisse kuuluvad anioonid lahusesse vastavate naatriumisooladena, raskete metallide katioonid aga sadenevad karbonaatidena, aluseliste karbonaatidena ja mõningad ka hüdroksiididena. Saadud nn. anioonide lahusega teostatakse analüüs kõigile anioonidele, välja arvatud CO_3^{2-}-ioon. CO_3^{2-}-ioon tõestatakse uuritava aine eri osast.

§ 78. Anioonide klassifikatsioon.

On tuntud mitmesuguseid anioonide klassifikatsioonide viisid, kuid üldtunnustatud anioonide jaotamine analüütilisteks rühmadeks puudub.

Antud juhendis tuuakse üks enam levinud anioonide klassifikatsioon, mille aluseks on määratavate rühmade anioonide baariumi- ja hõbedasoolade erinev lahustuvus, mis on esitatud järgmises tabelis:

Tabel 11.

Analüütilised rühmad ja nendesse kuuluvad anioonid	Rühmareaktiivid	Sademete lahustuvus
I SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, $B_4O_7^{2-}$ või BO_2^-, $C_2O_4^{2-}$	$BaCl_2$ neutraalses või nõrgalt leeliseses keskkonnas	Bariumisoolad on raskesti lahustuvad vees, kuid lahustuvad lahjendatud hapetes, erandiks on $BaSO_4$
II Cl^-, Br^-, J^-, S^{2-}	$AgNO_3$ HNO_3 juuresolekul	Hõbedasoolad on raskesti lahustuvad vees ja lämmastikhappes
III NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-	Puudub	Baariumi- ja hõbedasoolad on hästi lahustuvad vees /erandiks on $AgNO_2$/

Rühmareaktiivideks sellise klassifikatsiooni puhul on $BaCl_2$- ja $AgNO_3$-lahused.

Esimesse rühma kuuluvad järgmised anioonid: SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, $B_4O_7^{2-}$ või BO_2^- ja $C_2O_4^{2-}$, mis annavad neutraalses või nõrgalt leeliselises keskkonnas rühmareaktiiviga $BaCl_2$ vees mittelahustuvaid baariumisoolade sademeid.

Teine rühm koosneb anioonidest: Cl^-, Br^-, J^- ja S^{2-}, mis annavad rühmareaktiiviga $AgNO_3$ hõbedasoolade sademed, mis ei lahustu vees ega hapetes.

Kolmandasse rühma kuuluvad anioonid: NO_3^-, NO_2^- ja CH_3COO^-, mis ei anna sademeid rühmareaktiividega $BaCl_2$ ja $AgNO_3$ (erandiks on anioonid NO_2^-, mis küllalt kontsentreeritud lahustes annavad $AgNO_2$ sademe).

§ 79. Anioonide lahuse valmistamine.

Umbes 0,1 g tahkele ainele või 1 - 2 ml uuritavale lahusele lisatakse 2 - 3 ml (50 - 60 tilka) 2 N Na_2CO_3-lahust ja kuumutatakse keemiseni. Segu segatakse klaaspulgaga ja keedetakse nõrgalt 5 minutit, lisades tilkhaaval vett äraauranud vee mahu ulatuses. Tsentrifugeeritakse.

Saadud lahuse üks osa neutraliseeritakse 2 N HCl-ga I ja III rühma anioonide analüüsiks. Teine osa neutraliseeritakse 2 N HNO_3-ga II rühma anioonide analüüsiks, kolmas osa jäetakse tagavaraks. Neutraliseerimine tuleb teostada väga täpselt, hoidudes happe liiast, kuna muidu võib mõned anioonid kaotada (S^{2-}, NO_2^- jt.). Mõned katioonid ei sadene täielikult Na_2CO_3-ga keetmisel. Näiteks amfoteerseid hüdroksiide moodustavad katioonid võivad osalt minna anioonide lahusesse anioonidena (AlO_2^- jt.). Vask moodustab kompleksühendi ja jääb samuti osalt lahusesse, andes sellele sinaka värvuse. Kui järgnev neutralisatsioon teostatakse täpselt, siis kõik mainitud ühendid lagunevad ja vastavad katioonid lähevad sademesse.

§ 80. Eelkatsed anioonidele.

1. Uuritava lahuse reaktsiooni määramine. Kui lahuse reaktsioon on happeline (proovida lakmusega!), ei saa lahuses esineda CO_3^{2-}. Kui lahusel ei ole ka lõhna, siis puuduvad S^{2-}, SO_3^{2-} ja NO_2^-.

2. Proov I rühma anioonide esinemisele ja SO_4^{2-} tõestamine. 2 - 3 tilka neutraliseeritud anioonide lahust hapustatakse 1 - 2 tilga 6 N HCl-ga ja keedetakse kuni CO_2 täieliku eraldumiseni. Saadud lahusele lisatakse 1 - 2 tilka $BaCl_2$-lahust. Kui tekib sade, esineb SO_4^{2-} ja võivad esineda ka teised I rühma anioonid. Kui sadet ei teki, puudub SO_4^{2-}. Lahusele lisatakse $Ba(OH)_2$ või NH_4OH kuni neutraalse või nõrgalt leelise reaktsioonini. Kui tekib sade, siis esineb lahuses I rühma anioone, välja arvatud SO_4^{2-}. Kui sadet ei teki, siis võivad I rühma anioonidest siiski esineda BO_2^- või $B_4O_7^{2-}$, mil-

le baariumisoolad sadenevad ainult küllalt kontsentreeritud lahustest.

3. Proov II rühma anioonide esinemisele. 2 - 3 tilgale HNO_3-ga neutraliseeritud anioonide lahusele lisatakse 2 - 3 tilka $AgNO_3$-lahust. Sademe tekke korral lisatakse mõni tilk 6 N HNO_3. Sademe lahustumatus selles osutab II rühma anioonide esinemisele.

4. Proov taandajate anioonide esinemisele. Kõik taandajad anioonid valastavad happelises keskkonnas $KMnO_4$-lahuse. Leeliselises keskkonnas taandavad nad (välja arvatud NO_2^-, Br^-, Cl^-) lilla MnO_4^- roheliseks manganaatiooniks MnO_4^{2-} (Mn^{6+}) ja lõpuks pruuniks sademeks $MnO(OH)_2$.

Kõige tugevamad taandajad anioonid SO_3^{2-} ja S^{2-} taandavad J_2-lahuse kuni J^- (J_2-lahuse pruun värvus kaob).

a) $KMnO_4$ taandamine leeliselises keskkonnas: ~3 tilgale neutraalsele anioonide lahusele lisatakse 1 tilk 2 N NaOH- ja 1 - 2 tilka lahjendatud $KMnO_4$-lahust. Kui sadet kohe ei teki, soojendatakse lahust veevannil umbes 1 minuti jooksul. Pruuni sademe tekkimine viitab taandajate anioonide S^{2-}, SO_3^{2-} ja J^- esinemisele. Võib esineda ka $C_2O_4^{2-}$, mis leeliselises keskkonnas taandab $KMnO_4$ aeglaselt.

Näiteks:

$$3Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2O \longrightarrow 2MnO(OH)_2\downarrow + 3Na_2SO_4 + 2KOH.$$

b) $KMnO_4$ taandamine happelises keskkonnas:

3 tilgale anioonide lahusele lisatakse 6 N H_2SO_4 kuni happelise reaktsioonini ja 1 tilk lahjendatud $KMnO_4$-lahust. $KMnO_4$-lahuse lilla värvuse kadumine viitab peale eespool nimetatud taandajate ka nõrgemate taandajate (NO_2^-, Br^-, Cl^-) esinemise võimalusele. Kui värvus kaob alles soojendamisel, võib esineda $C_2O_4^{2-}$, kuid ka Br^- ja Cl^- hapenduvad alles küllalt kõrgel temperatuuril ja happe suure kontsentratsiooni juures.

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2\uparrow + 8H_2O.$$

c) J_2 taandamine.

2 - 3 tilgale anioonide lahusele lisatakse 2 N H_2SO_4 ku-

ni happelise reaktsioonini ja 1 tilk lahjendatud J_2-lahust. J_2 pruuni või tärklise lisamisel näitab sinise värvuse kadumine taandajate anioonide S^{2-} ja SO_3^{2-} esinemist.

5. Proov hapendajate anioonide esinemisele.

Kõik hapendajad anioonid hapenduvad J^- happelises keskkonnas kuni vaba J_2-ni. Nõrgalt happelises keskkonnas NO_3^- ei hapenda J^-.

2-3 tilka anioonide lahust hapustatakse 2 N H_2SO_4-ga. Lisatakse 1 - 2 tilka KJ-lahust ja 1 - 2 tilka tärkliselahust (või mõni tilk toluooli või bensooli) ja loksutatakse. Hapendajate anioonide esinemisel eraldub vaba J_2, mis värvib tärkliselahuse siniseks või orgaanilise lahusti kihi lillaks.

$$2J^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow J_2 + 2NO\uparrow + 2H_2O.$$

6. Gaaside eraldumine H_2SO_4 toimel.

Alglahusele või tahkele ainele lisatakse mõni tilk 2 N H_2SO_4. Kui külmalt ei ole märgata gaasimullikeste eraldumist, siis soojendatakse. Gaaside (CO_2, SO_2, H_2S ja NO_2) eraldumine viitab vastavalt CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-} ja NO_2^- esinemise võimalusele. Eralduvate gaaside omadused:

CO_2 - värvitu, lõhnatu gaas, hägustab $Ca(OH)_2$ ja $Ba(OH)_2$ selge lahuse.

SO_2 - iseloomuliku lõhnaga gaas. Valastab J_2- ja $KMnO_4$-lahuse, hägustab $Ca(OH)_2$- ja $Ba(OH)_2$-lahuse.

H_2S - mürgine mädamuna lõhnaga gaas. Valastab $KMnO_4$- ja J_2-lahuse ning muudab $Pb(CH_3COO)_2$-lahusega niisutatud filterpaberi mustaks.

NO_2 - punakaspruun terava lõhnaga gaas.

Atsetaatidest eraldub soojendamisel H_2SO_4 toimel CH_3COOH.

XIV peatükk.

ANIOONIDE ESIMENE RÜHM.

I rühma anioonid:

Sulfaatioon - SO_4^{2-}

Sulfitioon - SO_3^{2-}

Karbonaatioon - CO_3^{2-}

Fosfaatioon - PO_4^{3-}

Boraatioon - BO_2^- või $B_4O_7^{2-}$

Oksalaatioon - $C_2O_4^{2-}$

§ 81. Rühma iseloomustus.

Anioonide esimesele rühmale on rühmareaktiiviks baariumkloriid, mis moodustab I rühma anioonidega vees raskesti lahustuvaid, kuid lahjendatud mineraalhapetes hästi lahustuvaid soole (välja arvatud $BaSO_4$). I rühma anioonide sadestamine $BaCl_2$ toimel tuleb viia läbi neutraalses või nõrgalt leelises keskkonnas.

§ 82. Esimese rühma anioone sisaldavate hapete tähtsus meditsiinis.

1. Väävelhape (acidum sulfuricum).

Väävelhape moodustub inimorganismis väävlit sisaldavate orgaaniliste ainete, valkude ja aminohapete lagunemise tulemusena.

Organismist eraldub väävelhape soolade kujul. Väävelhappe määramine uriinis on kliiniliselt tähtis diagnoosimiseks.

Kontsentreeritud väävelhappel on võime lagundada orgaanilisi ühendeid, tekitades raskeid põletushaavu inimeste ja loomade nahal. Eriti ohtlik on väävelhappe sattumine silma. Väävelhappe imepisikeste tilkade olemasolu õhus udu kujul kutsub esile köha ja kopsude haigestumise. Tööstusettevõtte õhus lubatud H_2SO_4 kontsentratsioon peab olema alla 0,002 mg/l.

2. Väävlishape (acidum sulfurosum).

Väävlishape H_2SO_3 vabal kujul ei esine. Väävlishappeanhüdriid SO_2 on terava lämmatava lõhnaga, ärritab limaskesta, kutsub esile hingeldamise ja suurte kontsentratsioonide korral teadvuse kaotuse. Väävlisgaasi krooniline mürgitus tekitab isutuse, hingamisteede haigestumise ja häirib seedeorganite tööd. Tööstusettevõtete õhus lubatud SO_2 kontsentratsioon peab olema väiksem 0,02 mg/l.

Väävlisgaasi kasutatakse desinfitseerijana.

3. Fosforhape (Acidum phosphoricum).

Fosforhappesooli sisaldavad mitmed inimkeha organid, kõige suuremal hulgal leidub teda luudes. Kliinilise tähtsusega on fosforhappesoolade kvantitatiivne määramine uriinis. Fosforhappe ühendid, mis saadakse ühe vesiniku aatomi asendamisel orgaanilise radikaaliga, on tähtsad mitmesugustes biokeemilistes protsessides.

4. Süsihape (Acidum carbonicum).

Süsihapet ei tunta vabal kujul. Süsihappe anhüdriid CO_2 moodustub organismis orgaaniliste ainete oksüdatsioonil veres leiduva hapniku toimel. Süsihappegaas lahustub veres, verega kantakse kopsudesse, mille kaudu eraldubki organismist. Süsihappesisalduvus õhus kuni 3 % ei avalda inimorganismile kahjustavat toimet, 10 %-lise sisalduvuse puhul aga tekib teadvusetu olek ja surm, 20 %-line CO_2 kontsentratsioon õhus

tekitab eluliste tsentrite halvatuse mõne sekundi jooksul.

Hapniku segu CO_2-ga (6%) kasutatakse meditsiinis mürgitusjuhtudel esineva hingamistakistuse puhul.

5. Oblikhape (Acidum oxalicum).

Organismis moodustub oblikhape oblik- või sidrunhappesooladest, mida sisaldab toit, ja samuti süsivesikute mittetäieliku oksüdatsiooni tulemusena. Organismi patoloogilise seisundi puhul eraldub uriiniga ööpäeva jooksul kuni 1,5 g oblikhapet, seepärast on oblikhappe määramine uriinis diagnostilise tähtsusega. Oblikhape ja ta soolad on mürgised.

6. Boorhape (Acidum boricum).

Boorhape pole eriti mürgine, on vähesel määral antiseptiliste omadustega, ei ärrita kudesid ega kalgenda valke. Boorhappe 2 - 4 %-list vesilahust kasutatakse meditsiinis desinfitseeriva vahendina.

Esimese rühma anioonide tõestusreaktsioonid.

§ 83. Sulfaatioonide tõestusreaktsioonid.

Sulfaatioonid SO_4^{2-} on väävelhappe anioonid. Kontsentreeritud väävelhape on küllalt tugev oksüdeerija ja kuumutamisel oksüdeerib peaaegu kõiki metalle, redutseerudes sõltuvalt tingimustest kuni SO_2, vaba väävlini või H_2S.

Enamus sulfaate on vees hästi lahustuvad. Eranditeks on $CaSO_4$, $PbSO_4$ ja Hg_2SO_4, mis on vees raskesti lahustuvad ja $BaSO_4$, mis praktiliselt on vees lahustumatu.

SO_4^{2-} anioonid on värvusetud.

Reaktsioonide tundmaõppimiseks kasutatakse K_2SO_4- ja Na_2SO_4-lahuseid.

1. Baariumkloriid $BaCl_2$ moodustab SO_4^{2-}-ioonidega valge $BaSO_4$ sademe:

$$BaCl_2 + K_2SO_4 \rightleftarrows \downarrow BaSO_4 + 2KCl$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows \downarrow BaSO_4 .$$

$BaSO_4$ sade ei lahustu vees ega hapetes.

2. Seatina lahustuvad soolad moodustavad SO_4^{2-} -ioonidega valge $PbSO_4$ sademe:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \rightleftarrows \downarrow PbSO_4 + 2NaNO_3$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows \downarrow PbSO_4 .$$

$PbSO_4$ sade ei lahustu lahjendatud hapetes, kuid lahustub leelistes:

$$PbSO_4 + 4KOH \rightleftarrows K_2PbO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O .$$

3. Hõbenitraat $AgNO_3$ annab SO_4^{2-}-ioonidega kontsentreeritud lahustest valge Ag_2SO_4 sademe.

§ 84. Sulfitioonide tõestusreaktsioonid.

Sulfitioon SO_3^{2-} on väävlishappe anioon, mis pole tuntud vabas olekus ja esineb ainult lahjendatud vesilahustes.

Väävlishape ja ta soolad on tugevad redutseerijad, nende vesilahused on ebapüsivad, aeglaselt oksüdeeruvad õhuhapniku toimel väävelhappeks või sulfaatideks.

Mõnel juhul võivad väävlishape ja ta soolad esineda oksüdeerijatena, näiteks nad oksüdeerivad H_2S kuni S:

$$Na_2SO_3 + 2H_2S + 2HCl \longrightarrow \downarrow 3S + 2NaCl + 3H_2O .$$

Väävlishape ja ta anhüdriid SO_2 on võimelised andma paljude orgaaniliste värvainetega värvusetuid ühendeid, mis kuumutamisel lagunevad.

SO_3^{2-} anioonid on värvusetud.

Reaktsioonide tundmaõppimiseks kasutatakse Na_2SO_3- ja K_2SO_3-lahuseid.

1. Baariumkloriid $BaCl_2$ annab SO_3^{2-}-ioonidega valge kristallilise $BaSO_3$ sademe:

$$Na_2SO_3 + BaCl_2 \rightleftarrows \downarrow BaSO_3 + 2NaCl$$

$$Ba^{2+} + SO_3^{2-} \rightleftarrows \downarrow BaSO_3 .$$

$BaSO_3$ sade lahustub tugevates hapetes (HCl, HNO_3) SO_2 moodustamisega:

$$BaSO_3 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + \uparrow SO_2 + H_2O .$$

2. Hõbenitraat $AgNO_3$ moodustab SO_3^{2-}-ioonidega valge Ag_2SO_3 sademe:

$$Na_2SO_3 + 2AgNO_3 \rightleftarrows \downarrow Ag_2SO_3 + 2NaNO_3$$

$$2Ag^+ + SO_3^{2-} \rightleftarrows \downarrow Ag_2SO_3.$$

Ag_2SO_3 sade lahustub Na_2SO_3 liias ja lämmastikhappes kompleksühendi $Na_3/Ag(SO_3)_2/$ moodustumisega:

$$3Na_2SO_3 + Ag_2SO_3 \rightleftarrows 2Na/Ag(SO_3)_2/$$

$$Ag_2SO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow 2AgNO_3 + \uparrow SO_2 + H_2O.$$

3. HCl ja H_2SO_4 toimel lagunevad sulfitid, moodustub SO_2, mida avastatakse lõhna ning joodi- või kaaliumpermanganaadilahuse valastumise järgi:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O.$$

Reaktsioon viiakse läbi spetsiaalses korgiga suletavas katseklaasis. Katseklaasi viiakse 5 - 6 tilka Na_2SO_3-lahust, lisatakse sellele sama hulk 2 N H_2SO_4-lahust ja suletakse katseklaas pipetiga varustatud korgiga. Pipetti võetakse 1 - 2 tilka joodilahust või hapustatud kaaliumpermanganaadilahust. Eralduv SO_2 valastab need lahused:

$$SO_2 + J_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HJ$$

$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4.$$

4. Oksüdeerijad, näiteks jood, kaaliumpermanganaat jt. oksüdeerivad sulfitiooni sulfaatiooniks:

$$Na_2SO_3 + J_2 + 2HCl + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HJ + 2NaCl.$$

2 - 3 tilgale Na_2SO_3-lahusele lisatakse 1 - 2 tilka 2 N HCl-lahust ja 2 - 3 tilka joodilahust. Joodilahus valastub Na_2SO_3 toimel.

Kaaliumpermanganaat taandub happelises keskkonnas sulfitite toimel kahevalentse mangaani ühenditeks, lahus seejuures valastub:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 3H_2O.$$

Leelises või neutraalseks keskkonnas taandatakse kaa-

liumpermanganaat sulfitite poolt neljavalentseks mangaaniks, kusjuures eraldub pruun H_2MnO_3 sade:

$$3Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2O \longrightarrow \downarrow 2H_2MnO_3 + 3Na_2SO_4 + 2KOH.$$

5. Orgaaniline värvaine fuksiin moodustab sulfitioonidega neutraalses lahuses värvusetu ühendi (reaktsioon viia läbi portselanist alusel või uuriklaasil).

§85. Karbonaatioonide tõestusreaktsioonid.

Reaktsioonid CO_3^{2-} -ioonidele.

Karbonaatioon CO_3^{2-} on süsihappe anioon.

Süsihappe leelismetallide soolad vesilahustes on hüdrolüüsi tõttu leelise reaktsiooniga.

CO_3^{2-}-ioonid on värvusetud.

Reaktsioonide tundmaõppimiseks kasutatakse Na_2CO_3- ja K_2CO_3-lahuseid.

1. Baariumkloriid $BaCl_2$ moodustab CO_3^{2-}-ioonidega valge $BaCO_3$ sademe:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightleftarrows \downarrow BaCO_3 + 2NaCl$$

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightleftarrows \downarrow BaCO_3.$$

$BaCO_3$ sade lahustub sool-, lämmastik- ja äädikhappes.

2. Hõbenitraat $AgNO_3$ annab CO_3^{2-}-ioonidega valge Ag_2CO_3 hapetes lahustuva sademe:

$$2AgNO_3 + Na_2CO_3 \rightleftarrows \downarrow Ag_2CO_3 + 2NaNO_3.$$

3. Väävel- ja soolhappega reageerides lagunevad süsihappesoolad, eraldades CO_2:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow.$$

CO_2 eraldumine tehakse kindlaks lubjavee /$Ca(OH)_2$/ või barüütvee /$Ba(OH)_2$/ hägustumisega:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightleftarrows \downarrow CaCO_3 + H_2O.$$

Pikaajalisel CO_2 läbijuhtimisel läbi lubjavee lahustub tekkiv $CaCO_3$ sade, minnes üle hapuks soolaks $Ca(HCO_3)_2$:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2.$$

Reaktsioon viiakse läbi spetsiaalses katseklaasis, mis suletakse pipetiga varustatud korgiga. Katseklaasi valatakse 5 - 6 tilka Na_2CO_3-lahust ja sama hulk 2 N HCl-lahust. Katseklaas suletakse korgiga, milles on pipett 2 - 3 tilga lubja või barüüdiveega.

Reaktsiooni segavad SO_3^{2-}-ioonid, kuna happe toimel sulfititest eralduv SO_2 samuti annab lahustumatuid ühendeid lubja- ja barüüdiveega:

$$Ca(OH)_2 + SO_2 \rightleftarrows CaSO_3 + H_2O.$$

§ 86. Fosfaatioonide tõestusreaktsioonid.

Reaktsioonid PO_4^{3-}-ioonidele.

Fosfaatioon PO_4^{3-} on ortofosforhappe anioon. Vees lahustuvad leelismetallide fosfaadid. Teiste metallide fosfaadid lahustuvad tugevates hapetes.

Fosfatatsioon on värvusetu.

Reaktsioonide tundmaõppimiseks kasutatakse tavaliselt Na_2HPO_4-lahust.

1. Baariumkloriid $BaCl_2$ annab Na_2HPO_4-lahusega valge $BaHPO_4$ sademe, mis lahustub tugevates hapetes ja äädikhappes:

$$Na_2HPO_4 + BaCl_2 \rightleftarrows \downarrow BaHPO_4 + 2NaCl.$$

NH_4OH juuresolekul moodustub keskne sool:

$$2Na_2HPO_4 + 3BaCl_2 + 2NH_4OH \rightleftarrows Ba_3(PO_4)_2 + 2NH_4Cl + 4NaCl + 2H_2O.$$

2. Hõbenitraat $AgNO_3$ annab PO_4^{3-}-ioonidega kollase Ag_3PO_4 sademe:

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 \rightleftarrows \downarrow Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3.$$

$AgPO_4$ sade lahustub lämmastikhappes ja ammooniumhüdroksiidis, viimasel juhul moodustub kompleksisool:

$$Ag_3PO_4 + 6NH_4OH \rightleftarrows /Ag(NH_3)_2/_3PO_4 + 6H_2O.$$

3. Magnesiaalsegu (magneesiumi lahustuv sool NH_4OH ja NH_4Cl juuresolekul) PO_4^{3-}-ioonidega annab valge kristallilise sademe $MgNH_4PO_4$:

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH \rightleftarrows \downarrow MgNH_4PO_4 + 2NaCl + H_2O.$$

3 - 4 tilgale $MgCl_2$-lahusele lisatakse 3 tilka NH_4OH ja mõni tilk NH_4Cl kuni eraldunud $Mg(OH)_2$ sademe lahustumiseni, seejärel tilkhaaval Na_2HPO_4-lahust.

$MgNH_4PO_4$ sade lahustub tugevates hapetes ja äädikhappes.

4. Ammooniummolübdaadi $(NH_4)_2MoO_4$ lämmastikhappeline lahus annab PO_4^{3-}-ioonidega kollase kristalse sademe $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$:

$$Na_2HPO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 23HNO_3 \rightleftarrows \downarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 21NH_4NO_3 + 2NaNO_3 + 12H_2O.$$

5 - 6 tilgale kuumutatud ammooniummolübdaadilahusele lisatakse 1 - 2 tilka Na_2HPO_4-lahust ja mõned kristallid NH_4Cl; mõne aja pärast sadeneb kollane $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, mis lahustub Na_2HPO_4 liias, leelistes ja ammooniumhüdroksiidis.

§ 87. Boraatioonide tõestusreaktsioonid.

Ortoboorhape H_3BO_3 on üks kõige nõrgematest mineraalhapetest; ta sooli ei tunta, tuntakse vaid metaboorhappe HBO_2 ja tetraboorhappe $H_2B_4O_7$ sooli.

Tetraboorhappe naatriumisoola $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ nimetatakse booraksiks, ta vesilahusel on hüdrolüüsi tõttu leelisene reaktsioon:

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftarrows 4H_3BO_3 + 2NaOH.$$

Boraatide lahused on värvusetud.

Reaktsioonide tundmaõppimiseks kasutatakse $Na_2B_4O_7$-lahuseid.

1. Baariumkloriid $BaCl_2$ annab $Na_2B_4O_7$-lahusega valge baariummetaboraadi sademe:

$$BaCl_2 + Na_2B_4O_7 + 3H_2O \rightleftarrows \downarrow Ba(BO_2)_2 + 2NaCl + 3H_3BO_3.$$

$Ba(BO_2)_2$ sade lahustub hapetes.

2. Hõbenitraat $AgNO_3$ moodustab $Na_2B_4O_7$-ga valge hõbemetaboraadi sademe:

$$Na_2B_4O_7 + 2\,AgNO_3 + 3H_2O \rightleftarrows 2AgBO_2 + NaNO_3 + 2H_3BO_3.$$

$AgBO_2$ sade lahustub lämmastikhappes ja ammooniumhüdroksiidis.

3. Etüül- (või metüül-) alkohol kontsentreeritud H_2SO_4 juuresolekul moodustab boorhappe sooladega lenduva boorhappe etüülestri, mille põlemisel leek värvub roheliseks:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

$$H_3BO_3 + 3C_2H_5OH \longrightarrow B(OC_2H_5)_3 + 3H_2O.$$

Portselantiiglisse viiakse 5 - 7 tilka $Na_2B_4O_7$-lahust ja aurutatakse kuivaks. Pärast jahtumist viiakse tiiglisse 1 - 2 tilka kontsentreeritud H_2SO_4, 5 - 7 tilka etüülalkoholi, segatakse klaaspulgaga ja süüdatakse põlema.

§ 88. Oksalaatioonide tõestusreaktsioonid.

$C_2O_4^{2-}$-ioonid on oblikhappe aniioonid. Oblikhappe sooli nimetatakse oksalaatideks. Leelismetallide, ammooniumi ja magneesiumi oksalaadid on vees lahustuvad.

$C_2O_4^{2-}$-ioonid on värvusetud.

$C_2O_4^{2-}$-ioonide tundmaõppimiseks kasutatakse $(NH_4)_2C_2O_4$ või $Na_2C_2O_4$-lahuseid.

1. Baariumkloriid $BaCl_2$ annab $C_2O_4^{2-}$-ioonidega valge amorfse BaC_2O_4 sademe:

$$(NH_4)_2C_2O_4 + BaCl_2 \rightleftarrows BaC_2O_4 + 2NH_4Cl.$$

BaC_2O_4 sade lahustub soolhappes, lämmastikhappes ja ka äädikhappes kuumutamisel.

2. Kaltsiumkloriid $CaCl_2$ annab $C_2O_4^{2-}$-ioonidega valge peenekristalse CaC_2O_4 sademe:

$$(NH_4)_2C_2O_4 + CaCl_2 \rightleftarrows \downarrow CaC_2O_4 + 2NH_4Cl.$$

CaC_2O_4 sade lahustub soolhappes ja lämmastikhappes, kuid ei lahustu äädikhappes (erinevus BaC_2O_4-st).

3. Hõbenitraat $AgNO_3$ moodustab $C_2O_4^{2-}$-ioonidega valge amorfse sademe:

$$(NH_4)_2C_2O_4 + 2AgNO_3 \rightleftarrows \downarrow Ag_2C_2O_4 + 2NH_4NO_3.$$

$Ag_2C_2O_4$ sade lahustub lämmastikhappes ja ammooniumhüdroksiidis.

4. Kaaliumpermanganaat $KMnO_4$ oksüdeerib kuumutamisel happelises keskkonnas $C_2O_4^{2-}$-iooni kuni süsihappegaasini, $KMnO_4$-lahus seejuures valastub:

$$2KMnO_4 + 5(NH_4)_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 10CO_2\uparrow + 8H_2O.$$

Tabel 11.

Anioonide rühmitus ja üldreaktsioonid.

Rühmad	Anioonid	Ba-soolad		Ag-soolad		Reaktsioonid $FeCl_3$-ga	2 N H_2SO_4 toimel eralduvad gaasid	Oksüdeerijad anioonid. Tõrjuvad happel. keskk. KJ-lahusest välja J_2	Redutseerijad anioonid. Valastavad $KMnO_4$-lahuse ja J_2-lahuse
		Valem, värvus	Lahustuvus	Valem, värvus	Lahustuvus				
Anioode I rühm Ba-soolad ei lahustu vees. Ag-soolad lahustuvad hapetes (HNO_3, CH_3COOH) Rühma reaktiiv $BaCl_2$	SO_4^{2-}	$BaSO_4$ valge	Ei lahustu hapetes	Ag_2SO_4 valge	Lahustub vees				
	PO_4^{3-}	$BaHPO_4$ valge	Lahustuvad äädikhappes	Ag_3PO_4 kollane					
	SiO_3^{2-}	$BaSiO_3$ valge		Ag_2SiO_3 kollakasvalge					
	CO_3^{2-}	$BaCO_3$ valge		Ag_2CO_3 kollakasvalge	Ei lahustu vees		CO_2 lõhnatu gaas		
	BO_2^-	$Ba(BO_2)_2$ valge		$AgBO_2$ valge	Lahustub hapetes (HNO_3, CH_3COOH)				
	SO_3^{2-}	$BaSO_3$ valge	Ei lahustu äädikhappes	Ag_2SO_3 valge		Punakaspruun + HCl ⟶ kollane	SO_2 põleva väävli lõhn		Valastab $KMnO_4$ happelises ja leelises kk-s. Valastab happel. kk-s J_2
	$C_2O_4^{2-}$	BaC_2O_4 valge		$Ag_2C_2O_4$ valge					Valastab $KMnO_4$-lahuse happelises kk-s (leelises kk-s aeglaselt)

§ 89. Esimese rühma anioonide segu analüüs.

Esimese rühma anioonide segu analüüs viiakse läbi ositimeetodil, iga anioon avastatakse uuritava lahuse eri osadest vastavate reaktiividega.

1. Eelkatsed.

Määratakse lakmuspaberiga uuritava lahuse keskkonna reaktsioon. Happelise keskkonna korral ei või lahuses olla ioone CO_3^{2-} ja SO_3^{2-}.

2. Väävelhappe aniooni tõestamine.

SO_4^{2-} tõestatakse $BaCl_2$ abil. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 2 - 3 tilka 2 N HCl-lahust ja soojendatakse veevannil. Soojendatud ja hapustatud lahusele lisatakse mõni tilk $BaCl_2$-lahust. Valge kristallilise sademe väljalangemine viitab SO_4^{2-} -iooni olemasolule lahuses.

3. Väävlishappe aniooni tõestamine.

SO_3^{2-} tõestamine viiakse läbi uuritavale lahusele 2 N H_2SO_4-lahusega toimides. Ettevaatlikul kuumutamisel veevannil spetsiaalses nõus eraldub karakteerse lõhnaga gaas, mis valastab lahjendatud $KMnO_4$-lahuse.

4. Süsihappe anioonide tõestamine.

Lahuses SO_3^{2-}-anioonide esinemise puhul tulevad viimased eelnevalt oksüdeerida SO_4^{2-}-ioonideks. Selleks lisatakse 3 - 4 tilgale uuritavale lahusele 4 - 5 tilka vesinikülihapendit. CO_3^{2-} anioonide tõestamine viiakse läbi 2 N soolhappe abil spetsiaalses nõus (lahus säilitatakse $C_2O_4^{2-}$-ioonide tõestamiseks). Gaasi eraldumine, mis hägustab lubjavee, viitab CO_3^{2-} esinemisele.

5. Oblikhappe anioonide tõestamine.

$C_2O_4^{2-}$ tõestamine teostatakse lahusega, mis saadi CO_3^{2-} - ioonide tõestamisel. Lahusele toimitakse $KMnO_4$ lahjendatud lahusega. $KMnO_4$-lahuse valastumine viitab $C_2O_4^{2-}$ esinemisele.

Täiendav kontrollreaktsioon teostatakse $CaCl_2$-lahusega

äädikhappelises keskkonnas. 2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 3 - 4 tilka 6 N CH_3COOH-lahust ja 2 - 3 tilka $CaCl_2$-lahust. Valge kristallilise sademe eraldumine viitab $C_2O_4^{2-}$-ioonide olemasolule.

6. Fosforhappe anioonide tõestamine.

PO_4^{3-}-iooni tõestamine viiakse läbi $AgNO_3$-lahusega. NH_4OH-s mittelahustuva kollase sademe väljalangemine viitab PO_4^{3-} olemasolule.

Täiendav kontrollreaktsioon viiakse läbi magnesiaalsegaga.

7. Boorhappe anioonide tõestamine.

Boorhappe anioon tõestatakse boorhappe etüülestri moodustumise reaktsiooniga. Portselantiiglis aurutatakse kuivaks 4 - 5 tilka uuritavat lahust, pärast jahtumist töödeldakse kuiva sadet 2 - 3 tilga kontsentreeritud väävelhappega (ettevaatlikult!), lisatakse 5 - 6 tilka etüülalkoholi ja süüdatakse põlema. Leegi värvumine roheliseks viitab boorhappe aniooni esinemisele.

XV peatükk.

ANIOONIDE TEINE RÜHM.

Teise rühma anioonid:

Kloriidioonid - Cl^-

Bromiidioonid - Br^-

Jodiidioonid - J^-

Sulfiidioonid - S^{2-}

§ 90. Rühma iseloomustus.

Teise rühma anioonid moodustavad Ag^+ sademed, mis ei lahustu vees ega lämmastikhappes. Teise rühma anioonide rühmareaktiiviks on $AgNO_3$-lahus. Sellesse rühma kuuluvate anioonide baariumisoolad lahustuvad vees.

§ 91. Teise rühma anioone sisaldavate hapete tähtsus meditsiinis.

1. Kloorvesinikhape ehk soolhape (Acidum hydrochloricum) HCl.

Soolhappesoolad esinevad elusorganismide mitmesugustes kudedes.

Vaba soolhape kuulub maomahla koostisse (umbes 0,5 %) ja on suure tähtsusega seedimisprotsessis. Soolhappe kontsentratsioon maomahlas on organismi normaalse seisundi puhul konstantne, selle kõrvalekaldumine normist aga osutab patoloogilisele protsessile.

Kloriidioonide kvalitatiivne määramine on tähtis diag-

noosimisel.

Kloorvesiniku ja soolhappe tootmise ja kasutamisega seotud tööstusettevõtete õhus esineb gaasilist kloorvesinikku. Kloorvesiniku lubatud kontsentratsiooniks õhus loetakse 0,01 mg/l. Kloorvesiniku kontsentratsiooni suurenemine õhus kuni 0,05 mg/l põhjustab limanahkade ärrituse ja hingelduse. Krooniline mürgitus väikeste gaasilise kloorvesiniku hulkadega avaldub eriti hammastes, mille email laguneb.

2. Broomvesinikhape (Acidum hydrobromicum) HBr.

Bromiid-ioonid satuvad inimeste ja loomade organismi taimse päritoluga toiduainetega. Broomvesinikhappe soolad - bromiidid - avaldavad mõju kesknärvisüsteemile.

Meditsiinis kasutatakse bromiide rahustavate vahenditena.

3. Joodvesinikhape (Acidum hydrojodicum) HJ.

Joodvesinikhappe soolad - jodiidid - on olulise tähtsusega ainevahetuse reguleerimises. J^- leidub inimese ja loomade mitmetes elundites joodi orgaaniliste ühendite kujul. Kõige rohkem on J^- kilpnäärmes. Joodi vähesus organismis on struuma tekkimise etioloogiliseks põhjuseks. J^- satuvad organismi taimse päritoluga toiduainetega ning merekalaga. NaJ ja KJ kasutatakse meditsiinis ravimpreparaatidena. Jood eraldub organismist neerude ja naha kaudu.

4. Väävelvesinikhape (Acidum sulfuratum) H_2S.

Väävelvesinikhape on tuntud ainult väga lahjades lahustes. Väävelvesinik moodustub organismis valkainete lagunemise tulemusena. Väävelvesinik on väga mürgine. Suurte koguste väävelvesiniku sissehingamisel võib silmapilkselt saabuda minestusseisund ja isegi surm hingamiskeskuse paralüüsi tõttu. Väävelvesiniku väiksemate kontsentratsioonide puhul ei saabu teadvusekaotus kohe, vaid mõne aja pärast. Väävelvesiniku suurim lubatud kontsentratsioon tööstusettevõtete õhus on 0,01 mg/l.

Suures hulgas lahustunud väävelvesinikku sisaldavaid loo-

duslikke allikavesi kasutatakse meditsiinilises praktikas mitmesuguste haiguste ravimiseks.

Teise rühma anioonide tõestusreaktsioonid.

§ 92. Kloriidioonide tõestusreaktsioonid.

Soolhape on üks kõige tugevamatest hapetest, mille dissotsiatsiooniaste 0,1 N lahuses võrdub 0,91.

Kontsentreeritud soolhape suitseb õhus. Ta sisaldab 37 % kloorvesinikku ja on 15° juures erikaaluga 1,19.

Enamik kloriide lahustub vees. Halvasti lahustuvad AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ ja aluselised soolad SbOCl, BiOCl jt.

Cl^- on värvitu.

Reaktsioonide tundmaõppimiseks kasutatakse NaCl- ja KCl-lahuseid.

1. Hõbenitraat $AgNO_3$ moodustab Cl^- valge amorfse sademe AgCl, mis tumeneb valguse käes metalse hõbeda eraldumise tagajärjel:

$$AgNO_3 + NaCl \rightleftarrows \downarrow AgCl + NaNO_3.$$

AgCl sade ei lahustu hapetes, kuid lahustub hästi NH_4OH-s ja $(NH_4)_2CO_3$-lahuses, moodustades kompleksühendi - $/Ag(NH_3)_2/Cl$:

$$AgCl + 2NH_4OH \rightleftarrows /Ag(NH_3)_2/Cl + 2H_2O.$$

Lämmastikhappe toimel laguneb see kompleksühend ja moodustub uuesti AgCl sade:

$$/Ag(NH_3)_2/Cl + 2HNO_3 \rightleftarrows \downarrow AgCl + 2NH_4NO_3.$$

2. Oksüdeerijad MnO_2, $KMnO_4$, PbO_2, $KClO_3$ jt. oksüdeerivad Cl^- vabaks Cl_2:

$$2NaCl + MnO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow \uparrow Cl_2 + MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi tilgutatakse 2 - 3 tilka NaCl-lahust, lisatakse veidi tahket MnO_2 ja 1 - 2 tilka kontsentreeritud H_2SO_4. Segu soojendatakse veevannil. Eralduv molekulaarne kloor avastatakse moodustuva gaasi roheka värvuse ja spetsiifilise lõhna järgi või katse-

klaasi avausele asetatud joodtärklispaberi siniseks muutumise järgi.

§ 93. Bromiidioonide tõestusreaktsioonid.

Broomvesinikhape on väga tugev hape. Suurem osa broomvesinikhappe sooladest - bromiididest - lahustub vees. Vees ei lahustu AgBr, Hg_2Br_2 ja $PbBr_2$.

Br^- on värvusetud.

Reaktsioonide tundmaõppimiseks kasutatakse NaBr- ja KBr-lahuseid.

1. $AgNO_3$ moodustab Br^- kollaka AgBr sademe:

$$NaBr + AgNO_3 \rightleftarrows AgBr\downarrow + NaNO_3$$

$$Br^- + Ag^+ \rightleftarrows \downarrow AgBr.$$

AgBr sade ei lahustu hapetes ja lahustub halvasti NH_4OH-s. AgBr ei lahustu $(NH_4)_2CO_3$-lahuses. Viimast asjaolu kasutatakse AgBr ja AgCl eraldamiseks.

2. Kloorvesi oksüdeerib Br^- vabaks Br_2:

$$2KBr + Cl_2 \longrightarrow 2KCl + Br_2.$$

Reaktsiooni teostamine. Katseklaasi võetakse 2 - 3 tilka KBr-lahust, hapustatakse mõne tilga 2 N H_2SO_4-lahusega, lisatakse 1 - 2 tilka kloorvett ja mõni tilk bensooli või kloroformi. Saadud segu loksutamisel katseklaasis värvub orgaanilise lahusti kiht punakaspruuniks, kuna orgaanilistes lahustites lahustub broom paremini kui vees.

§ 94. Jodiidioonide tõestusreaktsioonid.

Joodvesinikhape kuulub tugevate hapete hulka. Ta sooli nimetatakse jodiididekss, suurem hulk neist on vees lahustuvad. Vees ei lahustu järgmised jodiidid: AgJ, PbJ_2, Hg_2J_2, HgJ_2, BrJ_3, Cu_2J_2. J^- oksüdeeruvad kergemini kui Cl^- ja Br^-.

J^- on värvusetud.

Reaktsioonide tundmaõppimiseks kasutatakse NaJ- või KJ-lahuseid.

1. $AgNO_3$ moodustab J^- helekollase AgJ sademe:

$$KJ + AgNO_3 \rightleftarrows \downarrow AgJ + KNO_3.$$

AgJ sade ei lahustu HNO_3-s, NH_4OH-s ega $(NH_4)_2CO_3$-s.

2. Plii lahustuvad soolad, näiteks $Pb(CH_3COO)_2$, annavad J^- kollase PbJ_2 sademe:

$$2KJ + Pb(CH_3COO)_2 \rightleftarrows \downarrow PbJ_2 + 2CH_3COOK.$$

PbJ_2 sade lahustub kuumutamisel vees, ta jahutatud lahusest sadeneb uuesti PbJ_2 kuldkollaste kristallidena.

3. Kloorvesi oksüdeerib J^- vabaks joodiks:

$$2KJ + Cl_2 \longrightarrow 2KCl + J_2.$$

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi võetakse 2 - 3 tilka KJ-lahust, 2 N H_2SO_4-lahust, kloroformi või bensooli, lisatakse 1 - 2 tilka kloorvett ja loksutatakse. Orgaanilise lahusti kiht, milles jood lahustub paremini kui vees, värvub violetseks. Kloorvee liia lisamisel muutub lahus värvusetuks, kuna J_2 oksüdeerub joodhappeks:

$$J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \longrightarrow 2HJO_3 + 10HCl.$$

4. Kaaliumnitrit KNO_2 oksüdeerib happelises keskkonnas J^- vabaks joodiks:

$$2KNO_2 + 2KJ + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2K_2SO_4 + 2H_2O + 2NO + J_2.$$

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi viiakse mõned tilgad KNO_2-, KJ- ja H_2SO_4-lahust ning 1 - 2 tilka tärkliselahust. Eralduv molekulaarne jood avastatakse lahuse siniseks muutumise järgi. Nitritid ei oksüdeeri Cl^- ja Br^-.

§ 95. Sulfiidioonide tõestusreaktsioonid.

Sulfiidioonid S^{2-} on väävelvesinikhappe anioonid, mis tekivad H_2S lahustumisel vees.

Väävelvesinikhape on ebapüsiv, seepärast on ta tuntud ainult lahjades vesilahustes.

See hape kuulub nõrkade elektrolüütide hulka: 0,1 N lahuses on ta dissotsiatsiooniaste 0,0007.

Väävelvesinik on tugev taandaja, oksüdeerudes ise ker-

gesti kuni S, SO_2 ja isegi SO_3.

S^{2-} on värvusetud. Reaktsioonide tundmaõppimiseks kasutatakse Na_2S- või K_2S-lahuseid.

1. $AgNO_3$ moodustab S^{2-} Ag_2S musta sademe:

$$Na_2S + 2AgNO_3 \rightleftarrows \downarrow Ag_2S + 2NaNO_3.$$

Ag_2S sade lahustub keetmisel lahjendatud HNO_3-s:

$$3Ag_2S + 8HNO_3 \longrightarrow 6AgNO_3 + \downarrow 3S + 2NO + 4H_2O.$$

2. Tugevate hapete (HCl, H_2SO_4) toimel sulfiididesse eraldub gaasiline H_2S:

$$Na_2S + 2HCl \longrightarrow H_2S\uparrow + 2NaCl.$$

Reaktsioon teostatakse tõmbekapis. H_2S võib tõestada lõhna järgi või pliisoola lahusega niisutatud filterpaberi mustaks värvumise järgi.

§96. Teise rühma anioonide segu analüüs.

1. Sulfiidioonide tõestamine.

2 - 3 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 1 - 2 tilka $AgNO_3$-lahust. Ag_2S musta sademe teke osutab S^{2-} esinemisele.

2. Sulfiidioonide eraldamine.

8 - 10 tilgale uuritavale lahusele lisatakse 5 - 6 tilka $ZnSO_4$-lahust. Lahus sademega tsentrifugeeritakse ja kontrollitakse sadestamise täielikkust. ZnS sisaldavat sadet (1) ei analüüsita. Tsentrifugaat (1) analüüsitakse teise rühma anioonide kindlakstegemiseks.

3. Kloriidioonide tõestamine.

2 - 3 tilka tsentrifugaati (1) või S^{2-} puudumisel analüüsitavat lahust hapustatakse HNO_3-ga ja lisatakse $AgNO_3$-lahust kuni täieliku sadestumiseni. Lahus sademega tsentrifugeeritakse. Tsentrifugaati (2) ei vajata. Sade (2), mis sisaldab AgCl, AgBr ja AgJ, loksutatakse 10 - 12 tilga 12 %-lise $(NH_4)_2CO_3$-lahusega. AgCl lahustub kompleksühendi $/Ag(NH_3)_2/Cl$ tekkimise tõttu, AgBr ja AgJ jäävad sademesse. Lahus sademega tsentrifugeeritakse. Sadet (3) ei vajata. Tsentrifugaadile (3) lisatakse 2 - 3 tilka HNO_3 kompleksühen-

di lagundamiseks. AgCl valge sademe moodustumine osutab Cl^- esinemisele lahuses.

4. Bromiid- ja jodiidioonide tõestamine.

3 - 4 tilgale tsentrifugaadile (1) või S^{2-} puudumisel lisatakse uuritavale lahusele 1 - 2 tilka 2 N H_2SO_4-lahust, mõni tilk bensooli ja tilkhaaval kloorvett, iga kord loksutades hästi katseklaasi sisu. Eralduv vaba jood värvib bensoolikihi violetseks.

Edasisel kloorvee lisamisel kaob bensoolikihi värvus joodi oksüdeerumise tõttu joodhappeks HJO_3. Kui lahuses esinevad Br^-, siis edasine kloorvee lisamine ja loksutamine põhjustab bensoolikihi punakaspruuniks värvumise, mis on iseloomulik vabale broomile.

XVI peatükk.

ANIOONIDE KOLMAS RÜHM.

Kolmanda rühma anioonid:

Nitraatioonid - NO_3^-

Nitritioonid - NO_2^-

Atsetaatioonid - CH_3COO^-

§ 97. Rühma iseloomustus.

Anioonide kolmandasse rühma kuuluvad lämmastikhappe, lämmastikushappe ja äädikhappe anioonid.

Nende hapete soolad, kaasa arvatud ka hõbeda- ja baariumisoolad, on vees hästi lahustuvad. Anioonide kolmandal rühmal puudub rühmareaktiiv.

§ 98. Kolmanda rühma anioone sisaldavate hapete tähtsus meditsiinis.

1. Lämmastikhape (Acidum nitricum).

Kontsentreeritud lämmastikhape ja ta soolad lagunevad kuumutamisel, eraldades mitmesuguseid lämmastikoksiide. Lämmastikoksiidid (välja arvatud N_2O) on väga mürgised.

Õhk, mis sisaldab 0,5 ml/l lämmastikoksüüde, võib ühe tunni jooksul põhjustada tervisele ohtliku mürgituse.

Kroonilise mürgituse puhul lämmastikoksiididega tekib vereköhimine, hingamisteede katarr, südamepekslemine ja hammaste lagunemine.

Lämmastikoksüüdide maksimaalne lubatav hulk tööstusettevõtete õhus on 0,005 mg/l.

2. Lämmastikushape (Acidum nitrosum).

Lämmastikushape ja ta soolad lagunevad samuti, eraldades lämmastikoksiide.

Lämmastikushappesoolad, nitritid, on mürgised.

3. Äädikhape (Acidum aceticum).

Äädikhapet ja ta sooli kasutatakse dermatoloogias kasutatavate ravimpreparaatide valmistamiseks.

Kolmanda rühma anioonide tõestusreaktsioonid.

§ 99. Nitraatioonide tõestusreaktsioonid.

NO_3^- on lämmastikhappe anioonid.

Kontsentreeritud lämmastikhape on värvitu vedelik erikaaluga 1,52. Kuumutamisel ta laguneb:

$$4HNO_3 \longrightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2.$$

Lämmastikhape kuulub tugevate oksüdeerijate hulka; ta oksüdeerib paljusid metalle ja mittemetalle.

Kontsentreeritud lämmastikhappe taandumise produktiks on tavaliselt NO_2, lahjendatud lämmastikhappe puhul - NO. Metallid (Ca, Zn) taandavad lahjendatud lämmastikhappe kuni NH_3.

HNO_3 on üks kõige tugevamatest hapetest, ta dissotsiatsiooniaste 0,1 N lahuses on 0,92. Enamik HNO_3-sooli lahustub hästi vees.

NO_3^- on värvusetud. Reaktsioonide tundmaõppimiseks kasutatakse KNO_3- ja $NaNO_3$-lahuseid.

1. Metalne Cu väävelhappe juuresolekul taandab lämmastikhappesoolad lämmastikoksiidini NO:

$$3Cu + 8NaNO_3 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4Na_2SO_4 + 4H_2O.$$

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi võetakse 2 - 3 tilka $NaNO_3$-lahust, lisatakse 1 - 2 tilka 6 N H_2SO_4-lahust, tükike metalset vaske ja soojendatakse kergelt veevannil. Eralduv gaas - NO - oksüdeerub õhuhapniku toimel kuni NO_2, mis oma pruuni värvuse tõttu on valgel foonil hästi märgatav.

2. Rauasulfaat $FeSO_4$ taandab lämmastikhappe ja ta soolad lämmastikoksiidini.

$$2NaNO_3 + 6FeSO_4 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2NO + 4H_2O.$$

Reaktsiooni teostamine. Uuriklaasile kantakse 2 - 3 tilka $NaNo_3$-lahust, väike kristallike $FeSO_4$ ja lisatakse tilk kontsentreeritud H_2SO_4 . $FeSO_4$ kristallikese ümber moodustub pruuni värvusega kompleksühend /$Fe(NO)SO_4$/.

$$2NO + 2FeSO_4 \rightarrow 2/Fe(NO)SO_4/.$$

Br^- ja J^- segavad reaktsiooni, kuna konts. H_2SO_4 toimel hapenduvad nad kuni Br_2 ja J_2, mis annavad sarnase värvusega ringi.

Peab puuduma SO_3^{2-}.

NO_2^- annavad sama reaktsiooni, kuid reaktsioon toimub juba lahjendatud H_2SO_4 toimel ja isegi CH_3COOH toimel.

3. Metalne alumiinium taandab NaOH juuresolekul lämmastikhappe ja ta soolad kuni NH_3.

$$3NaNO_3 + 8Al + 5\ NaOH + 2H_2O \rightarrow 8NaAlO_2 + 3NH_3\uparrow.$$

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi võetakse 2 - 3 tilka $NaNO_3$-lahust, lisatakse 1 - 2 tilka 5 N NaOH-lahust ja tükike metalset Al. Katseklaasi sisu kuumutatakse kergelt veevannil. Eralduv ammoniaak avastatakse lõhna järgi või katseklaasi avausele asetatud niiske punase lakmuspaberi siniseks värvumise järgi.

Kui lahuses esinevad NH_4^+, tuleb nad eemaldada NaOH toimel leelistatud lahuse keetmisel.

NO_2^- annavad samuti selle reaktsiooni.

4. Lämmastikhape oksüdeerib difenüülamiini $(C_6H_5)_2NH$, kusjuures moodustub tumesinise värvusega ühend.

Reaktsiooni teostamine. Puhtale uuriklaasile kantakse 3 - 4 tilka difenüülamiinilahust kontsentreeritud väävelhappes ja lisatakse tilk $NaNO_3$-lahust. Lahus värvub tumesiniseks.

NO_2^- annavad samuti selle reaktsiooni.

§ 100. Nitritioonide tõestusreaktsioonid.

Nitritioonid on lämmastikushappe anioonid. Lämmastikushape esineb ainult lahjendatud vesilahuse kujul, kuna vabas olekus on ta ebapüsiv ja laguneb kergesti.

$$2HNO_2 \longrightarrow NO_2 + H_2O + NO.$$

HNO_2 happelised omadused avalduvad nõrgalt, ta on veidi tugevam kui äädikhape. HNO_2 dissotsiatsioonikonstant on 5.10^{-4}.

HNO_2 on oksüdeerivate omadustega, kusjuures ta ise redutseerub tavaliselt kuni NO. Reageerides tugevamate oksüdeerijatega, võib HNO_2 avaldada redutseerivaid omadusi ja oksüdeeruda kuni HNO_3.

HNO_2 soolad, nitritid, on püsivamad kui hape ja lahustuvad hästi vees.

NO_2^- on värvusetud.

1. Hapete toimel lagunevad nitritid, kusjuures eraldub pruuni värvusega gaas - lämmastikoksiid.

$$2KNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2HNO_2\uparrow$$
$$2HNO_2 \longrightarrow NO_2 + NO + H_2O.$$

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi viiakse mõni tilk KNO_2-lahust ja lisatakse 2 - 3 tilka 6 N H_2SO_4-lahust. Eralduv pruun gaas NO_2 on valgel foonil hästi nähtav.

2. $FeSO_4$ ja 2 N H_2SO_4 toimel tekib nitritilahusesse pruun ring /$Fe(NO)SO_4$/ (vt. vastavat NO_3^- reaktsiooni).

3. KJ oksüdeerub nitritite toimel happelises keskkonnas vaba joodini:

$$2KNO_2 + 2KJ + 2H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2NO + J_2 + 2H_2O.$$

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi valatakse mõni tilk KNO_2-lahust, lisatakse 2 - 3 tilka 2 N H_2SO_4-lahust, 2 - 3 tilka KJ-lahust ja 1 - 2 tilka tärkliselahust või bensooli. Eralduv vaba jood avastatakse lahuse siniseks muutumise või bensooli violetse rõnga moodustumise järgi.

4. $KMnO_4$ oksüdeerib nitritioonid kuni nitraatioonideni:

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Koonilisse katseklaasi valatakse 2 - 3 tilka $KMnO_4$-lahust, 2 - 3 tilka 2 N H_2SO_4-lahust ja 5 - 6 tilka KNO_2-lahust. $KMnO_4$-lahus muutub värvituks.

5. Nitritioonide eemaldamine.

Nitritioonid annavad samasuguseid reaktsioone nagu nitraatioonid, seepärast tuleb enne NO_3^- tõestamisele asumist NO_2^- eemaldada. NO_2^- saab eemaldada kuumutamisel tahke NH_4Cl-ga:

$$KNO_2 + NH_4Cl \longrightarrow KCl + N_2\uparrow + 2H_2O.$$

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi valatakse 3 - 4 tilka NO_2^- sisaldavat lahust, lisatakse tahket NH_4Cl kuni küllastatud lahuse saamiseni ja kuumutatakse 5 - 7 minutit veevannil. Saadud lahuse eri osas kontrollitakse NO_2^- eemaldamise täielikkust $KMnO_4$-ga.

§ 101. Atsetaatioonide tõestusreaktsioonid.

CH_3COO^- on äädikhappe anioonid. Äädikhape on nõrk ühealuseline orgaaniline hape. Ta dissotsiatsioonikonstant 18° C juures on $1{,}86 \cdot 10^{-5}$.

Enamik äädikhappesoole, atsetaate, on vees hästi lahustuvad. Raskesti lahustuvad raua, alumiiniumi jt. aluselised soolad /$Fe(OH)_2CH_3COO$, $Al(OH)_2CH_3COO$/.

CH_3COO^- on värvusetud.

1. H_2SO_4 tõrjub atsetaatidest välja vaba CH_3COOH:

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + CH_3COOH\uparrow.$$

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi valatakse 2 - 3 tilka CH_3COONa-lahust ja lisatakse sama hulk 2 N H_2SO_4-lahust. Vedelikku soojendatakse veevannil. CH_3COOH avastatakse iseloomuliku lõhna järgi.

2. Etüülalkohol moodustab äädikhappega äädikhappe-etüülestri:

$$2CH_3COONa + 2C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3COOC_2H_5 + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Reaktsiooni teostamine. Koonilisse katseklaasi viiakse 3 - 4 tilka CH_3COONa-lahust, lisatakse ettevaatlikult 2 - 3 tilka kontsentreeritud H_2SO_4 ja 1 - 2 tilka C_2H_5OH. Segu soojendatakse kergelt veevannil. Äädikhappeetüülester avastatakse iseloomuliku lõhna järgi.

3. $FeCl_3$ moodustab atsetaatidega rauaatsetaadi:

$$3CH_3COONa + FeCl_3 \rightleftarrows Fe(CH_3COO)_3 + 3NaCl.$$

Kuumutamisel moodustub aluselise soola $Fe(OH)_2CH_3COO$ punakaspruun sade:

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

Uuritav lahus ei tohi sisaldada Fe^{3+} sadestavaid ioone (CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, PO_4^{3-} jt.). Seepärast tuleb viimased enne $BaCl_2$ abil välja sadestada. Ka J^- annab $FeCl_3$-ga punakaspruuni värvuse vaba J_2 tekke tõttu. J^- eemaldatakse $AgNO_3$-ga sadestamisel.

§1C2. Kolmanda rühma anioonide segu analüüs.

1. NO_2^- tõestamine. Mõnele tilgale uuritavale lahusele lisatakse 2 - 3 tilka 6 N CH_3COOH- ja 1 - 2 tilka $KMnO_4$-lahust. $KMnO_4$-lahuse valastumine osutab NO_2^- esinemisele.

2. NO_2^- eemaldamine. 8 - 10 tilgale analüüsitavale lahusele lisatakse tahket NH_4Cl kuni küllastatud lahuse saamiseni ning lahust soojendatakse 5 - 7 minutit veevannil. NO_2^- taandub vaba lämmastikuni. (Kindlasti on vaja kontrollida lahuse eri osas NO_2^- täielikku taandumist lahjendatud $KMnO_4$-lahusega).

Lahus sademega tsentrifugeeritakse. NH_4Cl sadet ei vajata. Tsentrifugaati (1) kasutatakse NO_3^- ja CH_3COO^- tõestamiseks.

3. NO_3^- tõestamine. Mõni tilk uuritavat lahust või tsentrifugaati (1) (NO_2^- esinemise puhul analüüsitavas lahuses) kantakse uuriklaasile, lisatakse $FeSO_4$ kristallike ja 1 - 2 tilka kontsentreeritud H_2SO_4. Pruuni rõnga $Fe(NO)SO_4$ moodustumine $FeSO_4$ kristallikese ümber osutab NO_3^- esinemisele.

Kontrollreaktsioon teostatakse difenüülamiiniga.

4. CH_3COO^- avastamine. Mõnele tilgale uuritavale lahusele või tsentrifugaadile (1) (NO_2^- esinemise puhul analüüsitavas lahuses) koonilises katseklaasis lisatakse 2 - 3 tilka $FeCl_3$-lahust ja soojendatakse veevannil. $Fe(OH)_2CH_3COO$ punakaspruuni sademe moodustumine viitab CH_3COO^- esinemisele.

Kontrollreaktsioon teostatakse etüülalkoholiga kontsentreeritud H_2SO_4 manulusel.

Tabel 12.

Anioonide rühmitus ja üldreaktsioonid.

Rühmad	Anioonid	Hõbedasoolad: valem, värvus	Hõbedasoolad: lahustuvus	Reaktsioonid $FeCl_3$-ga	2N H_2SO_4 toimel eralduvad gaasid	Oksüdeerijad anioonid. Tõrjuvad hap.keskk. KJ-lahusest välja J_2	Redutseerijad anioonid. Valastavad $KMnO_4$-lahuse ja J_2-lahuse
Anioonide II rühm	Cl^-	AgCl valge	lahustub lahj. NH_4OH-s		Konts. H_2SO_4 toimel HCl		Valastab $KMnO_4$ happelises keskkonnas soojendamisel
Baariumisoolad lahustuvad vees. Hõbedasoolad ei lahustu vees ega hapetes.	Br^-	AgBr kollakasvalge	Lahustub konts. NH_4OH-s		Konts. H_2SO_4 toimel HBr+Br_2		Valastab $KMnO_4$ happelises keskkonnas
	J^-	AgJ kollane	Ei lahustu NH_4OH-s	Punakaspruun värvus	Konts. H_2SO_4 toimel J_2		Valastab $KMnO_4$ happelises ja leelises keskkonnas
Rühmareaktiiv $AgNO_3$+HNO_3	S^{2-}	Ag_2S must	Lahustub lahj. HNO_3-es keetmisel		H_2S		Valastab $KMnO_4$ happelises ja leelises keskkonnas. Valastab J_2-lahuse.
Anioonide III rühm Baariumi- ja hõbedasoolad lahustuvad vees.	NO_3^-				Konts. H_2SO_4 toimel NO_2		
	NO_2^-				NO_2	Tõrjub KJ-lahusest välja vaba J_2	Valastab $KMnO_4$ happelises keskkonnas
Rühmareaktiiv puudub	CH_3COO^-			Punakaspruun värvus. Keetmisel ja lahjendamisel punakas-	Soojendamisel CH_3COOH		

XVII peatükk.

KEEMILISTE ÜHENDITE SEGU ANALÜÜS.

Enne analüüsile asumist tuleb uuritav tahke aine peenestada uhmris. Saadud pulbriline proov jaotatakse kolme ossa. Ühest osast tõestatakse katioonid, teisest anioonid ning kolmas osa jäetakse varuks. Analüüsi alustatakse tavaliselt katioonide avastamisega, kuna mõningate katioonide kindlakstegemine võimaldab teha järeldusi rea anioonide puudumise kohta ja seega kergendab tunduvalt analüüsi.

Aine lahustamine.

Sobiva lahusti väljaselgitamiseks teostatakse eri katsed aine väikeste osadega.

1. Proovitakse aine lahustuvust külmas destilleeritud vees, mittelahustuvuse korral soojendatakse.

2. Kui aine jääb vees lahustumatuks või lahustub osaliselt, siis uuritakse ta lahustuvust hapetes. Proovitakse aine lahustuvust külmas lahjendatud soolhappes. Selleks töödeldakse vähest hulka ainet katseklaasis 2 N HCl-ga. Seejuures jälgitakse, kas ei eraldu gaase (CO_2, SO_2, H_2S, NO_2), kuna see võimaldab teha järeldusi anioonide CO_3^{2-}, SO_3^{2-} ja NO_2^- olemasolu või puudumise kohta.

Kui aine külmalt ei lahustu, siis soojendatakse. Kui ka sel juhul lahustumist ei toimu, siis asendatakse lahjendatud HCl kontsentreerituga. Mittelahustumise korral viimases proovitakse ainet lahustada algul lahjendatud, siis kontsentreeritud HNO_3-s ja lõpuks kuningvees.

Enamik aineid lahustub ühes nimetatud lahustis. Katioonide analüüsiks lahustatakse umbes 20 - 30 mg uuritavat ainet sobivas lahustis. Pole otstarbekohane kasutada aine suuri koguseid, kuna töötamine seejuures saadud mahukate sademetega on väga tülikas ja aegaviitev. Aine lahustamisel happes tuleb vältida viimase suurt liiga. Kui aine lahusta-

takse HNO_3-s või kuningvees, on vajalik lahuse aurustamine, kuna nimetatud reaktiivide liig oksüdeerib H_2S vabaks väävliks ja alles selle protsessi lõppemisel algab IV rühma katioonide sulfiidide sadestumine. Selleks lisatakse lahusele mõni tilk kontsentreeritud HCl ja aurutatakse peaaegu kuivaks. Jääk lahustatakse vees või, kui vaja, töödeldakse soolhappega.

3. Kui aine ei lahustunud üheski eespool nimetatud lahustis, siis võib see koosneda: vähelahustuvatest sulfaatidest - $BaSO_4$, $CaSO_4$, $PbSO_4$; hõbehalogeniididest - AgCl, AgBr, AgJ; vähelahustuvatest oksiididest - Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, samuti ka SnO_2 ja SiO_2. Siia kuuluvad ka paljud silikaadid, väävel, süsi jt.

Lihtsamal juhul, kui uuritav aine on mingi vähelahustuv sulfaat või hõbehalogeniid, võib analüüsida järgmiselt.

a) Proovitakse aine lahustuvust kontsentreeritud (30 %) ammooniumatsetaadilahuses. Lahustumise korral on uuritavaks aineks $PbSO_4$. Kontrolliks teostatakse saadud lahusega Pb^{2+} ja SO_4^{2-} reaktsioonid.

b) Kui aine ei lahustu ammooniumatsetaadis, töödeldakse teda ammooniumhüdroksiidiga. Lahustumine viitab AgCl esinemisele. Kontrollimiseks hapustatakse saadud /$Ag(NH_3)_2$/Cl-lahus lämmastikhappega, kusjuures AgCl sadestub uuesti.

c) Aine mittelahustumisel NH_4OH-s töödeldakse teda katseklaasis lahjendatud H_2SO_4-ga Zn tükikese juuresolekul. Seejuures toimub AgJ ja AgBr redutseerimine kuni metalse hõbedani, mis sadestub musta pulbrina. Näiteks

$$2AgJ + Zn + H_2SO_4 \longrightarrow 2Ag\downarrow + 2HJ + ZnSO_4.$$

Katseklaasi sisu soojendatakse kergelt ja lastakse 10 - 15 min. seista, seejärel eraldatakse metalne Ag ja lahustatakse lämmastikhappes soojendamisel. Saadud lahusega teostatakse Ag^+ reaktsioonid. Pärast Ag eraldamist jäänud tsentrifugaadist tõestatakse Br^- ja J^-.

d) Kui uuritav aine ei lagune Zn ja H_2SO_4 toimel, siis sulatatakse ta kokku Na_2CO_3 ja K_2CO_3 seguga, et hapetes lahustumatuid sulfaate muuta karbonaatideks. Kokkusulatamist võib

asendada pikaajalise keetmisega kontsentreeritud Na_2CO_3-lahuses.

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4 .$$

Reaktsiooni pöörduvuse tõttu tuleb soolalahust mitu korda vahetada, teda sademelt ettevaatlikult ära valades ja värskega asendades. Seejuures kõrvaldatakse suurem osa reaktsioonil tekkinud Na_2SO_4-st, mille tõttu tasakaal rikutakse ja uued $BaSO_4$ kogused muudetakse $BaCO_3$-ks. Keetmise lõpetamisel tsentrifugeeritakse sade, pestakse hoolikalt, lahustatakse äädikhappes ja tõestatakse II rühma katioone.

Lahustumatud oksiidid Fe_2O_3 ja Al_2O_3 viiakse lahusesse nende sulatamisel $KHSO_4$-ga, kusjuures tekivad vastavad sulfaadid, näiteks

$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O .$$

KASUTATUD KIRJANDUS.

Glinka, N. L., Üldine keemia, ERK, Tallinn 1959.

Remy, N., Lehrbuch des anorganischen chemie, Band I, 11. Auflage, Leipzig 1960.

Алексеев В.Н., Курс качественного химического полумикроанализа, изд. третье, Госхимиздат, Москва, 1958.

Блок Н. И., Качественный химический анализ, Госхимиздат, Л.-М., 1952.

Гарбузов А. И., Мишин В. П., Тиле В. К., Качественный химический полумикроанализ, Медгиз, Москва, 1960.

Клячко Ю. А., Шапиро С. А., Курс химического качественного анализа, Госхимиздат, Москва, 1960.

Крешков А. П., Ярославцев А. А., Курс аналитической химии, Книга первая. Качественный анализ, Госхимиздат, Москва, 1954.

Шемякин Ф. М., Карпов А. Н., Брусенцов А. Н., Аналитическая химия. Часть первая. Качественный химический полумикроанализ, Медгиз, Москва, 1957.

SISUKORD.

S i s s e j u h a t u s .

§ 1. Analüütilise keemia aine ning tema tähtsus teaduses ja praktikas 4

§ 2. Kvalitatiivse analüüsi meetodid 5

§ 3. Kvalitatiivse keemilise analüüsi ajaloost . . 7

E s i m e n e o s a .

K V A L I T A T I I V S E A N A L Ü Ü S I T E O R E E T I L I S E D A L U S E D

I p e a t ü k k . PÕHIMÕISTED LAHUSTEST 9

§ 4. Lahused ja lahuste kontsentratsioonid 9

§ 5. Lahustuvus ja lahustuvust määravad tegurid. . 13

§ 6. Jaotusseadus 17

§ 7. Kolloidlahused 18

Kontrollküsimused ja ülesanded 21

II p e a t ü k k . KEEMILISE REAKTSIOONI KIIRUS JA KEEMILINE TASAKAAL 23

§ 8. Reaktsiooni kiirus 23

§ 9. Pöörduvad ja mittepöörduvad protsessid. Massitoime seadus. Keemiline tasakaal. 25

III p e a t ü k k . ELEKTROLÜÜTILISE DISSOTSIATSIOONI TEOORIA JA IOONNE TASAKAAL ELEKTROLÜÜTIDE LAHUSTES 28

§ 10. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria põhiseisukohad 28

§ 11. Elektrolüütiline dissotsiatsiooni mehhanism. Ioonide hüdratatsioon 29

§12. Elektrolüütiline dissotsiatsiooniaste . . . 30
§13. Elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant . . . 32
§14. Tugevate elektrolüütide teooria põhiseisukohad 32
Kontrollküsimused ja ülesanded. 33

IV peatükk. HAPPED, ALUSED JA SOOLAD 34

§15. Happed, alused ja soolad 34
§16. Keskkonna reaktsioon. 39
§17. Puhverlahused 41
§18. Soolade hüdrolüüs 43
§19. Amfoteersed hüdroksiidid. Amfolüüdid. . . . 47
Kontrollküsimused ja ülesanded. 48

V peatükk. SADEMETE TEKKE JA LAHUSTUMISE TEOORIA 49

§20. Lahustuvuskorrutis. 50
§21. Sademete teke ja lahustumine 53
Kontrollküsimused ja ülesanded 56

VI peatükk. HAPENDUS-TAANDUSREAKTSIOONID . . 57

§22. Hapendus-taandusprotsesside olemus. 58
§23. Hapendajad ja taandajad 59
§24. Hapendus-taandusreaktsioonide võrrandid . . 62
Kontrollküsimused ja ülesanded 64

VII peatükk. KOMPLEKSÜHENDID 66

§25. Kompleksühendite moodustumine 67
§26. Kompleksühendite püsivus 68
§27. Kompleksühendite kasutamine kvalitatiivses analüüsis 69
Kontrollküsimused ja ülesanded 70

Teine osa.

VIII peatükk. KVALITATIIVSE POOLMIKROANALÜÜSI TEHNIKA 71
§28. Töökoht ja töövahendid 71
§29. Tähtsamate operatsioonide teostamise tehnikast 73

§ 30. Reaktsioonide teostamise tingimused ning tehnika 78
Katioonide analüüs 83
§ 31. Sissejuhatus 83
§ 32. Katioonide klassifikatsioon 84

IX peatükk. KATIOONIDE ESIMENE RÜHM 88

§ 33. Rühma iseloomustus 88
§ 34. Esimese rühma katioonide tähtsus meditsiinis 88
§ 35. Kaaliumioonide tõestusreaktsioonid 90
§ 36. Naatriumioonide tõestusreaktsioonid . . . 93
§ 37. Ammooniumioonide tõestusreaktsioonid . . . 94
§ 38. Magneesiumioonide tõestusreaktsioonid. . . 96
§ 39. I rühma katioonide analüüs 100
Kontrollküsimused ja ülesanded 101

X peatükk. KATIOONIDE TEINE RÜHM. 102

§ 40. Rühma iseloomustus 102
§ 41. Teise rühma katioonide tähtsus meditsiinis 102
§ 42. Rühmareaktiivi toime 103
§ 43. Baariumioonide tõestusreaktsioonid 104
§ 44. Kaltsiumioonide tõestusreaktsioonid . . . 105
§ 45. I - II rühma katioonide süstemaatilise analüüsi skeem 110
Kontrollküsimused ja ülesanded 111

XI peatükk. KATIOONIDE KOLMAS RÜHM 112

§ 46. Rühma iseloomustus 112
§ 47. Kolmanda rühma katioonide tähtsus meditsiinis 113
§ 48. Rühmareaktiivi toime 115
§ 49. Alumiiniumioonide tõestusreaktsioonid . . 117
§ 50. Kroomioonide tõestusreaktsioonid 119
§ 51. Raud(III)ioonide tõestusreaktsioonid . . . 120
§ 52. Raud(II)ioonide tõestusreaktsioonid . . . 121
§ 53. Mangaanioonide tõestusreaktsioonid 122
54. Tsinkioonide tõestusreaktsioonid. 123

§ 55. I - III rühma katioonide segu analüüs . . . 125
§ 56. I - III rühma katioonide segu analüüsi skeem. 126
Kontrollküsimused ja ülesanded 135

XII p e a t ü k k . KATIOONIDE NELJAS RÜHM 136

§ 57. Rühma iseloomustus 136
§ 58. Neljanda rühma katioonide tähtsus meditsiinis 138
§ 59. Rühmareaktiivi toime 140
§ 60. Elavhõbe(II)ioonide tõestusreaktsioonid. . 144
§ 61. Vaskioonide tõestusreaktsioonid 145
§ 62. Vismutioonide tõestusreaktsioonid 146
§ 63. Arseen(III)ioonide tõestusreaktsioonid. . 150
§ 64. Arseen(V)ioonide tõestusreaktsioonid . . . 151
§ 65. Antimon(III)ioonide ja antimon(V)ioonide tõestusreaktsioonid 153
§ 66. Tina(II)ioonide tõestusreaktsioonid . . . 157
§ 67. Tina(IV)ioonide tõestusreaktsioonid . . . 158
§ 68. IV rühma katioonide analüüsi skeem . . . 164

XIII p e a t ü k k . KATIOONIDE VIIES RÜHM 167

§ 69. Rühma iseloomustus 167
§ 70. V rühma katioonide tähtsus meditsiinis . . 168
§ 71. Rühmareaktiivi toime 169
§ 72. Hõbeioonide tõestusreaktsioonid. 170
§ 73. Plii-ioonide tõestusreaktsioonid 171
§ 74. Elavhõbe(I)ioonide tõestusreaktsioonid . . 172
§ 75. V rühma katioonide analüüsi skeem. 176
§ 76. I - V rühma katioonide analüüs 178
§ 77. I - V rühma katioonide analüüsi skeem . . 181
Kontrollküsimused ja ülesanded 186
§ 78. Anioonide klassifikatsioon 187
§ 79. Anioonide lahuse valmistamine 189
§ 80. Eelkatsed anioonidele. 189

XIV p e a t ü k k . ANIOONIDE ESIMENE RÜHM 192

§ 81. Rühma iseloomustus 192

§ 82. Esimese rühma anioone sisaldavate hapete tähtsus meditsiinis 192
§ 83. Sulfaatioonide tõestusreaktsioonid . . 194
§ 84. Sulfitioonide tõestusreaktsioonid . . . 195
§ 85. Karbonaatioonide tõestusreaktsioonid. . 197
§ 86. Fosfaatioonide tõestusreaktsioonid. . . 198
§ 87. Boraatioonide tõestusreaktsioonid . . . 199
§ 88. Oksalaatioonide tõestusreaktsioonid . . 200
§ 89. Esimese rühma anioonide segu analüüs. . 203

XV peatükk. ANIOONIDE TEINE RÜHM 205

§ 90. Rühma iseloomustus 205
§ 91. Teise rühma anioone sisaldavate hapete tähtsus meditsiinis 205
§ 92. Kloriidioonide tõestusreaktsioonid . . 207
§ 93. Bromiidioonide tõestusreaktsioonid . . 208
§ 94. Jodiidioonide tõestusreaktsioonid . . . 208
§ 95. Sulfiidioonide tõestusreaktsioonid . . 209
§ 96. Teise rühma anioonide segu analüüs. . . 210

XVI peatükk. ANIOONIDE KOLMAS RÜHM 212

§ 97. Rühma iseloomustus 212
§ 98. Kolmanda rühma anioone sisaldavate hapete tähtsus meditsiinis 212
§ 99. Nitraatioonide tõestusreaktsioonid . . 213
§100. Nitritioonide tõestusreaktsioonid . . . 215
§101. Atsetaatioonide tõestusreaktsioonid . . 216
§102. Kolmanda rühma anioonide segu analüüs . 217

XVII peatükk. KEEMILISTE ÜHENDITE SEGU ANALÜÜS 220

KASUTATUD KIRJANDUS 223

Hind 43 kop.