

V. TALI

Kvalitatiivse
poolmikro-
analüüsi
praktikum

NA

V. TALI

A-30029

KVALITATIIVSE
POOLMIKROANALÜÜSI
PRAKTIKUM

VIIES, ÜMBERTÖÖTATUD TRÜKK

Kunstiliselt kujundanud E. Tali

Eesti NSV Põllumajanduse Ministeeriumi poolt lubatud kasutada õpevahendina Eesti Põllumajanduse Akadeemias

Raamatus on esitatud praktilised juhised kvalitatiivseks keemiliseks poolmikroanalüüsiks koos vajalike teoreetiliste alustega. Käsitletavate ioonide ja analüüsiobjektide valik on tehtud põllumajanduslike kõrgemate õppeasutuste analüütilise keemia programmi alusel. Raamat on määratud põhiliselt Eesti Põllumajanduse Akadeemia agronoomia, zootehnika, veterinaaria ja metsamajanduse üliõpilastele, kuid on abivahendina kasutatav ka põllumajanduslikes tehnikumides analüütilise keemia õpetamisel.

N



EESSÕNA

Käesolev raamat on kvalitatiivse poolmikroanalüüsi laboratoorsete tööde juhendiks Eesti Põllumajanduse Akadeemia agronoomia, zootehnika, veterinaaria ja metsamajanduse üliõpilastele.

Võrreldes eelmiste trükkidega on viiendas trükis ionide ja analüüsiobjektide valikut kohandatud mainitud erialadel kehtivatele programmidele; lisatud on analüüsi teadlikuks teostamiseks vajalike teoreetiliste küsimuste käsitlemine. Materjali ulatus ja esituslaad on õppeplaanis analüütilise keemia laboratoorseteks töödeks ettenähtud aja piiratuse tõttu konspektiivne. Autor pidas võimalikuks mitte käsitleda selliseid teoreetilisi küsimusi, mis on üliõpilastele hästi tuntud anorgaanilise keemia kursusest.

Vaatamata raamatu piiratud mahule on teoreetilisi küsimusi püütud esitada kaasaegsel teaduslikul tasemel. Et süvendada üliõpilaste iseseisvat tööd raamatuga, on teoreetiliste küsimuste käsitlemise järel antud rida iseseisvaks lahendamiseks määratud ülesandeid, mille lahenduste õigsust saab kontrollida raamatu viimases peatükis toodud vastuste järgi.

Kvalitatiivse analüüsi poolmikrometod on Eesti Põllumajanduse Akadeemias kasutusel kümnekond aastat ja on end täiel määral õigustanud. Võrreldes klassikalise makrometodiga annab see tunduvalt reaktiivide ja materjalide kokkuhoidu, analüüs nõuab märksa vähem aega ning laboratooriumi saastumine kahjulike gaasidega on peaaegu välditud. Töö väikeste ainehulkadega kasvatab üliõpilastes täpsust ja korraarmastust.

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

Katioonide analüütiline klassifikatsioon, mida raamatus kasutatakse, tuleneb N. A. Menšutkini klassifikatsioonist, mida õigustatult peetakse üheks õnnestunumaks.

Käesolevas lühikeses praktikumijuhendis leiavad käsitlemist ainult kvalitatiivse analüüsi põhimõisted ja -meetodid. Põhjalikumaid andmeid üksikute küsimuste kohta tuleb seetõttu otsida ulatuslikumatest õpikutest.*

Käsikirja lugesid läbi ja tegid rea väärtuslikke märkusi Eesti Põllumajanduse Akadeemia keemia kateedri õppejõud dots. H. Jalviste, farmaatsiakandidaat E. Neufeld ja assistent E. Männik, kellele lubatagu siinkohal avaldada sügavaimat tänu.

Autor on tänulik kõigile käesoleva raamatu kasutajaile, kes omapoolsetest soovidest, märgatud puudustest ja ebatäpsustest autorile teatavad aadressil: Tartu, Eesti Põllumajanduse Akadeemia keemia kateeder, I. V. Mitšurini t. 36.

Autor

Tartu 1968

* V. N. Aleksejev. Kvalitatiivne keemiline poolmikroanalüüs. Kirjastus «Valgus», Tallinn, 1965.

И. К. Цитович. Курс аналитической химии. Издательство «Высшая школа», Москва, 1964.

1. SISSEJUHATUS

Analüütiline keemia on teadus, mille ülesandeks on ainete ja nende segude koostise uurimine. Analüütiline keemia jaguneb kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks analüüsiks. Esimese ülesandeks on tundmatu aine või segu koostisosade kindlakstegemine, teise ülesandeks koostisosade hulga määramine. Enamasti eelneb kvalitatiivne analüüs kvantitatiivsele, sest kvantitatiivse määramise meetodi valimiseks on oluline teada segu koostist.

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

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

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

Loomakasvatuse produktiivsuse ja põllumajanduslike kultuuride saagikuse tõstmise ülesanded on tihedas seoses mulla koostise uurimisega, makro- ja mikroelementide määramisega selles, väetiste ja mürkkemikaalide analüüsiga ning taime- ja loomakasvatuse toodangu pideva kontrolliga. Agrokeemilise analüüsi teoreetilise ja meetodilise aluse moodustab analüütiline keemia.

Ka kõigis teistes rahvamajandusharudes rakendatakse analüütilise keemia meetodeid. Keemilise analüüsi teel kontrollitakse tööstusettevõtetes saabuvasid tooraineid ja ka toodangu vastavust riiklikele standarditele. Paljude tehnoloogiliste protsesside kontroll põhineb samuti analüütilise keemia meetoditel.

Õppides analüütilist keemiat, omandab üliõpilane teoreetilisi teadmisi ja praktilisi oskusi, mis on vajalikud mitmete eriainete, nagu mullateaduse, maaviljeluse, agrokeemia, loomade ja taimede füsioloogia, mikrobioloogia, farmakoloogia, taimekaitse, põllumajandusliku toodangu keemilise töötlemise protsesside, põllumajandusloomade söötmise jt. mõistmiseks. Analüütilise keemia meetodite valdamiseta ei ole mõeldav agronoomilise, veterinaarse või zootehnilise eksperimendi korraldamine.

2. KVALITATIIVSE ANALÜÜSI PÕHIPRINTSIIBID

2.1. KVALITATIIVSE ANALÜÜSI MEETODID

Uuritava aine kvalitatiivse koostise määramine võib toimuda keemilistel, füüsikalistel või füüsikalise-keemilistel meetoditel.

Keemilised meetodid põhinevad keemilistel muundumistel, mis kulgevad lahustes ja viivad iseloomulike omadustega sademete, värviliste või gaasiliste ühendite tekkele. Iooni Fe^{3+} esinemist uuritavas lahuses näiteks tõestab $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ sinise sademe tekkimine kaaliumheksatsüanoferraadi(II) lahuse toimetel.

Paljusid keemilisi meetodeid peetakse õigustatult klassikalisteks ja hästi kontrollituiks, kuid nende tundlikkus ja rakendamiskiirus ei vasta sageli kaasaegse teaduse ja tööstuse nõuetele. Sellistel juhtudel kasutatakse mõningaid füüsikalise ja füüsikalise-keemilise analüüsi meetodeid.

Füüsikalised meetodid põhinevad ainete keemilise koostise ja füüsikaliste omaduste vahelisel sõltuvusel. Kõige olulisemad neist on optilised meetodid, nagu spektraalanalüüs, luminescentsanalüüs ja refraktomeetria. Ulatuslikult rakendatakse agrookeemias, biookeemias ja füsioloogias märgitud aatomite meetodit.

Spektraalanalüüsil viiakse aine põleti leeki (või elektrikaarleeki) ja uuritakse seejuures tekkiva kiirguse spektrit. Elementidele iseloomulikele lainepikkustele vastavate joonte esinemine spektris tõestab nende elementide esinemist uuritavas aines, joonte heledus aga võimaldab määrata elementide hulki. Meetod on kiiresti rakendatav ja väga tundlik (võimaldab avastada üksikuid elemente kogustes 10^{-6} — 10^{-8} g).

Luminescentsanalüüsil kasutatakse mõnede ainete võimet helendada (lumineseerida) ühe või teise lainepikkusega kiirguse või katoodkiirte toimel. Uuritava aine koostis tehakse kindlaks helenduse laadi järgi. Luminesentsi esilekutsumiseks kasutatakse tavaliselt ultraviolettkiirgust. Luminescentsanalüüs on spektraalanalüüsist tundlikum (võimaldab avastada aineid kogustes 10^{-10} — 10^{-13} g), kuid lumineseerimisvõimelised on ainult üksikud ained.

Refraktomeetria aluseks on murdumisnäitaja määramine valguse üleminekul ühest keskkonnast teise, näiteks õhust lahusesse. Murdumisnäitaja, lahustunud aine kontsentratsiooni ja molekulaarse struktuuri vahel valitseb kindel sõltuvus. Selle tõttu saab murdumisnäitaja järgi kindlaks teha analüüsitava aine keemilist loomust või puhtusastet.

Füüsikalise-keemiliste meetodite puhul kasutatakse ära ainete füüsikaliste omaduste muutumist nende keemilisel reageerimisel. Kõige rohkem rakendatakse kvalitatiivses analüüsis kromatograafiat ja polarograafiat.

Olenevalt nähtustest, millel põhineb kromatograafiline analüüs, eristatakse adsorptsiooni-, ionivahetus-, sadesutus- ja jaotuskromatograafiat.

Adsorptsioonikromatograafia aluseks on uuritava segu lahuse komponentide valikadsorptsioon tahkel pulbrilisel adsorbendil. Adsorbentidena kasutatakse mitmesuguseid oksiide (Al_2O_3 , MgO , SiO_2 jt.), soolasid (CaCO_3 jt.) ja orgaanilisi aineid (tärklis, tselluloosipulber jt.). Lahuse filtreerumisel läbi adsorbendiga täidetud klaastoru (kromatograafilise kolonni) paigutuvad uuritava segu komponendid adsorbendisambas üksikute tsoonidena, sest igal ainel on erinev adsorbeerumisvõime. Kui ained on värvilised, siis on igal tsoonil oma iseloomulik värvus, mis võimaldab otsustada vastava aine esinemise üle uuritavas lahuses. Värvusetu ained muudetakse nähtavaks sobivate reaktiivide abil. Kolonnis adsorbeerunud ained saab sobiva lahustiga järk-järgult välja pesta. Kogudes kolonnist väljuvat vedelikku fraktsioonidena, saadakse nn. vedelikkromatogramm.

Ionivahetus-kromatograafia põhineb vahetusadsorptsioonil, mille puhul adsorbeeruvate ionide asemel läheb adsorbendi koostisest lahusesse ekvivalentne hulk

teisi ioone. Niisuguseksioonivahetuseks võimelisi adsorbente nimetatakse ioonitideks e.ioonivahetajateks (vastavalt kationiidid, mis vahetavad katioone, ja anioniidid, mis vahetavad anioone). Kõige sagedamini kasutatakse ioonitidena mitmesuguseid sünteetilisi vaike, permutiiti jt. aineid.

Sadestuskromatograafia aluseks on raskesti lahustuvate ühendite fraksioneeriva sadestamise printsiip. Uuritav lahustatakse läbi mingi sadestiga segatud adsorbendi samba. Lahuses olevad ioonid sadestuvad seejuures raskesti lahustuvate ühenditena lahustuvuse suurenemise järjekorras.

Jaotuskromatograafia põhineb lahustunud ainete jaotumisel kahe teineteisega mitteseguneva lahusti vahel vastavalt jaotusseadusele. Kui lahustiteks on veega mittesegunev orgaaniline lahusti ja vesi, siis väljendab jaotusseadust valem

$$\frac{C_0}{C_v} = K,$$

kus C_0 — aine kontsentratsioon orgaanilises lahustis,

C_v — aine kontsentratsioon vees,

K — konstantne suurus, mida nimetatakse jaotumisteguriks.

Ühtede ja samade lahustite puhul on eri ainetel erisugused jaotumistegurid. Kui lasta uuritava segu lahusel imenduda mingit sobivat adsorbenti (näiteks silikageeli, tärklis) sisaldavasse kolonni ja kolonni sisu seejärel pesta veega mitteseguneva lahustiga, jaotuvad lahustunud ained adsorbendi poorides mõlema lahusti vahel. Suurema jaotumisteguriga ained, mis paremini lahustuvad orgaanilises lahustis, liiguvad kolonnis kiiremini ülalt alla kui väiksema jaotumisteguriga ained. Nii eralduvad uuritava segu komponendid kolonnis üksteisest ja neid on võimalik sealt sama lahustiga järk-järgult välja uhta.

Kui jaotuskromatograafias kasutatakse vesifaasi kandjana filterpaberit (nn. kromatograafilist paberit), siis nimetatakse meetodit paberkromatograafiaks.

Kromatograafilised analüüsimeetodid võimaldavad kiiresti ja suhteliselt lihtsate vahenditega analüüsida väikesi ainehulki. Selle tõttu on nad laboratoorses praktikas väga levinud.

Polarograafiline analüüs põhineb lahustes toimuvatel elektrolüütilistel protsessidel. Uuritavat lahust elektrolüüsitakse elavhõbe-tilkkatoodiga seadmes (polarograafis). Pinge muutumisega kaasneb seejuures voolutugevuse muutumine, mida seade automaatselt registreerib kõverana. Kõvera järgi saab lahuses sisalduvaid katioone nii kvalitatiivselt kui ka kvantitatiivselt määrata. Meetodi tundlikkus on suur ja tema rakendamiseks kulub vähe aega.

Suure rakendamiskiiruse ja tundlikkuse tõttu kasutatakse füüsikalise-keemilise analüüsi meetodeid ulatuslikult analüüsipraktikas.

Põhilisteks kvalitatiivse analüüsi meetoditeks on siiski keemilised meetodid, mille puhul tõestatav element või ioon viiakse mõnesse iseloomulike omadustega ühendisse. Seejuures toimuvat keemilist muundumist nimetatakse analüütiliseks reaktsiooniks ja seda esilekutsuvad ainet reaktiiviks.

Olenevalt analüüsiks kasutatava aine hulgast ja analüüsitehnikast eristatakse kvalitatiivse analüüsi makro-, mikro-, poolmikro- ja ultramikromeetodeid. Makroanalüüsiks kasutatakse võrdlemisi suuri ainehulki, enamasti 0,5—1,0 g (20—100 ml). Mikroanalüüsiks kasutatavad ainehulgad on umbes 100 korda väiksemad. Mikroanalüüsiks on vajalikud spetsiaalsed seadmed, analüüsi käik on keerukas ja analüüsitehnika väga täpne. Makro- ja mikroanalüüsi vahel asub poolmikroanalüüsi valdkond. Uuritava aine hulk on selle meetodi puhul 20—25 korda väiksem makroanalüüsiks kasutatavast (umbes 25—50 mg tahket ainet või 1—4 ml lahust). Seadmed pärinevad nii makro- kui ka mikrotehnikast; nende kõrval kasutatakse mõningaid spetsiaalselt poolmikromeetodi jaoks loodud seadmeid. Enamik analüütilisi operatsioone toimub väikesemõõtmelistes katseklaasides. Ultramikroanalüüsi puhul uuritakse 1 milligrammist väiksemaid ainehulki, kusjuures analüütilisi operatsioone teostatakse mikroskoobi all.

Tavaliste, katseklaasides teostatavate reaktsioonide kõrval on mõnikord otstarbekas rakendada spetsiaalseid meetodeid, nagu näiteks mikrokristalloskoopiat ja tilkanalüüsi. Mikrokristalloskoopilised reaktsioonid teostatakse esemeklaasil ning eralduvaid iseloomuliku kuju ja värvusega kristalle vaadeldakse mikroskoobiga.

Tilkanalüüsiks kantakse tilk uuritavat lahust ja tilk reaktiivilahust filterpaberiribale. Otsitava elemendi esinemise üle otsustatakse tekkinud laigu värvuse järgi.

2.2. ANALÜÜTILISED REAKTSIOONID JA NENDE TEOSTAMISE VIISID

Analüütilisi reaktsioone võib teostada «kuival» ja «märgjal» teel. Kuivreaktsioonide puhul on nii uuritav aine kui ka reaktiivid tahkes olekus, märgreaktsioonide korral aga jälgitakse uuritava aine ja reaktiivide vastastikust toimet lahustes.

Kuivreaktsioonide hulka kuuluvad leegi värvimise reaktsioonid, värviliste helmeste tekkitamine ja uuritava aine sulandamine sobivate ainetega.

Plaatina- või kroomnikkeltraadi silmusel gaasileeki viiduna annavad mõnede metallide soolad leegile iseloomuliku värvuse. Naatriumi soolad näiteks värvivad leegi kollaseks, kaaliumi soolad violetseks, strontsiumi soolad karmiinpunaseks jne. Selle tõttu võimaldab leegi värvimise reaktsioon kindlaks teha nimetatud elementide sisaldumist uuritavas aines.

Naatriumtetraboraatdekahüdraadi (booraksi) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ja naatriummammooniumvesinikfosfaattetraahüdraadi $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kokkusulatamisel mõnede metallide sooladega platinatraadi silmusel gaasileegis saadakse iseloomuliku värvusega helmed.

Mõnede metallide soolade sulandamisel Na_2CO_3 ja KNO_3 seguga saadakse värvilisi sulameid. Mangaani ühendid näiteks annavad Na_2MnO_4 tekke tõttu rohelist sulami.

Kuivreaktsioone rakendatakse kvalitatiivses analüüsis piiratult. Neid kasutatakse peamiselt eelkatseteks.

Enamikul juhtudel puuduvad võimalused elementide otseseks määramiseks tahkes aines. Seetõttu lahustatakse uuritav aine vees või sobivas happes ning aine koostis tehakse kindlaks märgreaktsioonide abil.

Et anorgaanilised ühendid on vesilahustes alati suuremal või väiksemal määral ionideks dissotsieerunud, siis seisneb analüüs ionide määramises. Analüüsiks kasuta-

takse reaktsioone, mille kulgemisega kaasneb mingi väliselt märgatav muutus, nagu lahuse värvuse muutumine (värvusreaktsioonid), sademe tekkimine või lahustumine (sadestusreaktsioonid), gaaside eraldumine. Enamasti kasutatakse värvus- ja sadestusreaktsioone.

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

2.3. KVALITATIIVSETE REAKTSIOONIDE TUNDLIKKUS JA SPETSIIFILISUS

Analüütilised reaktsioonid peavad olema küllalt tundlikud. Reaktsiooni tundlikkust väljendatakse tõestatava miinimumiga või piirlahjendusega. Tõestatav miinimum on väikseim ainehulk, mida antud reaktsioon võimaldab lahuses tõestada. Ainehulka väljendatakse seejuures miljondikes grammides — mikrogrammides (μg). $1 \mu g = 10^{-6}$ g. Piirlahjendus näitab, missugune on aine väikseim kontsentratsioon, mille puhul reaktsioon annab veel positiivse tulemuse. Piirlahjendust väljendab suhe $1 : G$, kus G on lahusti kogus kaaluosades ühe kaaluosa tõestatava aine võiiooni kohta lahuses.

Tundlikkuse kõrval on olulise tähtsusega ka reaktsiooni spetsiifilisus. Spetsiifiliseks nimetatakse reaktsiooni, mis võimaldabiooni tõestada uuritavas lahuses teiste ionide manulusel (näiteksiooni NH_4^+ tõestamine leeliseega soojendamise teel). Spetsiifilisi reaktsioone tuntakse vähe. Enamasti kasutatakse selektiivseid reaktsioone, mis annavad ühesuguse tulemuse mitmeiooni puhul. Reaktsiooni selektiivsuse aste on seda suurem, mida vähem on ioone, mille puhul reaktsioon annab positiivse tulemuse.

Sageli mõjustavad reaktsiooni tulemust mõned kõrvalised ioonid, mis reaktiiviga otseselt ei reageeri. Niisuguseiooni kontsentratsiooni suurenemisel suureneb ka tema mõju ning tõestatavaiooni ja kõrvaliseiooni kontsentratsioonide teatava piirsuhte puhul muutub reaktsioon

kasutuskõlbmatuks. Iooni Pb^{2+} näiteks saab KI abil mikro-kristalloskoopiliselt tõestada ainult siis, kui ioonide Cu^{2+} kontsentratsioon ei ületa ioonide Pb^{2+} kontsentratsiooni rohkem kui 25 korda. Järelikult on piirsuhe

$$Pb^{2+} : Cu^{2+} = 1 : 25.$$

Kõrvaliste ioonide mõju saab vältida nende «maskeerimise» teel; selleks kasutatakse aineid, mis viivad segavad ioonid püsivate komplekside koostisse ja vähendavad seega nende kontsentratsiooni lahuses. Nii näiteks saab iooni Cu^{2+} «maskeerida» KCN abil; Cu^{2+} läheb sel juhul $[Cu(CN)_4]^{3-}$ koostisse ega sega enam Pb^{2+} tõestamist.

2.4. OSITIANALÜÜS JA SÜSTEMAATILINE ANALÜÜS

Spetsiifilised reaktsioonid võimaldavad vastavaid ioone tõestada ositianalüüsi meetodil uuritava lahuse üksikosades, osutamata tähelepanu teistele lahuses olevatele ioonidele.

Spetsiifiliste reaktsioonide puudumisel kasutatakse selektiivseid reaktsioone. Selektiivsete reaktsioonide kasutamiseks on välja töötatud analüüsi süstemaatiline käik, mille kohaselt iga iooni tõestamisele asutakse alles pärast kõigi seda segavate ioonide eelnevat kindlakstegemist ja lahusest kõrvaldamist. Seega kasutatakse analüüsi süstemaatilises käigus reaktsioone ioonide tõestamiseks (tõestusreaktsioonid) ja nende eraldamiseks üksteisest (eraldusreaktsioonid). Viimased põhinevad peamiselt eraldatavate ioonide analoogiliste ühendite lahustuvuse erinevustel.

2.5. KATIOONIDE ANALÜÜTILINE KLASSIFIKATSIOON JA RÜHMAREAKTIIVID

Anorgaaniliste ainete kvalitatiivne analüüs jaguneb katioonide ja anioonide analüüsiks.

Tõestatavad katioonid jagatakse analüüsi käigus rühmadeks, mis eraldatakse üksteisest nn. rühmareaktiivide abil. Viimased on sellised reaktiivid, mis sadestavad ainult antud rühma katioone. Rühmareaktiividena

kasutatakse soolhapet, vesiniksulfiidi, ammooniumsulfiidi ja ammooniumkarbonaati.

Rühmareaktiivi abil saadud sade lahustatakse uuesti. Nii saadakse lahus, mis sisaldab ainult ühe rühma katioone ja on seetõttu palju lihtsama koostisega. Selles lahuses tõestatakse katioonid sobivate reaktsioonide abil (mõnel juhul jagatakse keemilistelt omadustelt sarnased ioonid enne seda veel omakorda alarühmadeks).

Katioonide analüütilisi rühmi on viis.

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

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

Kolmandasse analüütilisse rühma kuuluvad perioodilisuse süsteemi kolmanda rühma elemendid ja neljanda perioodi siirdeelemendid, välja arvatud vask. Kolmandat analüütilist rühma iseloomustab see, et siia kuuluvate katioonide sulfiidid on vees lahustumatud, kuid lahustuvad lahjendatud mineraalhapetes. Kolmanda rühma katioonid sadestuvad ammooniumsulfiidi või vesiniksulfiidi toimel ammoniakaalses keskkonnas.

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

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

Viiendasse analüütilisse rühma kuuluvad perioodilisuse süsteemi neljanda (tina) ja viienda rühma elemendid (arseen, antimon), mille sulfiidid on happelised.

Viienda rühma katioonid nagu neljanda rühma katioo-

nidki sadestatakse vesiniksulfiidiga happelises keskkonnast. Viienda rühma katioonid eraldatakse neljanda rühma katioonidest ammoniumpolüsulfiidiga või leelismetallide sulfiididega, mille toimetel viienda rühma sulfiidid lahustuvad (SnS ei lahustu leelismetallide sulfiidide toimetel, tema lahustamiseks tuleb kasutada ammoniumpolüsulfiidi või ta eelnevalt oksüdeerida).

Tabelis 1 on toodud katioonide jaotus analüütilisteks rühmadeks.

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

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

Pärast kloriidide sademe eraldamist juhitakse lahusesse vesiniksulfiidi. Happelises keskkonnas sadestuvad IV ja

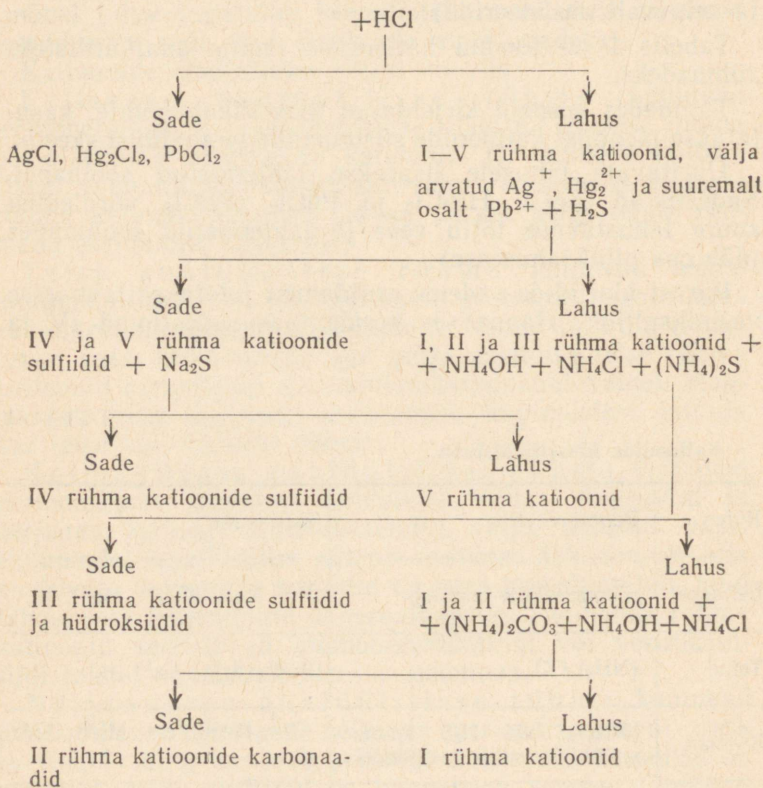
Tabel 1

Katioonide klassifikatsioon

Rühm	Rühmareaktiiv	Katioonid
Esimene	rühmareaktiiv puudub	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} jt.
Teine	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} jt.
Kolmas	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ või H_2S ammoniumhüdrosiidi manulusel	Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} jt.
Neljas	H_2S soolhappelises keskkonnas I alarühm sadestub HCl toimetel	I alarühm (kloriidid ei lahustu vees): Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} II alarühm (kloriidid lahustuvad vees): Cu^{2+} , Hg^{2+} jt.
Viies	H_2S soolhappelises keskkonnas (järgneb sulfiidide lahustamine ammoniumpolüsulfiidi, Na_2S või K_2S abil)	As^{3+} , As^{5+} jt.

V rühma kationide sulfiidid. Sadet töödeldakse leelis-
metalli sulfiidi lahusega. IV rühma kationide sulfiidid
jäävad seejuures lahustumatuks, V rühma kationide sul-
fiidid aga lahustuvad.

Uuritav lahus, mis sisaldab kõiki katioone



Pärast IV ja V rühma kationide sulfiidide eraldamist muudetakse lahus ammooniumhüdroksiidi abil aluseliseks ja lisatakse ammooniumsulfidi. Viimane sadestab III rühma katioonid. Pärast III rühma kationide eraldamist ja vastavat ettevalmistust lisatakse filtraadile ammooniumkarbonaati, mis sadestab II rühma katioonid karbonaati-dena. Filtraati jäävad I rühma katioonid.

Õeldu nähtub ka eespool toodud skeemist.

3. KVALITATIIVSE POOLMIKROANALÜÜSI VAHENDID JA TEHNIKA

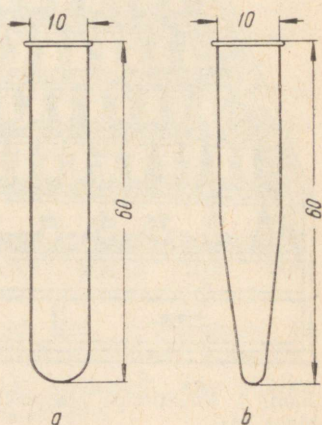
3.1. VAHENDID JA TEHNIKA

Kvalitatiivse analüüsi poolmikromeetodil on makromeetodiga võrreldes rida iseloomulikke jooni, millest olulisemad on järgmised.

1. Analüüsiks vajalik uuritava aine hulk on väike (0,025—0,050 g tahket ainet või 1—4 ml vedelikku). See võimaldab tööd märgatavalt kiirendada ja reaktiive kokku hoida.

2. Reaktsioonid teostatakse tavalistest katseklaasidest väiksemates poolmikrokatseklaasides või koonusekujulistes tsentrifuugiklaasides (joon. 1).

3. Sademe eraldamine lahusest toimub filtreerimise

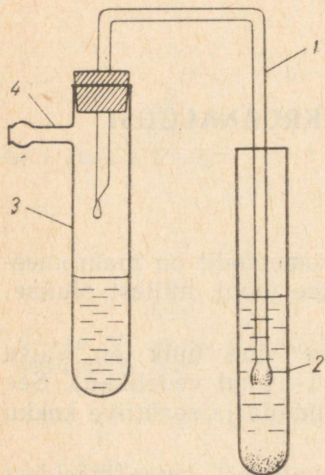


Joon. 1. Katseklaasid:

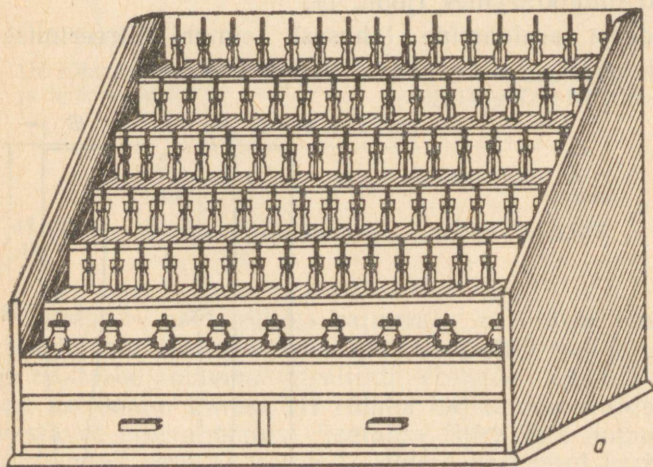
- a* — silindriline poolmikrokatseklaas;
- b* — koonusekujuline tsentrifuugiklaas

asemel tsentrifugeerimise teel. Erandjuhtudel kasutatakse eriseadmeid mikrofiltrereerimiseks (joon. 2).

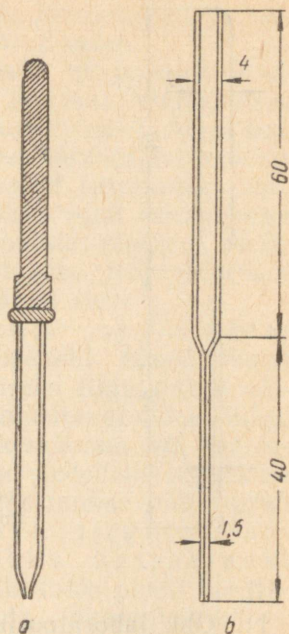
4. Kõiki reaktiive hoitakse spetsiaalsetes pipetiga varustatud katseklaasides, mis paiknevad töölaual puitalusel (joon. 3).



Joon. 2. Seade mikrofiltrereerimiseks:
 1 — filtreerimistoru; 2 — toru laiend
 vatt-tampooni jaoks; 3 — filtraadi vastu-
 võtja; 4 — toru vaakumpumbaga ühen-
 damiseks



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



Joon. 4. Pipetid:

a — reaktiivide ja lahuste lisamiseks; *b* — lahuste eraldamiseks sademetelt

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

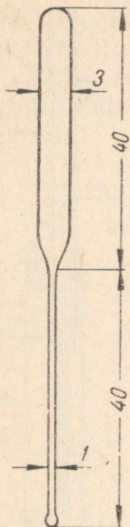
6. Vedelike tõstmiseks ühest anumast teise või sademelt eraldamiseks kasutatakse väikesi gradueerimata pipette (joon. 4).

7. Katseklaaside väikeste mõõtmete tõttu on vajalik nende sisu hoolikas segamine lisatava reaktiiviga. Selleks kasutatakse vastavaid klaaspulki (joon. 5).

8. Kogu poolmikroanalüüsiks vajalik varustus paikneb üliõpilase töölaual.

9. Analüütilisteks operatsioonideks (näiteks lahustamiseks, aurustamiseks, hõõgutamiseks) kulub väga vähe aega.

10. Et reaktiivide, destilleeritud vee, filterpaberi ja elektrienergia kulu väheneb poolmikromeetodi rakendamisel mitukümmend korda, siis on võimalik analüüsiks kasutada puhtamaid ja kallimaid reaktiive.



Joon. 5. Klaaspulk vedelike segamiseks

11. Õhk laboratooriumis saastub kahjulike gaaside ja aurudega tunduvalt vähem kui makromeetodi puhul.

Väikeste ainehulkade analüüs nõuab erakordset tähelepanelikkust, kõigepealt aga eeskujulikku korda ja puhtust töös.

Kasutatavad anumad peavad olema täiesti puhtad. Juba vähene mustus anuma seinal võib rikkuda analüüsi ja põhjustada ebaõigeid resultate. Seetõttu tuleb klaas- ja portselan anumaid pesta otsekohe pärast kasutamist. Anumat (katseklaasi, keeduklaasi, uuriklaasi) loputatakse algul korduvalt kraaniveega, seejärel kõrvaldatakse seinal jäänud sademeosakesed katseklaasiharjaga ning korratakse loputamist algul kraaniveega ja seejärel destilleeritud veega. Kui sade kõrvaldub anuma seinalt raskesti, võib tema lahustamiseks kasutada lahjendatud mineraalhappeid (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) või leelisi (NaOH , KOH , NH_4OH). Seda on aga otstarbekohane teha ainult siis, kui on teada, milles sade lahustub. Anumaid pestakse ka kroomseguga ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ küllastunud lahus kontsentreeritud väävelhappes), KMnO_4 sooja aluselise lahusega või kuuma seebilahusega. Pärast puhastamist ülalmainitud pesuveelikega tuleb anumad korduvalt

(mitte vähem kui 5 korda) loputada kraaniveega ja seejärel vähemalt 2—3 korda destilleeritud veega.

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

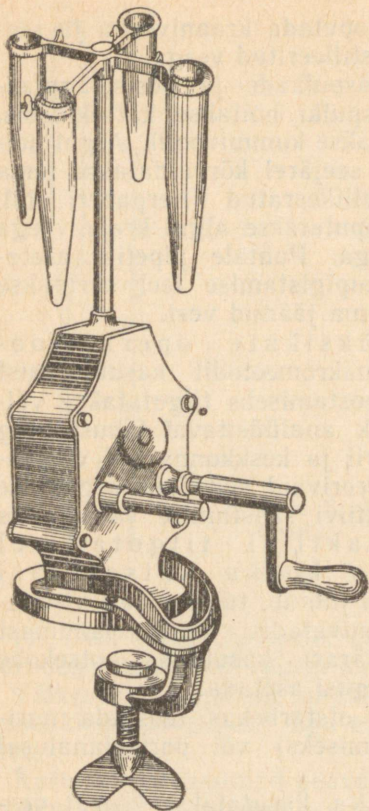
Pipeti pesemiseks eemaldatakse kummivoolik. Algul hoitakse pipetti kraanivee joas, seejärel kõrvaldatakse tema seinale jäänud saastained rullikeeratud filterpaberi abil. Sel teel puhastatud pipetti loputatakse algul kraaniveega ja seejärel destilleeritud veega. Puhtale pipetile asetatakse taas voolik, mille kokkupigistamise teel surutakse pipeti otsast välja sinna pidama jäänud vesi.

Poolmikromeetodi üksikute operatsioonide tehnika erineb makromeetodil kasutatavaist võttest. Mingi reaktsiooni teostamiseks tilgutatakse väikesesse katseklaasi mõni tilk analüüsitavat lahust ning lisatakse sobival temperatuuril ja keskkonna *pH* väärtusel tilkhaaval reaktiivi. Reageerivaid vedelikke segatakse hoolikalt klaaspulgaga. Reaktiivi saastumise vältimiseks tuleb jälgida, et reaktiivi tilgutamisel pipeti ots ei puutuks kokku katseklaasi seinaga. Kui see aga siiski juhtub, tuleb pipett viivitamatult puhtaks pesta ja kuivatada. Reaktiivianumast väljavõetud pipett tuleb pärast kasutamist otsekohe samasse reaktiivianumasse tagasi asetada.

Mõningaid reaktsioone on otstarbekas teostada uuriklaasil (sademe tekke jälgimiseks) või portselanalusel (värvusreaktsioonid).

Lahuste soojendamiseks kasutatakse keevat veevanni, liivavanni või põleti leeki. Veevanniks võib olla 100—150 ml mahutav keeduklaas, mis on 3/4 mahuni veega täidetud ja mida soojendatakse läbi asbestvõrgugaasipõleti vähendatud leegiga. Katseklaasis oleva vedeliku soojendamiseks asetatakse katseklaas traadist hoidjas keevasse vette. Veevanni kasutatakse ka lahuste kontsentreerimisel (aurustamisel soovitava mahuni). Seda on otstarbekas teha uuriklaasil. Kuivaks aurustamine toimub aga portselankausis või tiiglis liivavannil. Katseklaase soojendatakse põleti mikroleegil, hoides katseklaasi leegist sellisel kaugusel, et lahus keemisel välja ei pritsiks.

Sadestusreaktsioone teostatakse väikestes katseklaasides. Suuri katseklaase kasutatakse ainult katioonide väljasadestamiseks rühmareaktiividega. Sadestatakse



Joon. 6. Käsi-sentrifuug

enamasti kuumast lahusest. Sadestamiseks kasutatavat reaktiivi lisatakse lahusele tilkhaaval, segades reaktsioonisegu pidevalt klaaspulgaga. Sade eraldatakse lahusest enamasti käsi-sentrifuugi abil (joon. 6).

Käsi-sentrifuugil on hülsid katseklaaside paigutamiseks. Katseklaaside purunemise vältimiseks paigutatakse hülside põhja vatti. Sademe eraldamiseks lahusest asetatakse kahte teineteise vastas asuvasse hülssi ühesuguse suurusega katseklaasid, mis on täidetud ühesuguse hulga vedelikuga. Kui on vaja eraldada sade lahusest ainult ühes katseklaasis, siis valatakse vastas asuvasse katseklaasi tasakaalustamiseks samasugune hulk vett. Selle nõude

täitmata jätmine võib tsentrifuugi tarvitamiskõlbmatuks muuta.

Tsentrifuug pannakse sujuvalt käima. Seejärel antakse tsentrifuugile paari vändapöördega maksimaalne pöörlemiskiirus, vabastatakse käepide ja lastakse tsentrifuugil vabalt pööreldes seisma jääda (mitte pidurdada!). Praktiliselt piisab sademe eraldamiseks umbes pooleminutilise tsentrifugeerimisest.

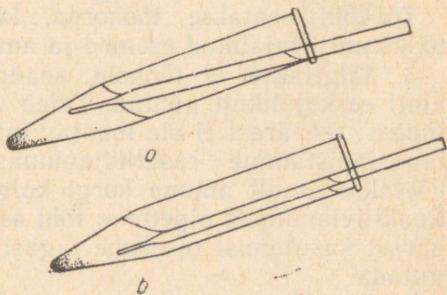
Kui katseklaas on tsentrifuugi hülsist välja võetud, lisatakse sademel olevale selgele vedelikule 1—2 tilka sadestamiseks kasutatud reaktiivi ja jälgitakse, kas tekib sadet või hägu. Sademe või häo tekkimisel lisatakse veel 2—3 tilka sadestusreaktiivi ja tsentrifugeeritakse uuesti. Operatsiooni korratakse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

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

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

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

Kui eraldatud sadet kasutatakse edasiseks analüüsiks, siis tuleb teda hoolikalt pesta. Halvasti pestud sade põh-



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

justab ebatäpsust, sest ta on lahusega läbi imbunud ja sisaldab lahuses olevaid ioone. Sademe pesemine on üsna raske ülesanne, sest sade on tsentrifugeerimise tõttu enamasti tihe ja tugevasti kinnitunud katseklaasi seinale.

Sademe pesemiseks lisatakse katseklaasi, millest on pipetiga eraldatud emalahus, kuni 1/4 katseklaasi mahust destilleeritud vett (või vastava elektrolüüdi lahust). Sadet segatakse hoolikalt klaaspulga abil ja tsentrifugeeritakse. Tsentrifugaati ei kasutata. Praktiliselt puhta sademe saamiseks piisab enamasti kahe- kuni kolmekordsest pesemisest.

Hästi pestud sade lahustatakse sobivas lahustis (happes, leelises või soolalahuses). Täielikuks lahustamiseks vajalik lahustihulk lisatakse sademele tilkhaaval, segu pidevalt klaaspulgaga segades. Kui osutub vajalikuks lahustada ainult osa sademest, siis suspendeeritakse sade pärast pesuvee kõrvaldamist vedeliku jäägis, juhtides sinna pipetist õhujoa. Sama pipetiga võetakse osa suspensioonist ja kantakse teise katseklaasi, kus see lahustatakse sobivas lahustis.

3.2. TÖÖTAMISE KORD KVALITATIIVSE ANALÜÜSI LABORATOORIUMIS

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

2. Kõigepealt tutvutakse poolmikroanalüüsiks kasutatava reaktiivide komplektiga.

Töökoht seatakse töökorda, kõrvaldades laualt kõik tööks mittevajalikud esemed ja anumad.

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

4. Analüüsitava ainet ja reaktiivi tuleb analüüsiks võtta eeskirjas ettenähtud hulgal, mis tagab optimaalsed reaktsioonitingimused. Tuleb luua reaktsiooniks vajalik keskkonna pH ning seda kontrollida sobiva indikaatoriga.

5. Kõik analüüsi käigus saadavad lahused ja sademed tuleb varustada sedelitega, millele kantakse vajalikud

andmed. See võimaldab teostada üheaegselt mitut analüütilist operatsiooni ja vajaduse korral mõnda neist korrata.

6. Kvalitatiivse analüüsi laboratoorsetel töodel toimub üksteise järel kolme liiki tööülesannete täitmine: 1) töetusreaktsioonide teostamine, 2) tuntud keemilise koostisega lahuse või tahke aine analüüs ja 3) analüütiline kontrolltöö (tundmatu koostisega aine analüüs). Kontrolltöö tegemisele võib asuda alles pärast tutvumist ionide reaktsioonidega ja tuntud koostisega aine analüüsi.

Reaktsioonide tulemused kantakse laboratoorsesse protokollis. Mustandmärkmeid ei ole lubatav teha, sest ümberkirjutamisel võivad tekkida vead. Protokollis kantakse: a) analüüsitava objekti nimetus, b) kasutatava reaktiivi nimetus, c) reaktsiooni võrrand ja d) reaktsiooni väline efekt (sademe eraldumine, selle värvus, kristalsus või amorfsus, lahustuvus, lahuse värvuse muutumine, eralduvate gaaside omadused jne.).

Süsteemaatilise analüüsi teostamisel tuleb protokollis kanda ka analüüsi skeem ja resultaadid.

7. Töötamisel tuleb täita kõiki laboratoorse töö ohutuse nõudeid.

4. KATIOONIDE I JA II ANALÜÜTILINE RÜHM

TEOREETILISED KÜSIMUSED

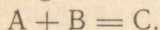
4.1. MASSITOIMESADUS JA SELLE RAKENDAMINE HOMOGEENSETE SÜSTEEMIDE PUHUL

Massitoimeseadus

Keemilise reaktsiooni kiiruse mõõduks on reageerivate ainete kontsentratsioonide muutus ajaühikus. Ainete kontsentratsioone väljendatakse seejuures tavaliselt molaarsuses.

Seos reaktsiooni kiiruse ja reageerivate ainete kontsentratsiooni vahel väljendub massitoimeseaduses: *keemilise reaktsiooni kiirus on võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega.*

Olgu antud reaktsioon



Rakendades massitoimeseadust, saame

$$v = k \cdot [A] \cdot [B],$$

kus v — reaktsiooni kiirus,

k — antud reaktsiooni jaoks muutumatu temperatuuri ja rõhu puhul konstantne suurus, mida nimetatakse reaktsiooni kiiruse konstandiks,

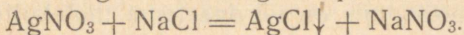
$[A]$ ja $[B]$ — reageerivate ainete molaarsed kontsentratsioonid.

Kui $[A] = [B] = 1$ mool/l, siis on reaktsiooni kiirus võrdne kiiruse konstandiga:

$$v = k.$$

Ülaltoodud massitoimeseaduse formuleering on rakenda-

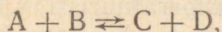
tav pöördumatute reaktsioonide puhul, mis antud tingimustel kulgevad praktiliselt lõpuni, nagu näiteks



Kvalitatiivses analüüsis tuleb aga sageli kasutada pöörduvaid reaktsioone, s. o. selliseid reaktsioone, mis üheaegselt kulgevad kahes teineteisele vastupidises suunas. Pärisuunalise reaktsiooni kulgemisel vähenevad lähteainete kontsentratsioonid ja kiirus kahaneb. Samal ajal aga kasvab vastassuunalise reaktsiooni kiirus.

Kui pärisuunalise ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused saavad võrdseks, saabub keemiline tasakaal.

Olgu tegemist pöörduva reaktsiooniga



kus A, B, C ja D on reageerivad ained. Kui pärisuunalise ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused on vastavalt v_1 ja v_2 , siis

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

ja

$$v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D].$$

Et tasakaalumomendil $v_1 = v_2$, võime kirjutada

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D].$$

Võrrandit teisendades saame

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}.$$

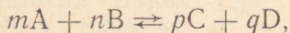
Suhe $\frac{k_1}{k_2}$ on konstantne suurus, mida nimetatakse tasakaalukonstandiks ja tähistatakse tähega K :

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}.$$

Saadud võrrand väljendab matemaatiliselt massitoimeseadust pöörduvate reaktsioonide puhul ja teda sõnastatakse järgmiselt.

Keemilise tasakaalu korral on reaktsiooni produktide kontsentratsioonide korrutise ja lähteainete kontsentratsioonide korrutise suhe antud reaktsiooni ja antud temperatuuri puhul konstantne suurus.

Kui reaktsioonist võtab osa mingi aine mitu molekuli, siis tõstetakse selle aine kontsentratsioon tasakaalukonstandi võrrandis astmesse, mis on võrdne tema molekulide arvuga. Näiteks kui



siis

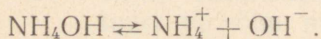
$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}.$$

Temperatuuri muutumisel muutuvad tunduvalt ka reaktsioonide kiirused. Et pärisuunalise ja vastassuunalise reaktsiooni kiiruste muutused pole tavaliselt võrdsed, siis järelikult sõltub tasakaalukonstant temperatuurist.

Käesolevas peatükis käsitleme lähemalt võimalusi massitoimeseaduse rakendamiseks analüütiliste iooni-reaktsioonide puhul.

Dissotsiatsiooniaste

Kui elektrolüüdid lahustuvad vees, siis lagunevad nad ionideks (elektrolüütiline dissotsiatsioon). Analüüsis kõige sagedamini kasutatavad märgreaktsioonid on seetõttu ionireaktsioonid. Elektrolüüdid jagunevad tugevateks ja nõrkadeks. Tugevad elektrolüüdid dissotsieeruvad ionideks täielikult, nõrgad elektrolüüdid aga mittetäielikult. Nõrkade elektrolüütide dissotsiatsioon on pöörduv protsess. Üheaegselt molekulide lagunemisega ionideks (dissotsiatsiooniga) toimub lahuses ka sellele vastupidine protsess, ionide ühinemine molekulideks (molarisatsioon), näiteks



Arvu, mis näitab, missugune osa elektrolüüdi molekulidest esineb lahuses ionidena, nimetatakse elektrolüütilise dissotsiooni astmeks ja tähistatakse tähega α :

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

kus n — dissotsieerunud elektrolüüdi molaarne kontsentratsioon,

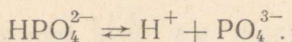
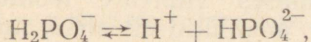
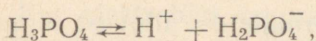
N — lahustunud elektrolüüdi molaarne üldkontsentratsioon.

Sageli väljendatakse dissotsiatsiooniastet protsentides:

$$\alpha\% = \alpha \cdot 100.$$

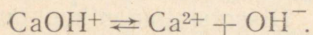
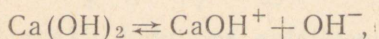
Dissotsiatsiooniaste sõltub elektrolüüdi loomusest ja lahuse kontsentratsioonist. Kontsentratsiooni vähenemisel (lahuse lahjendamisel) dissotsiatsiooniaste suureneb.

Elektrolüüdid mitmevalentsete anioonide või katioonidega, välja arvatud lihtsoolad, dissotsieeruvad järguliselt. Näiteks ortofosforhape dissotsieerub kolmes järgus:

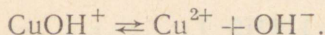
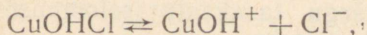
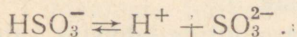
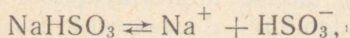


Dissotsiatsioon toimub kõige tugevamini esimeses järgus (0,1 M lahuses $\alpha = 26\%$), nõrgemini teises ($\alpha = 0,11\%$) ja väga nõrgalt kolmandas järgus ($\alpha = 0,001\%$).

Hüdroksiidide järgulise dissotsiatsiooni näitena võib tuua $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dissotsiatsiooni:



Vesiniksoolad ja hüdroksiidsoolad dissotsieeruvad samuti järguliselt:



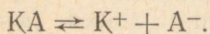
Dissotsiatsioonikonstant

Massitoimeseadus on rakendatav ainult nõrkade elektrolüütide lahjendatud lahuste puhul, kus valitseb keemiline tasakaal dissotsiatsiooni ja molarisatsiooni vahel. Kontsentreeritud lahustes ja tugevate elektrolüütide lahustes

on ionide liikumine takistatud, ja seda rohkem, mida suurem on nende arv lahuses. Selle tõttu on ionide näilik kontsentratsioon väiksem kui analüütiliselt määratav kontsentratsioon. Öeldut arvestades tuleb tasakaalukonstandi avaldisse asetada reageerivate ionide või molekulide näiliked kontsentratsioonid, nn. aktiivsused (vt. lk. 33). Aktiivsuse mõistet kasutades saame massitoimeseaduse sõnastada järgmiselt: *keemilise reaktsiooni kiirus on võrdeline reageerivate ainete aktiivsuste korrutisega, mille astmenäitajad võrduvad nende ainete stöhhiomeetriliste koefitsientidega.*

Vaatleme nüüd nõrkade elektrolüütide alluvust massitoimeseadusele eeldusel, et lahuses viibivate ionide aktiivsused on võrdsed nende analüütiliselt määratud kontsentratsioonidega, s. o. $a = C$.

Võtame näitena nõrga elektrolüüdi KA, mis lahuses dissotsieerudes annab ionid K^+ ja A^- :



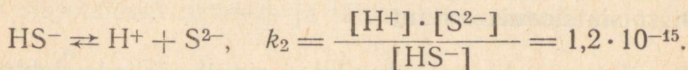
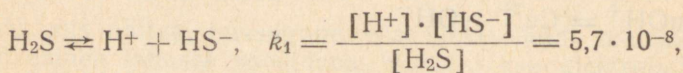
Rakendades massitoimeseadust dissotsiatsiooni tasakaalule, saame

$$\frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]} = K.$$

Tasakaalukonstanti K nimetatakse sel juhul dissotsiatsioonikonstandiks. Dissotsiatsioonikonstant iseloomustab elektrolüüdi võimet dissotsieeruda ionideks.

Erinevalt dissotsiatsiooniastmest ei sõltu nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant lahuse kontsentratsioonist ja iseloomustab seetõttu elektrolüüdi dissotsieerumisevõimet paremini kui dissotsiatsiooniaste.

Järguliselt dissotsieeruvate elektrolüütide lahustes kujuneb mitu tasakaalu. Iga järgu tasakaalu iseloomustab oma dissotsiatsioonikonstant, näiteks



Binaarse nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooniastme ja dissotsiatsioonikonstandi vahel valitseb kindel seos. Kui tähistame elektrolüüdi kontsentratsiooni tähega C (mool/l)

ja dissotsiatsioonistme tähega α , siis dissotsieerumata elektrolüüdi kontsentratsioon on $C - \alpha C = (1 - \alpha)C$ ja igaiooni kontsentratsioon αC . Asetades leitud suurused dissotsiatsioonikonstandi võrrandisse, saame

$$\frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = K.$$

See võrrand väljendab Ostwaldi lahjendusseadust ja võimaldab arvutada elektrolüüdi dissotsiatsioonist mitmesugustel kontsentratsioonidel, kui dissotsiatsioonikonstant on teada.

Kui elektrolüüt on väga nõrk ja lahus ei ole liiga lahjendatud, siis on dissotsiatsioonist α väike ja suurus $1 - \alpha$ erineb vähe ühest. Sel juhul $\alpha^2 \cdot C \approx K$ ja

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Näide. Leida äädikhappe dissotsiatsioonist ja vesinikioonide kontsentratsioon 0,1-molaarses lahuses, kui $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Kasutades Ostwaldi lahjendusseaduse lihtsustatud valemit, saame

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1,3 \cdot 10^{-2} = 0,013 \text{ ehk } 1,3\%,$$

$$[\text{H}^+] = \alpha C = 0,013 \cdot 0,1 = 0,0013 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ g-ioon/l.}$$

Ostwaldi lahjendusseadusest nähtub, et nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonist suureneb lahuse lahjenemisel, s.o. kontsentratsiooni vähenemisel. Nii on äädikhappe 0,01M ja 0,001M lahustes dissotsiatsioonistmed vastavalt $4,2 \cdot 10^{-2}$ (4,2%) ja $1,3 \cdot 10^{-1}$ (13%).

Tähtsamate nõrkade elektrolüütide dissotsiatsioonistmed ja dissotsiatsioonikonstandid on toodud lisas 2 ja 3 (lk. 157 ja 158).

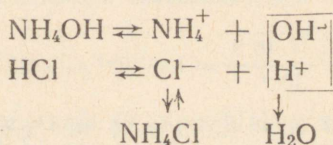
Ioonide tasakaalu nihkumine

Dissotsiatsioonikonstandi võrrandist nähtub, et ühe lahuses olevaiooni kontsentratsiooni muutumine kutsub esile ionide tasakaalu nihkumise (K väärtus seejuures ei muutu). Seega saab nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonist tasakaalu nihutada soovitavas suunas.

Näiteks selleks, et II rühma kationide sadestamisel

ammooniumkarbonaadiga ammoniakaalses keskkonnas jääks magneesium lahusesse, tuleb vähendada ionide OH^- kontsentratsiooni lahuses. Selleks lisatakse NH_4Cl . Ammooniumioonide kontsentratsiooni suurenemine lahuses kutsub esile tasakaalu nihkumise dissotsieerumata NH_4OH molekulide tekke suunas. Selle tõttu väheneb ionide OH^- kontsentratsioon ja neid ei piisa enam magneesiumi sadestamiseks hüdroksiidina. Järelikult: *sanimelise (ühise)iooni viimine lahusesse vähendab nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooni.*

Kui aga, vastupidi, on vaja suurendada nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooni, viiakse lahusesse niisuguseid ioone, mis seovad vähemalt ühe elektrolüüdi dissotsieerumisel tekkivatest ionidest veelgi väiksema dissotsiatsiooniastmega ühendina. Nii näiteks ionide H^+ viimisel NH_4OH lahusesse ühinevad lahuses viibivad ionid OH^- vesinikioonidega vähedissotsieeruvateks H_2O molekulideks ja tasakaal nihkub paremale seni, kuni kõik NH_4OH molekulid on lagunened ionideks:



Järelikult: *kui lahusesse viiakse ioone, mis seovad nõrga elektrolüüdi dissotsieerumisel tekkinud ionid vähedissotsieeruvate ühenditena, siis suureneb elektrolüüdi dissotsiatsioon.*

Aktiivsustegur ja lahuse ioontugevus

Nagu nägime, viib nõrkade elektrolütide dissotsiatsioon keemilisele tasakaalule, mida saab iseloomustada dissotsiatsioonikonstandiga. *Tugevate elektrolütide dissotsiatsioon aga ei allu massitoimeseadusele, sest nad on vesilahustes täielikult ionideks lagunened.* Siiski, määrates dissotsiatsiooniastet elektrijuhtivuse kaudu või mõne teise meetodiga, saadakse väärtused, mis on ühest väiksemad. Selle põhjuseks on, et nende meetodite puhul ei arvestata

elektrostaatilist mõju, mida igale ioonile avaldab teda ümbritsevatest vastandlaengulistest ioonidest koosnev ioon atmosfäär. Ioonidevaheline vastastikune mõju pidurdab ioonide liikumist tugeva elektrolüüdi lahuses, vähendab sellega lahuse elektrijuhtivust ja muudab teisi omadusi. Lahuse elektrijuhtivuse või mõne teise omaduse põhjal leitud α kujutab enesest tugevate elektrolüütide puhul seetõttu mitte tegelikku, vaid näilikku dis-sotsiatsiooniaset, mis näitab, et ioonidevaheliste jõudude pidurdava toime tõttu juhib vastav elektrolüüt voolu nii, nagu ei oleks lahuses tegelikult ioonideks lagunenud kõik tema molekulid, vaid ainult suurusega α võrduv osa neist.

Tugevate elektrolüütide lahustes olevate ioonide reageerimisvõime täpsemaks iseloomustamiseks kasutatakse aktiivsuse mõistet. Iooni aktiivsuseks (a) nimetatakse antud iooni näilikku kontsentratsiooni, millele vastavalt see ioon toimib keemiliste reaktsioonide puhul. Iooni aktiivsuse a ja tegeliku kontsentratsiooni C vahel valitseb olenevus

$$a = f \cdot C,$$

kus f on aktiivsustegur. Siit

$$f = \frac{a}{C}.$$

Aktiivsustegur iseloomustab ioonidevaheliste jõudude mõju iooni reageerimisvõimele. Kui $f < 1$, siis on iooni liikumine pidurdatud. Sel juhul $a < C$, s.t. antud hulk ioone toimib nii, nagu oleks neid vähem. Kui $f = 1$, siis $a = C$. See tähendab, et ioon toimib vastavalt oma analüütiliselt määratavale kontsentratsioonile. Seda esineb ainult nõrkade elektrolüütide lahustes ja tugevate elektrolüütide väga lahjendatud lahustes, kus ioonidevahelised kaugused on küllalt suured.

Tugevate elektrolüütide lahustes, mis ei ole väga lahjendatud, erineb ioonide aktiivsus tunduvalt nende kontsentratsioonist. Arvutustel, mis on seoses tugevate elektrolüütide reageerimisvõimega, sealhulgas ka massitoimeseaduse võrrandis, tuleb ioonide kontsentratsioonide asemel seetõttu kasutada aktiivsusi.

Kasutades kontsentratsioonide asemel aktiivsusi, saame massitoimeseaduse võrrandile anda kuju, mis rahuldab tasakaalukonstandi püsivuse nõudeid ka tugevate elektro-

lühitide puhul. See seletub asjaoluga, et ionide tasakaalust lahuses ei võta osa kogu tugeva elektrolüüdi kontsentratsioonile vastav katioonide ja anioonide hulk, vaid ainult teatav, aktiivsusega määratud osa sellest.

Lahjenduse suurenemisel ligineb aktiivsus a teoreetiliselt võimalikule kontsentratsioonile C . Lõpmatu lahjenduse korral $a = C$ ja $f = 1$. Väga lahjendatud lahuse puhul järelikult võib massitoimeseaduse võrrandis aktiivsused asendada kontsentratsioonidega. Aktiivsustegur on seega suurus, millega tuleb korrutada tugeva elektrolüüdi ionide kontsentratsioone selleks, et elektrolüüt alluks täpselt massitoimeseadusele.

Rakendades aktiivsusteguri mõistet, saame elektrolüüdi KA dissotsiatsioonikonstandi avaldada kujul

$$K_a = \frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{KA}} = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]} \cdot \frac{f_{K^+} \cdot f_{A^-}}{f_{KA}}$$

Võttes $f_{KA} = 1$ ja kasutades ionide keskmist aktiivsustegurit $f = \sqrt{f_{K^+} \cdot f_{A^-}}$, saame

$$K_a = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]} \cdot f^2.$$

Analüütiliselt määratud kontsentratsioonide alusel arvatud dissotsiatsioonikonstandi K_c ja aktiivsuste järgi leitud dissotsiatsioonikonstandi K_a vahel valitseb järelikult seos

$$K_a = f^2 \cdot K_c.$$

Mida suurem on lahuse kontsentratsioon, seda suurem on erinevus K_a ja K_c vahel.

Iooni aktiivsustegur sõltub peale tugeva elektrolüüdi kontsentratsiooni veel ka kõigi teiste lahuses viibivate ionide kontsentratsioonidest.

Kõikide ionide vastastikuse toime iseloomustamiseks kasutatakse lahuse ioontugevuse (μ) mõistet. Ioontugevus arvutatakse võrrandist

$$\begin{aligned} \mu &= 1/2(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + C_3Z_3^2 + \dots + C_nZ_n^2) = \\ &= 1/2 \sum_1^n CZ^2, \end{aligned}$$

kus C_1, C_2, C_3 jne. on ionide tasakaalukontsentratsioonid lahuses, Z_1, Z_2, Z_3 jne. aga vastavate ionide laengud.

Lahuse ioontugevus võrdub lahuses viibivate ionide kontsentratsioonide (g-ioon/l) ja laengute ruutude korrutiste poole summaga.

Näiteks kui lahuses on üheaegselt 0,01 mooli CaCl_2 ja 0,1 mooli KNO_3 , siis ioontugevus

$$\mu = 1/2([\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + 2[\text{Cl}^-] \cdot 1^2 + [\text{K}^+] \cdot 1^2 + [\text{NO}_3^-] \cdot 1^2).$$

CaCl_2 ja KNO_3 kui tugevad elektrolüüdid on lahuses täielikult dissotsieerunud. Seega

$$\mu = 1/2(0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,13.$$

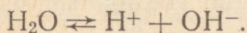
Lahuste ioontugevuse suurenemisel vähenevad ionide aktiivsustegurid.

Analüütilises praktikas esineb lahuses enamasti mitu täpselt teadmata kontsentratsioonigaiooni, mis teeb aktiivsustegurite kasutamise arvutamisel võimatuks. Ionide aktiivsused asendatakse sellistel juhtudel kontsentratsioonidega, kusjuures tugevate elektrolüütide dissotsiatsioon loetakse täielikuks.

Nõrkade elektrolüütide lahustes on aktiivsustegurid arvuliselt lähedased ühele. Nende lahuste omadusi määravad seega ionide tegelikud kontsentratsioonid. Tugevate elektrolüütide manulusel aga muutuvad ka nõrkade elektrolüütide ionide aktiivsustegurid ühest väiksemaks ja nende ionide käitumist reaktsioonides määravad aktiivsused.

Vee dissotsiatsioon ja vesinikueksponent (pH)

Puhas vesi juhib väga nõrgalt elektrivoolu. Järelikult on vee molekulid ainult vähesel määral dissotsieerunud ionideks:



Rakendades vee dissotsiatsiooni tasakaalule massitoime-seadust, saame

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{f^2 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (tempe-}$$

ratuuril 22 °C).

Et vee dissotsiatsiooniastme ($\alpha = 10^{-9}$) ja dissotsiatsioonikonstandi (10^{-16}) väärtused on väga väikesed, siis

võib vee dissotsieerumata molekulide aktiivsust $a_{\text{H}_2\text{O}}$ vaadelda konstantse suurusena ja pidada seda võrdseks vee esialgse kontsentratsiooniga:

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const.}$$

Temperatuuril 22 °C on ühes liitris vees 997,8 g ehk 55,4 mooli vett ($997,8 : 18,02 = 55,4$). Vee aktiivsus (kontsentratsioon) on järelikult 55,4 mool/l.

Seega temperatuuril 22 °C

$$\begin{aligned} a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} &= f^2 \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,4 = 1 \cdot 10^{-14}. \end{aligned}$$

Vesinikioonide ja hüdroksiidioonide aktiivsuste korrutis on antud temperatuuril konstantne suurus, mida nimetatakse veeioonkorrutiseks ja tähistatakse $K_{\text{H}_2\text{O}}$.

Puhta vee ioontugevus on praktiliselt võrdne nulliga ja vesinikioonide ning hüdroksiidioonide aktiivsustegurid võrduvad ühega. Selle tõttu on ionide aktiivsused võrdsed nende grammioonsete kontsentratsioonidega:

$$a_{\text{H}^+} = f \cdot [\text{H}^+] = [\text{H}^+]$$

ja

$$a_{\text{OH}^-} = f \cdot [\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]$$

ning veeioonkorrutist väljendab võrrand

$$K_{\text{H}_2\text{O}}^{22^\circ} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (g-ioon/l)}^2.$$

Veeioonkorrutise võrrandist nähtub, et *kuidas ka ei muutuks H^+ ja OH^- kontsentratsioonid vees või lahjendatud vesilahustes, nende korrutis jääb antud temperatuuril ligikaudu konstantseks suuruseks.*

Et vee elektrolüütiline dissotsiatsioon on endotermiline protsess, siis põhjustab temperatuuri tõus vee dissotsiatsiooniastme suurenemist. Seetõttu sõltub veeioonkorrutis temperatuurist. Nii näiteks

$$K_{\text{H}_2\text{O}}^{0^\circ} = 0,13 \cdot 10^{-14}, \quad K_{\text{H}_2\text{O}}^{22^\circ} = 1 \cdot 10^{-14}, \quad K_{\text{H}_2\text{O}}^{50^\circ} = 5,6 \cdot 10^{-14},$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}}^{100^\circ} = 74 \cdot 10^{-14}.$$

Temperatuuri tõusmisel nullist saja kraadini suureneb $K_{\text{H}_2\text{O}}$ seega 570 korda.

Veeioonkorrutisest järeldub, et igasuguses vesilahuses sisaldub alati kindlas vahekorras nii vesinik- kui ka

hüdrosiidioone. Kui neist ühtede kontsentratsioon on teada, siis on teiste kontsentratsioon kergesti leitav. Selle tõttu saab nii lahuse happelisust kui ka aluselisust kvantitatiivselt iseloomustada vesinikioonide kontsentratsiooni kaudu.

Puhtas vees on

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

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ g-ioon/l.}$$

Happelistes lahustes on $[H^+] > 10^{-7}$ g-ioon/l ja aluselistes lahustes $[H^+] < 10^{-7}$ g-ioon/l.

Lahuse happelisuse või aluselise väljendamine vesinik- või hüdrosiidioonide aktiivsusega (kontsentratsiooniga) on negatiivse astmenäitaja tõttu ebamugav. Selle tõttu kasutatakse keskkonna reaktsiooni iseloomustamiseks vesinik- või hüdrosiidioonide aktiivsuse asemel nende aktiivsuse negatiivset logaritmi. Vesinikioonide aktiivsuse negatiivset logaritmi nimetatakse vesinikueksponentiks ja tähistatakse pH :

$$pH = -\log a_{H^+}.$$

Hüdrosiidioonide aktiivsuse negatiivset logaritmi nimetatakse hüdrosiidiekspONENTiks ja tähistatakse pOH :

$$pOH = -\log a_{OH^-}.$$

Et $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14}$, siis $pH + pOH = 14$.

Neutraalse lahuse $pH = 7$, happelise lahuse $pH < 7$ ja aluselise lahuse $pH > 7$. Tugevalt happelist keskkonda iseloomustab pH 0–3, nõrgalt happelist pH 4–6, nõrgalt aluselise pH 8–10 ja tugevalt aluselise pH 11–14.

Kui vesilahuse pH on 3–11 ja lahuse ioontugevus on väike, siis võib aktiivsustegurit lugeda praktiliselt võrdses ühega. Järelikult

$$a_{H^+} = [H^+] \text{ ja } a_{OH^-} = [OH^-],$$

millest

$$pH = -\log [H^+]$$

ja

$$pOH = -\log [OH^-].$$

Täpsetel arvutustel, või kui lahus ei vasta eespool toodud eeldustele, tuleb arvestada ionide aktiivsusi.

Lahuste pH väärtustel on praktilises analüüsis väga suur tähtsus. Neid tuleb arvestada nii ionide sadestamisel kui ka sademete lahustamisel.

Kõige lihtsamalt saab lahuse pH määrata indikaatorite abil, mille värvus muutub vastavalt vesinikioonide kontsentratsioonile lahuses.

Vesinikioonide kontsentratsiooni järgi saab kergesti leida hüdroksiidioonide kontsentratsiooni:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

ja vastupidi:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

Puhverlahused

Lahuseid, mis on võimelised säilitama praktiliselt muutmatusena keskkonna pH -d tugeva happe või tugeva leelise väikeste hulkade lisamisel, nimetatakse puhverlahusteks ehk puhversegudeks. Vesinikioonide kontsentratsioon ei muutu praktiliselt ka puhverlahuste lahendamisel veega. Puhverlahuste valmistamiseks kasutatakse nõrkade hapete või aluste ja nende soolade segusid, neutraalsete ja happeliste soolade segusid või kahe happelise soola segusid.

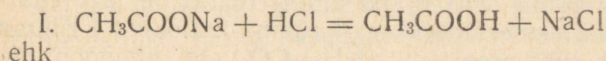
Kõige sagedamini kasutatakse kvalitatiivses analüüsis järgmisi puhverlahuseid.

Puhverlahuse nimetus	Koostis (vahekord 1:1)	pH
Formiaatpuhver	$\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$	3,7
Atsetaatpuhver	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	4,7
Fosfaatpuhver	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	6,8
Ammooniumpuhver	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	9,3

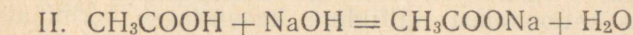
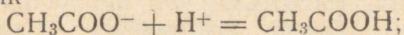
Näidetena vaatleme atsetaatpuhvrit ja ammooniumpuhvrit.

Atsetaatpuhvri puhverdustoime on seletatav järgmiselt: happe lisamisel seovad puhverlahuses oleva soola atsetaat-

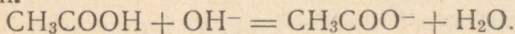
ioonid happe vesinikioonid vähedissotsieeruvad äädik-
happeks, leelise lisamisel aga seovad puhverlahuse äädik-
happe vesinikioonid leelise hüdroksiidioonid vee molekuli-
deks. Lisatavad vesinik- või hüdroksiidioonid reageeri-
vad niisiis puhversegu ühe komponendiga, moodustades
nõrga elektrolüüdi, näiteks



ehk

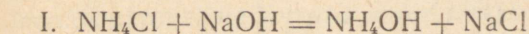


ehk

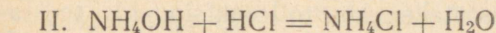
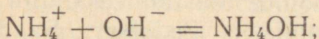


Seejuures muutuvad segu komponentide kontsentratsio-
ioonid, kuid see avaldab vähe mõju lahuse pH väärtusele.

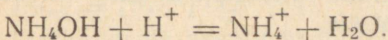
Protsesse, mis toimuvad leelise või happe lisamisel
ammooniumpuhverlahusele, võib väljendada järgmiselt:



ehk



ehk



Võrranditest näeme, et leelise lisamisel ammoonium-
puhverlahusele seovad puhverlahuse koostises oleva tu-
geva elektrolüüdi NH_4Cl dissotsieerumisel tekkivad ammoo-
niumioonid leelise hüdroksiidioonid vähedissotsieeruva-
teks NH_4OH molekulideks. Selle tõttu ei suurene OH^-
kontsentratsioon lahuses ja pH jääb muutumatuks.

Happe lisamisel ammooniumpuhverlahusele ühinevad
happe vesinikioonid puhversegu ammooniumhüdroksiidi
hüdroksiidioonidega vähedissotsieeruvateks vee molekuli-
deks. Selleks kuluvad hüdroksiidioonid asenduvad NH_4OH
dissotsiatsiooni tulemusel uutega ja lahuse pH jääb prak-
tiliselt muutumatuks.

Tugevate hapete ja leeliste väikeste hulkade lisamisel
jääb puhverlahuse pH peaaegu muutumatuks. Alläs happe
või leelise suurte hulkade toimet kaotab puhverlahus puh-
verduisvõime.

Puhverlahuse võimet hoida pH väärtust praktiliselt

konstantsena iseloomustatakse puhverdusmahutavuse abil. Viimane on seda suurem, mida rohkem grammekvivalente tugevat hapet või leelist on vaja lisada liitrile puhverlahusele, et muuta tema pH -d ühe ühiku võrra.

Analüüside puhul tuleb sageli kasutada puhverlahuseid, sest paljud ioonid sadestuvad ainult teataval pH väärtustel. Nii näiteks eraldatakse II rühma katioonid I rühma katioonidest rühmareaktiivi $(NH_4)_2CO_3$ abil ammooniumpuhverlahuse manulusel. Tsingi eraldamisel teistest III rühma katioonidest sulfiidina kasutatakse formiaatpuhverlahust, mille pH väärtusel kõigi teiste selle rühma katioonide sulfiidid on lahustuvad.

4.2. MASSITOIMESADUSE RAKENDAMINE HETEROGEEN- SETE SÜSTEEMIDE PUHUL

Vähelahustuvate ühendite sadestamist kasutatakse kvalitatiivses analüüsis üksikute ionide tõestamiseks, aga ka ionide ja ionirühmade eraldamiseks üksteisest. Saadud sade enamasti lahustatakse kontrollreaktsioonide teostamiseks või edasiseks ionide eraldamiseks. Seega tugineb kogu süstemaatiline analüüs vähelahustuvate ühendite sadestamisele ja lahustamisele.

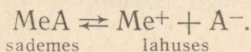
Süsteeme, mis koosnevad sademest ja lahusest, nimetatakse heterogeenseteks, sest nad koosnevad kahest faasist — tahkest sademest ja vedelast lahusest. Faase lahutavad teineteisest eralduspinnad. Heterogeense süsteemi faaside vahel valitseb keerukas tasakaal.

Sademetekke ja lahustumise teooria tundmine aitab analüütikul luua tingimused, mis on vajalikud nende oluliste protsesside juhtimiseks soovitavas suunas.

Lahustuvuskorruptis

Kui mingi raskesti lahustuv elektrolüüt MeA puutub kokku veega, siis eralduvad tema ioonid Me^+ ja A^- vee dipoolide külgetõmbejõu tõttu kristallide pinnalt ja lähevad lahusesse. Seejuures tekivad ionide hüdraadid.

Samal ajal hakkab kulgema ka vastassuunaline protsess — hüdratiseerunud ionide tõmbumine kristallide pinnale. Kui mõlema protsessi kiirused võrdsustuvad, siis kujuneb dünaamiline tasakaal



Sellisel juhul on lahus küllastunud. Rakendades massitoimeseadust, saame tasakaalukonstandi avaldiseks

$$K_{\text{MeA}} = \frac{a_{\text{Me}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{MeA}}}.$$

Tahke aine dissotsieerumata molekulide aktiivsus a_{MeA} on küllastunud lahuses antud temperatuuril konstantne suurus. Ühendades kaks konstantset suurust, tasakaalukonstandi ja aktiivsuse a_{MeA} , saame

$$K_{\text{MeA}} \cdot a_{\text{MeA}} = a_{\text{Me}^+} \cdot a_{\text{A}^-} = L_{\text{MeA}},$$

s. t. küllastunud lahuses on vähelahustuva elektrolüüdi ionide aktiivsuste korrutis antud temperatuuril konstantne suurus, mida nimetatakse lahustuvuskorrutiseks ja tähistatakse tähega L , millele lisatakse antud ainet tähistav indeks.

Väljendades võrrandit ionide keskmise aktiivsusteguri ja kontsentratsioonide kaudu, saame

$$L_{\text{MeA}} = [\text{Me}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot f^2.$$

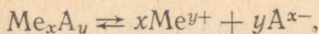
Ligikaudsete arvutuste puhul võime keskmise aktiivsusteguri lugeda võrdseks ühega. Siis saame lahustuvuskorrutise lihtsustatud võrrandi:

$$L_{\text{MeA}} = [\text{Me}^+] \cdot [\text{A}^-].$$

Lihtsustatud võrrandit saab kasutada raskesti lahustuva elektrolüütide puhul, kui lahuse ei sisalda teisi elektrolüüte, sest nagu näitab teooria, ei ole binaarse elektrolüüdi küllastunud lahuses esinevate ionide kontsentratsioonide korrutis (ioonkorrutis) antud temperatuuril päris konstantne, vaid on pöördvõrdeline aktiivsusteguriga ehk, teisiti öeldult, sõltub lahuse ioontugevusest:

$$[\text{Me}^+] \cdot [\text{A}^-] = \frac{L_{\text{MeA}}}{f^2}.$$

Kui binaarse elektrolüüdi asemel on elektrolüüt Me_xA_y , mis laguneb mitmeks katiooniks ja aniooniks vastavalt võrrandile



siis

$$L_{\text{Me}_x\text{A}_y} = [\text{Me}^{y+}]^x \cdot [\text{A}^{x-}]^y \cdot f_{\text{Me}^{y+}} \cdot f_{\text{A}^{x-}}.$$

Lihtsustatud juhul, kui $f_{\text{Me}^{y+}} = f_{\text{A}^{x-}} = 1$, saame

$$L_{\text{Me}_x\text{A}_y} = [\text{Me}^{y+}]^x \cdot [\text{A}^{x-}]^y.$$

Näidetena toome raskesti lahustuvate elektrolüütide AgCl ja $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ lahustuvuskorrutiste lihtsustatud vörrandid:

$$L_{\text{AgCl}}^{25^\circ} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10},$$

$$L_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}^{25^\circ} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = 1 \cdot 10^{-25}.$$

Lahustuvuskorrutis iseloomustab raskesti lahustuva elektrolüüdi lahustumisvöimet. Kergesti lahustuvate elektrolüütide puhul ei ole lahustuvuskorrutise seadus rakendatav.

Lahustuvuskorrutis võimaldab ette näha sadestumisreaktsiooni kulgemise suunda ja ionide sadestumise järjekorda. Lahustuvuskorrutise väärtuse põhjal saab otsustada, missuguse ühendina sadestub antudioon kõige täielikumalt, sest mida väiksem on L , seda tundlikum on reaktsioon.

Mingisuguse vähelahustuva elektrolüüdi lahustuvuskorrutise leidmiseks on vaja teada tema lahustuvust antud temperatuuril. Vastupidi, teadaoleva lahustuvuskorrutise järgi saab arvutada elektrolüüdi lahustuvust.

Näide 1. BaSO_4 lahustuvus temperatuuril 25°C on $0,00245 \text{ g/l}$. Leida BaSO_4 lahustuvuskorrutis.

Et BaSO_4 gramm-molekuli mass on $233,4 \text{ g}$, siis on lahuse molaarne kontsentratsioon

$$C_{\text{BaSO}_4} = \frac{0,00245}{233,4} = 0,0000105 \text{ mool/l} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mool/l}.$$

BaSO_4 igast moolist moodustub 1 g-ioon Ba^{2+} ja 1 g-ioon SO_4^{2-} . Järelikult

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ g-ioon/l},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ g-ioon/l}.$$

Siit

$$L_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 1,05 \cdot 10^{-5} = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Näide 2. Arvutada BaSO_4 lahustuvus temperatuuril 25°C , kui $L_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Tähistame BaSO_4 lahustuvuse moolides liitri kohta tähega x . Siis

$$L_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot x = x^2 = 1,1 \cdot 10^{-10},$$

millest

$$x = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mool/l.}$$

Kui lahustuvust on vaja väljendada grammides liitri kohta (y), siis korrutatakse leitud moolide arvu BaSO_4 gramm-molekuli massiga:

$$y = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 233,4 = 245 \cdot 10^{-5} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ g/l.}$$

Sademetee moodustumise tingimused

Sade tekib üleküllastunud lahuses seni, kuni ionkorrutis võrdsustub lahustuvuskorrutisega. Kui näiteks AgNO_3 $0,01M$ lahusele lisame võrdse mahu $0,01M$ HCl , siis saame tekkivat kahekordset lahjendust arvestades ionkorrutise väärtuseks

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 0,005 \cdot 0,005 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ (g-ioon/l)}^2,$$

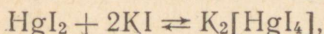
mis ületab AgCl lahustuvuskorrutise ($L_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$). Enamik lahuses olevatest ionidest Ag^+ sadestub seetõttu hõbekloriidina, nende kontsentratsioon lahuses väheneb ja saab võrdseks ruutjuurega lahustuvuskorrutise väärtusest:

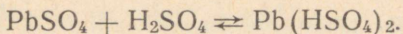
$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ g-ioon/l.}$$

Vähelahustuva elektrolüüdi võimalikult täielikumaks sadestamiseks on vaja suurendada sadestaja kontsentratsiooni ja sel teel muuta lahus üleküllastunuks. Soolhappe liig $0,05$ mool/l näiteks suurendab ionide Cl^- kontsentratsiooni ja ionkorrutis muutub suuremaks lahustuvuskorrutisest. See kutsub esile täiendava AgCl sademe eraldumise ja ionide Ag^+ kontsentratsioon lahuses muutub veelgi väiksemaks:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{L_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-2}} = 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ g-ioon/l.}$$

Sadestaja liig suurendab järelikult sadestumise täielikkust. Suuremat kui poolteisekordset liiga tuleb siiski vältida, sest võib toimuda vastupidine nähtus — sademe lahustumine kompleksühendite, vesiniksoolade või teiste lahustuvate ühendite tekke tõttu, näiteks

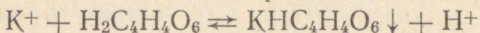




Sadestumise täielikkus sõltub sadestaja dissotsiatsiooniastmest. Mida tugevamini ta dissotsieerub, seda täielikum on sadestumine. Ioonid Mg^{2+} näiteks sadestuvad ammoooniumhüdrosiidi toimel ainult osaliselt, leelise toimel aga praktiliselt täielikult.

Sadestumise täielikkus sõltub ka lahuse pH -st, mille reguleerimiseks lisatakse lahusele happeid, leelisi või puhversegusid (vt. lk. 38). Lisamiseks valitakse selline hape või leelis, mis ei sega ionide edasist tõestamist.

Kui sadestavaks iooniks on nõrga happe anioon, siis vesinikioonide manulusel võib sadestumine vähedissotsieeruva happe või happelise soola aniooni tekke tõttu olla ebatäielik või hoopis mitte toimuda. Reaktsiooni



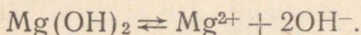
tasakaal näiteks nihkub happelises keskkonnas vasakule ja sadestumist ei toimu.

Lõpuks ei saa sadestumine olla täielik, kui sadestajana kasutatakse tugevasti hüdrolüüsuvat soola ning ei looda vajalikke tingimusi hüdrolüüsi pidurdamiseks. Tugevasti hüdrolüüsuvad katioonide teise ja kolmanda rühma rühma-reaktiivid (vt. lk. 61 ja 88).

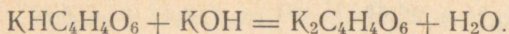
Sademetel lahustumise tingimused

Lahustuvuskorrutise seadus seletab mitte üksnes sademete teket, vaid ka nende lahustumist.

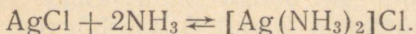
Sademe lahustumine toimub küllastumata lahuses seni, kuni ionkorrutis võrdsustub lahustuvuskorrutisega. Sademe lahustamiseks tuleb lahus seepärast küllastumatuks muuta. Seda saavutatakse, kui üks vähelahustuva elektrolüüdi ionidest seotakse mingi teise iooniga vähedissotsieeruvaks ühendiks. Näitena võib nimetada $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lahustumist NH_4Cl lahuses. Küllastunud lahuses valitseb tasakaal



NH_4Cl viimisel lahusesse toimub ionide OH^- ja NH_4^+ vahel reaktsioon, mille resultaadin moodustuvad nõrga elektrolüüdi NH_4OH molekulid ja tasakaal nihkub paremale:

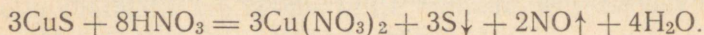


Sademe lahustumise põhjuseks võib olla ka kompleksühendi teke:



Ioonide Ag^+ kontsentratsiooni vähenemine nihutab lahuse ja tahke faasi vahelist tasakaalu paremale, s.o. sademe lahustumise suunas.

Kõige raskemini lahustuvad ühendid (näiteks CuS , HgS jt.) viiakse lahusesse redoksreaktsioonide abil. Oksüdeerijaks on seejuures kontsentreeritud HNO_3 või kuningvesi (1 mahuosa kontsentreeritud HNO_3 ja 3 mahuosa kontsentreeritud HCl segu). Näiteks:



Ioonid S^{2-} oksüdeeruvad lämmastikhappe toimel vabaks väävlis, mille tõttu ionkorrutus väheneb ja sade lahustub.

Küsimusi ja ülesandeid

1. Leida alljärgnevate lahuste dissotsiatsiooniastmed:
a) $0,25N$ CH_3COOH ; b) $2,56N$ NH_4OH . Vastavate elektroütide dissotsiatsioonikonstandid on toodud lisas 3 (lk. 158).

2. Üks liiter äädikhappe lahust sisaldab $2,5608$ g CH_3COOH . Leida happe dissotsiatsiooniaste ja vesinikioonide kontsentratsioon (CH_3COOH dissotsiatsioonikonstant temperatuuril 25°C on $1,8 \cdot 10^{-5}$).

3. Missuguse aine lisamine lahusele võimaldab
a) suurendada CH_3COOH dissotsiatsiooni; b) vähendada CH_3COOH dissotsiatsiooni?

4. Mida nimetatakse iooni aktiivsuseks ja aktiivsusteguriks? HCl $0,1M$ lahuses on vesinikioonide aktiivsus $0,0814$. Leida aktiivsustegur.

5. Mida nimetatakse lahuse ioontugevuseks? Leida alljärgnevate lahuste ioontugevused: a) $0,10N$ NaBr ; b) $0,01N$ CaSO_4 ; c) $0,04N$ K_2SO_4 ; d) $0,1M$ HCl .

6. Lahus koosneb $0,01M$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ja $0,02M$ NH_4Cl võrdsetest mahuosadest. Leida selle lahuse ioontugevus.

7. Leida vesinikioonide kontsentratsioon järgmistes

lahustes temperatuuril 22 °C: a) 0,20N HCOOH; b) 0,05N NH₄OH.

8. Leida vesinikioonide kontsentratsioon, kui lahuse pH on 8,2.

9. Leida lahuse pH , kui $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ g-ioon/l.

10. Kui suur on HCl 0,005N lahuse pH ?

11. Arvutada L_{CaCO_3} , kui $CaCO_3$ lahustuvus antud temperatuuril on 0,0069 g/l.

12. Leida alljärgnevate ainete lahustuvuskorrutised, kui nende küllastunud lahuste kontsentratsioonid kaaluprotsentides on a) BaCO₃ 1,77 · 10⁻³%; b) CaF₂ 1,67 · 10⁻³%.

13. Arvutada Pb₃(PO₄)₂ lahustuvus grammides liitri kohta, kui soola lahustuvuskorrutis antud temperatuuril on 1,5 · 10⁻³².

14. Kas SrCl₂ ja K₂SO₄ 0,001N lahuste võrdsete mahuosade segamisel tekib SrSO₄ sade, kui $L_{SrSO_4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$?

15. $L_{CaC_2O_4} = 2,57 \cdot 10^{-9}$. Kas tekib CaC₂O₄ sade, kui valada kokku võrdsed mahuhulgad CaCl₂ 0,01M ja Na₂C₂O₄ 0,01M lahust?

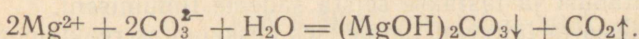
16. Miks Mg(OH)₂ sade lahustub soolhappes ja ammoniumkloriidi lahuses? Tuua vajalikud reaktsioonivõrrandid.

REAKTSIOONID JA ANALÜÜSI KÄIK

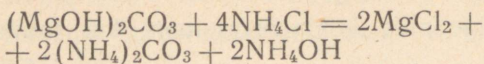
4.3. I RÜHMA ÜLDISELOOMUSTUS

Katioonide I analüütilisse rühma kuuluvad kaaliumi, naatriumi, ammoniumi ja magneesiumi ionid. Kaaliumi, naatriumi ja ammoniumi sulfiidid, hüdroksiidid, karbonaadid ja kloriidid lahustuvad vees. Nimetatud ühendite lahustuvuse tõttu ei sadestu I rühma katioonid teiste rühmade rühmareaktiivide [HCl, H₂S, (NH₄)₂S ja (NH₄)₂CO₃] toimel ja jäävad lahusesse, kui nende rühmade katioonid eraldatakse raskesti lahustuvate sooladega.

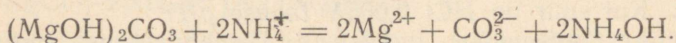
Mg²⁺ on omadustelt üleminekuiooniks esimese ja teise rühma vahel ning teda võib lugeda nii katioonide I kui ka II analüütilise rühma koosseisu. II rühma katioonidega on ioonil Mg²⁺ ühiseks omaduseks see, et magneesiumhüdroksiidkarbonaat (MgOH)₂CO₃, mille ta moodustab, on vees raskesti lahustuv:



Mainitud sool lahustub aga ammooniumi soolade lahustes:

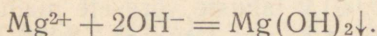


ehk



Et katioonide II rühm sadestatakse ammooniumkarbonaadiga NH_4Cl manulusel, siis ei satu Mg^{2+} analüüsi käigus II rühma sademesse, vaid jääb I rühma katioone sisaldavasse filtraati. Seetõttu on õigem Mg^{2+} lugeda katioonide I analüütilisse rühma.

Leelised moodustavad ioniga Mg^{2+} valge amorfse $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sademe:



Et teiste I rühma katioonide hüdroksiidid on vees hästi lahustuvad, siis on see reaktsioon kasutatav Mg^{2+} eraldamiseks teistest I rühma katioonidest.

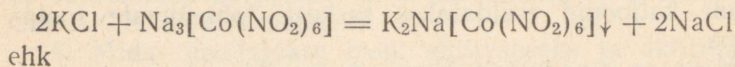
Teiste rühmade katioonid segavad K^+ , Na^+ ja Mg^{2+} tõestamist. Analüüsi süstemaatilises käigus tõestatakse need ionid seepärast alles pärast kõigi teiste rühmade katioonide eraldamist.

4.4. I RÜHMA KATIOONIDE TÕESTAMISE REAKTSIOONID

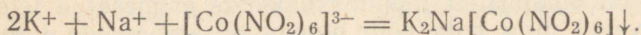
K^+ reaktsioone

K^+ on värvusetu. Analüüsi süstemaatilises käigus tõestatakse ta naatriumheksanitrokobaltaadiga(III) (p. 1).

1. Naatriumheksanitrokobaltaat(III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ moodustab lahustuvate kaaliumi soolade neutraalsete või nõrgalt happeliste lahustega $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ kollase kristalse sademe:



ehk



Seda reaktsiooni segab NH_4^+ .

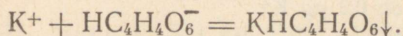
Reaktsioon teostatakse uuriklaasil, mis on asetatud mustale alusele. Uuritava lahuse tilgale lisatakse 1–2 tilka reaktiivilahust ja lastakse seista sademe ilmumiseni.

Aluselises ja tugevalt happelises keskkonnas reaktsiooni

ei toimu, sest aluselises keskkonnas laguneb reaktiiv, tugevates hapetes aga lahustub sade.

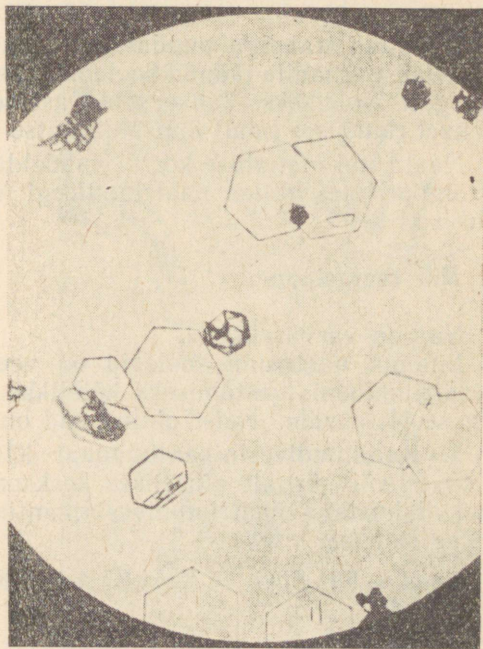
Reaktsioon on tundlik (piirlahjendus umbes 1 : 13 000). Et reaktiiv seismisel laguneb, siis on ta tõestamiseks kasutatav ainult kohe pärast valmistamist (reaktiiv, mille pruun värvus on roosaks muutunud, on kasutuskõlbmatu).

2. Naatriumvesiniktartraat $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ annab kaaliumi soolade lahustega kaaliumvesiniktartraadi $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ valge kristalse sademe, mis lahustub kuumas vees ja külma vee liias, tugevates hapetes ja leelistes, kuid ei lahustu äädikhappes:



Seda reaktsiooni segab NH_4^+ .

3—5 tilgale kaaliumi soola neutraalsele lahusele lisatakse katseklaasis niisama suur hulk $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ lahust.



Joon. 8. $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallid. 300-kordne suurendus

Katseklaasi sisu segatakse jakatseklaasi seinaga hõõrutakse sadestumise kiirendamiseks klaaspulgaga. Kaaliumvesiniktartraat moodustab sageli üleküllastunud lahuseid, mis üsna kaua ei anna sadet. Hõõrumine ja ka muud mehhaanilised mõjustused kiirendavad sademe teket.

$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ võrdlemisi suure lahustuvuse tõttu on see reaktsioon ebatundlik. Seepärast kasutatakse teda harva K^+ tõestamiseks.

3. Mikrokrystallooskoopiline reaktsioon. Tilk uuritavat lahust aurustatakse esemeklaasil kuivaks. Jääk lahustatakse ühes tilgas 2N H_2SO_4 -s ja lisatakse üks tilk vismutnitraadi lahust. Mõne minuti pärast tekivad kaaliumvismutsulfaadi läbipaistvad värvusega kuusnurksed kristallid (joon. 8). Tõestatav miinimum on 0,2 μg K^+ .

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

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

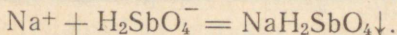
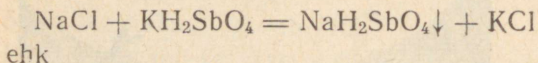
Naatriumi manuluse korral vaadeldakse leeki läbi sinise indigoprisma, milles naatriumileegi kollased kiired neelduvad.

Na^+ reaktsioone

Na^+ on värvuseeta.

Enamik naatriumi soolasid on vees hästi lahustuvad. Naatriumiooni tõestamiseks kõlblikke sadestusreaktsioone on seetõttu vähe. Neist olulisemad on järgmised.

1. Kaaliumdivesinikantimonaat KH_2SbO_4 annab neutraalses või nõrgalt aluselises keskkonnas naatriumi soolade lahustega naatriumdivesinikantimonaadi valge kristalse sademe:



Reaktsiooni teostamiseks lisatakse 2—3 tilgale neut-

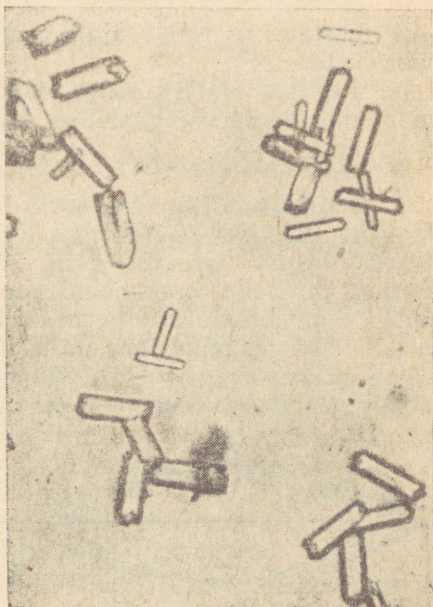
raalsele naatriumi soola lahusele sama hulka reaktiivilahust ja hõõrutakse klaaspulgaga katseklaasi seinale. Eraldub valge kristalne sade.

Reaktsioon on vähetundlik, mistõttu on vajalik uuritava lahuse eelnev kontsentreerimine ja reaktsiooni teostamine soojendamiseta («külmalt»).

Happelises (ka nõrgalt happelises) keskkonnas tekib reaktiivi lagunemise tõttu metaantimonhappe HSbO_3 amorfne sade. Järelikult peab lahuse reaktsioon tingimata olema neutraalne või nõrgalt aluseline.

Na^+ tõestamist kaaliumdivesinikantimonaadiga segavad NH_4^+ (vt. lk. 54) ja Mg^{2+} . Viimane annab $\text{Mg}(\text{H}_2\text{SbO}_4)_2$ valge kristalse sademe, mida on välimuse järgi võimatu eristada NaH_2SbO_4 sademest. Seega tuleb Mg^{2+} enne Na^+ tõestamist KH_2SbO_4 -ga uuritavast lahusest kõrvaldada.

2. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Tilk uuritavat lahust aurustatakse esemeklaasil kuivaks. Jääk lahustatakse ühes tilgas 2N H_2SO_4 -s



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

ja lisatakse üks tilk vismutnitraadi 1%-list nõrgalt lämmastikhappelist lahust. Aurustumisel tekivad tilga äärel, hiljem kogu tilgas naatriumvismutsulfaadi kristallid (joon. 9). Piirlahjendus on 1 : 25 000.

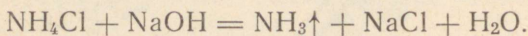
Kui NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ja Ba^{2+} kontsentratsioon ei ületa mitmekümnekordselt Na^+ kontsentratsiooni, siis ei sega nad viimase tõestamist.

3. Leegi värvimise reaktsioon. Naatriumi lenduvad soolad värvivad leegi kollaseks. See reaktsioon on naatriumile iseloomulik. Reaktsioon teostatakse nii, nagu on kirjeldatud K^+ puhul. Reaktsioon on väga tundlik (tõestatav miinimum $0,0001 \mu\text{g Na}^+$), mistõttu leegi värvumist võivad põhjustada kõikjal leiduvad naatriumi sisaldavad tolmuosakesed, klaasist väljauhutav naatrium jms. Ainult leegi ere, mitme sekundi vältel püsiv kollane värvus on naatriumi esinemise tõestuseks.

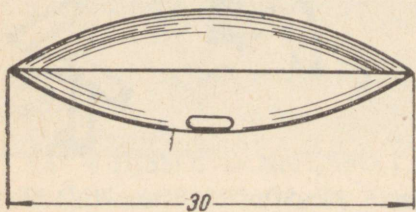
NH_4^+ reaktsioone

Et ammooniumi soolad satub lahusesse reaktiividena, siis tõestatakse NH_4^+ alati esialgses lahuses. NH_4^+ on värvusetu.

1. Leelised NaOH, KOH eraldavad soojendamisel ammooniumi sooladest gaasilise ammoniaagi:



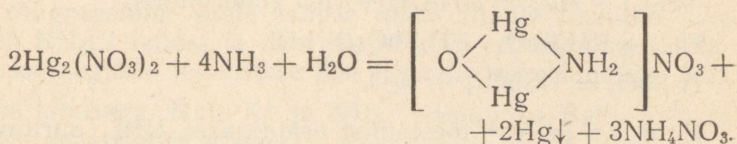
1—2 tilka ammooniumi soola lahust paigutatakse uuri-klaasile, lisatakse 3—4 tilka leelise lahust ja soojendatakse nõrgalt. Eraldub NH_3 , mida on tunda lõhnast. Parem on seda reaktsiooni teostada järgmiselt. Uuriklaas ammooniumi soola ja leelise lahuse seguga kaetakse teise uuriklaasiga, mille siseküljele on kinnitatud väike tükike veega märjatud punast lakmuspaberit. Sel viisil saadav gaasikamber (joon. 10) paigutatakse vee-



Joon. 10. Gaasikamber

vannile ja lastakse seal mõni minut seista. Lakmuspaber värvub siniseks, sest reaktsiooni käigus eralduv NH_3 moodustab vees leelise (NH_4OH).

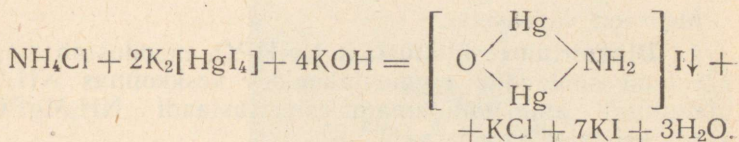
NH_3 eraldumist võimaldab kindlaks teha ka see, et tema toimel muutub märjatud elavhõbe(I)nitraatpaber elavhõbeda eraldumise tõttu mustaks:



Reaktsioon leelistega on oma spetsiifilisuse tõttu peamiseks NH_4^+ tõestamise reaktsiooniks.

2. Nessleri reaktiiv — $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ aluseline lahus annab

ammooniumi sooladega $\left[\begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{O} \diagdown \quad \diagup \text{NH}_2 \\ \text{Hg} \end{array} \right] \text{I}$ punakaspruuni sademe:

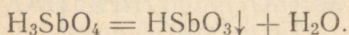
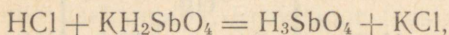
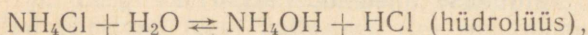


Tugevasti lahjendatud lahustes ilmub ainult kollane värvus. See reaktsioon on NH_4^+ tõestamiseks kõige tundlikum.

Nessleri reaktiivis sisalduv leelis võib mõnede raske metallidega moodustada värvilisi sademeid. Selle tõttu on NH_4^+ tõestamiseks Nessleri reaktiiviga parem kasutada gaasikambrit. Ülemise uuriklaasi siseküljele kinnitatakse Nessleri reaktiiviga niisutatud filterpaberitükike, alumisele uuriklaasile aga paigutatakse 2—3 tilka uuritavat lahust, millele lisatakse 4—5 tilka 6N NaOH või KOH. Uuriklaasid asetatakse vastamisi. Eralduv ammoniaak värvib reaktiiviga niisutatud filterpaberi pruuniks.

$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ja $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, mida kasutatakse K^+ tõestamiseks, moodustavad iooniga NH_4^+ sademeid, mida on väliselt raske eristada vastavatest K^+ sademetest.

Järelikult segab NH_4^+ manulus K^+ tõestamist. NH_4^+ segab ka Na^+ tõestamist, sest KH_2SbO_4 reageerimisel ammooniumi soolade lahustega võib viimaste happelise reaktsiooni tõttu (mida põhjustab ammooniumi soolade hüdrolüüs) eralduda HSbO_3 valge amorfne sade:



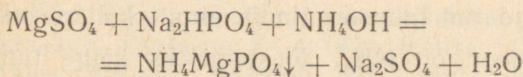
Enne K^+ ja Na^+ tõestamist eraldatakse NH_4^+ uuritava lahuse kuivaks aurustamise ja jäägi hõõgutamise teel (vt. lk. 59, p. 3).

Mikrokristalloskoopiline reaktsioon vismutnitraadi lahusega võimaldab Na^+ ja K^+ tõestada ka NH_4^+ manulusel.

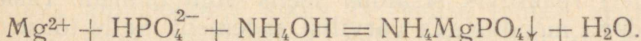
Mg^{2+} reaktsioone

Mg^{2+} on värvusetu.

1. **Dinaatriumvesinikfosfaat** Na_2HPO_4 moodustab magneesiumi sooladega ammoniakaalses keskkonnas NH_4Cl manulusel ammooniummagneesiumfosfaadi NH_4MgPO_4 valge kristalse sademe:



ehk



1—2 tilka magneesiumi soola lahust segatakse katseklaasis 2—3 tilga HCl 2N lahusega ja 1—2 tilga Na_2HPO_4 lahusega. Seejärel lisatakse tilkhaaval NH_4OH 2N lahust, segades katseklaasis olevat vedelikku iga tilga lisamisel. Algul neutraliseerib NH_4OH uuritavale lahusele lisatud soolhape ja tekib NH_4Cl . Viimane on vajalik $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sadestumise vältimiseks. Kui neutralisatsioon lõpeb, algab NH_4MgPO_4 iseloomuliku kristalse sademe eraldumine. NH_4OH lisamist tuleb jätkata seni, kuni muutub selgelt tuntavaks NH_3 lõhn.

Sade ilmub sageli aeglaselt. Et sadestumist kiirendada,

on soovitatav lahusele lisada ligikaudu $\frac{1}{3}$ (mahu järgi) kontsentreeritud NH_4OH ja hõõruda katseklaasi seina klaaspulgaga. Hoolimata sellest võib sadestumine, eriti kui ioone Mg^{2+} on vähe, vältida mõne tunni.

2. Hüdroksükinoliin $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ annab magneesiumi soolade ammoniakaalsete lahustega $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rohekaskollase kristalse sademe.

Magneesiumi soola lahuse ühele tilgale lisatakse üks tilk NH_4Cl lahust ja üks tilk NH_4OH lahust ning saadavasse segusse toimitakse ühe tilga hüdroksükinoliini 5%lise lahusega. Na^+ , K^+ ja NH_4^+ samuti ka Ba^{2+} , Sr^{2+} ja Ca^{2+} reaktsiooni ei sega.

3. Orgaanilised värvained. Magneesiumhüdroksiidil on võime adsorbeerida mõningaid orgaanilisi värvaineid, kusjuures nende värvus adsorbeerununa erineb samade värvainete värvusest vabas olekus. Seda asjaolu kasutatakse Mg^{2+} tõestamiseks.

a) Magneesiumi soola neutraalse või nõrgalt happelise



Joon. 11. $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallid. 300-kordne suurendus

lahuse 2—3 tilgale lisatakse 1 tilk titaankollase lahust ja 2—3 tilka KOH 2N lahust. Eraldub punane sade või lahus värvub punaseks. Soojendamisel eraldub värvunud lahusest punane sade. Reaktsioon on väga tundlik (piirlahjendus 1 : 5 · 10⁶l).

Leelis- ja leelismuldmetailide katioonid seda reaktsiooni ei sega. Ammooniumi soolad tuleb aga eelnevalt kõrvaldada.

b) Magneesiumi soola lahuse 1—2 tilgale lisatakse 2—3 tilka magneesiumi I lahust. Mg²⁺ olemasolu korral värvub algselt punakasvioletne lahus siniseks või tekib sinine sade. Lahuse värvumine kollaseks näitab, et reaktsioon on liiga happeline. Sel juhul tuleb lahusele lisada mõni tilk leelise lahust.

Teise rühma katioonid ja Al³⁺ ning Mn²⁺ seda reaktsiooni ei sega.

4. Mikrokrystalloskoopiline reaktsioon. Mikrokrystalloskoopiliseks reaktsiooniks kasutatakse NH₄MgPO₄ teket, mida käsitlesime eespool.

Tilk magneesiumi soola lahust, mis sisaldab NH₄Cl, paigutatakse esemeklaasile, kus temasse toimitakse ammoniaagiga. Selleks hoitakse esemeklaasi tilgaga allapoole 25%-lise NH₄OH-ga täidetud anuma kaela kohal. Seejärel viiakse lahusesse väike Na₂HPO₄ · 12H₂O kristall. Mg²⁺ manuluse korral moodustuvad joonisel 11 kujutatud kristallid. Piirlahjendus on 1 : 83 000. K⁺, Na⁺ ja NH₄⁺ ei sega seda reaktsiooni.

4.5. I RÜHMA KATIOONIDE SEGU ANALÜÜS

Tabelis 2 on toodud tähtsamate reaktiivide toime I rühma katioonidesse.

Tabelist on näha, et NH₄⁺ segab K⁺ ja Na⁺ tõestamist. NH₄⁺ saab lahusest kõrvaldada kuivaks aurustamise ja jäägi hõõgutamise teel.

Na⁺ tõestamist KH₂SbO₄ lahusega segab peale NH₄⁺ ka Mg²⁺, kuid viimast saab vajaduse korral hõlpsasti kõrvaldada magneesiumhüdrosiidina KOH toimel.

K⁺ tõestamist Na⁺ ja Mg²⁺ ei sega. Mis puutub ioonidesse NH₄⁺ ja Mg²⁺, siis nende tõestamist teised I rühma katioonid ei sega.

I rühma katioonide segu süstemaatiline analüüs põhineb

I rühma katioonide reaktsioonid

Reaktiivid	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] kollane kristalne sade	—	(NH ₄) ₂ Na[Co(NO ₂) ₆] kollane kristalne sade	—
NaHC ₄ H ₄ O ₆	KHC ₄ H ₄ O ₆ valge kristaline sade	—	NH ₄ HC ₄ H ₄ O ₆ valge kristaline sade	—
KH ₂ SbO ₄	—	NaH ₂ SbO ₄ valge kristaline sade	HSbO ₃ valge amorfne sade	Mg(H ₂ SbO ₄) ₂ valge kristaline sade
KOH, NaOH	—	—	NH ₃ eraldumine	Mg(OH) ₂ valge amorfne sade
Nessleri reaktiiv K ₂ [HgI ₄] + KOH	—	—	[NH ₂ Hg ₂ O]I punakaspruun sade	Mg(OH) ₂ valge amorfne sade
Na ₂ HPO ₄ + NH ₄ OH NH ₄ Cl manulusel	—	—	—	NH ₄ MgPO ₄ valge kristaline sade
(NH ₄) ₂ CO ₃ + NH ₄ Cl	—	—	—	ei anna sadet
Hüdroksükiniin C ₉ H ₆ NOH	—	—	—	Mg(C ₉ H ₆ NO) ₂ kollakasroheline sade
Magnesium I	—	—	—	sinine sade või värvus

Reaktiivid	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺
H ₂ SO ₄ + Bi(NO ₃) ₃ (mikrokristallo- skoopiline reakt- sioon)	3K ₂ SO ₄ · 2Bi ₂ (SO ₄) ₃ · · 2H ₂ O iseloomuliku kujuga kristallid	3Na ₂ SO ₄ · 2Bi ₂ (SO ₄) ₃ · · 2H ₂ O iseloomuliku kujuga kris- tallid	—	—
Soolade suhtumine hõõgutamisse	raskesti lenduvad	raskesti lenduvad	lenduavad	raskesti lendu- vad
Leegi värvus	violetne (nähtav läbi koobalklaasi)	kollane (mitme sekundi vältel püsiv värvus)	—	—

nende ionide omaduste omaäral. Allpool on kirjeldatud nende järjestikust tõestamist.

1. NH_4^+ tõestamine. Analüüsi alustatakse NH_4^+ tõestamisest, sest see ion segab K^+ ja Na^+ tõestamist.

NH_4^+ tõestamiseks töödeldakse 1—2 tilka uuritavat lahust gaasikambris 3—4 tilga NaOH 2N lahusega veega märjatud lakmuspaberi juuresolekul ja soojendatakse veevannil. Lakmuspaberi värvumine siniseks tõestab NH_4^+ esinemist.

2. Mg^{2+} tõestamine. Mg^{2+} tõestatakse samuti I rühma katioonide alglahuses, sest teised I rühma katioonid ei sega Mg^{2+} tõestamist.

Uuritava lahuse 2—3 tilgale lisatakse HCl 2N lahust kuni happelise reaktsioonini, seejärel 1—2 tilka Na_2HPO_4 lahust ja tilgaviisi NH_4OH lahust. Viimast lisatakse pidevalt segades seni, kuni NH_3 lõhn jääb püsima (või keskkond on selgesti aluseline). Kui sadet ei teki, lastakse lahusel seista. NH_4MgPO_4 valge kristalse sademe eraldumine osutab Mg^{2+} esinemisele.

Mg^{2+} võib tõestada ka magnesooniga, nagu on kirjeldatud leheküljel 56, või mikrokristalloskoopiliselt (vt. lk. 56).

3. NH_4^+ eraldamine. Kui esineb NH_4^+ , tuleb see enne K^+ tõestamist eraldada. Selleks võetakse väikesesse portselantiiglisse 12—15 tilka uuritavat lahust ja aurustatakse kuivaks. Jääki hõõgutatakse tiiglis, kuni lakkab ammoooniumi soolade valge «suitsu» eraldumine. Pärast jahtumist töödeldakse tiigli sisu 6—8 tilga destilleeritud veega ja hoolika segamise järel kontrollitakse, kas NH_4^+ eraldumine on täielik. Selleks toimitakse uuritava lahuse tilgasse Nessleri reaktiiviga. Kui NH_4^+ veel esineb, tuleb kirjeldatud operatsiooni korrata. Ioonidest NH_4^+ vabastatud lahus viiakse koonusekujulisse katseklaasi (tsentri fuugiklaasi) ja kui ta sisaldab MgOHCl sadet või hägu, siis tsentrifugeeritakse teda. Sade heidetakse kõrvale (MgOHCl sade tekib lahuse aurustamisel MgCl_2 hüdrolüüsi tõttu: $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgOHCl} \downarrow + \text{HCl}$). Tsentrifugaati uuritakse nii, nagu on kirjeldatud allpool.

4. K^+ tõestamine. Uuritava lahuse 1—2 tilgasse (mille $\text{pH} \approx 7$) toimitakse 2—3 tilga $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ lahusega

ja lastakse seista sademe tekkimiseni. $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ kollane sade tõestab K^+ esinemist.*

5. Mg^{2+} eraldamine. Kui punkti 2 järgi määrates avastati Mg^{2+} esinemine uuritavas lahuses, tuleb see enne Na^+ tõestamist lahusest kõrvaldada. Selleks lisatakse lahusele (pärast K^+ tõestamist) KOH lahust kuni tugevasti aluselise reaktsioonini ja soojendatakse mõni minut. Tekkinud sade eraldatakse tsentrifugeerimise teel ja heidetakse kõrvale.

6. Na^+ tõestamine. Tsentrifugaat, mis sisaldab ioone Na^+ koos KOH liiaga, neutraliseeritakse soolhappega ja kontsentreeritakse. Selleks viiakse lahus mikrotiiglisse ja lisatakse kuni happelise reaktsioonini HCl 2N lahust. Seejärel aurustatakse lahus kuivaks ja jääki hõõgutatakse HCl liia kõrvaldamiseks. Tiigli jahtumise järel lahustatakse tahke jääk 2—3 tilgas (mitte rohkem!) destilleeritud vees ja saadud selge lahus pannakse katseklaasi, kus Na^+ tõestatakse KH_2SbO_4 abil. NaH_2SbO_4 valge kristalse sademe teke osutab Na^+ esinemisele lahuses.

Na^+ võib tõestada ka mikrokristalloskoopiliselt, nagu on kirjeldatud leheküljel 51.

K^+ ja Na^+ esinemise kontrollreaktsioonideks on leegi värvimise reaktsioonid.

4.6. II RÜHMA ÜLDISELOOMUSTUS

Katioonide II analüütilisse rühma kuuluvad baariumi, strontsiumi ja kaltsiumi ioonid. Keemiliste elementide perioodilisuse süsteemis paiknevad need elemendid II rühmas. Neid nimetatakse leelismuldmetallideks. Leelismuldmetallide hüdroksiidid on vees lahustuvad tugevad elektrolyüdid. Erinevalt ionidest K^+ , Na^+ ja NH_4^+ moodustavad II rühma katioonid, samuti nagu Mg^{2+} , raskesti lahustuvaid soolasid. Nende karbonaadid $CaCO_3$, $SrCO_3$ ja $BaCO_3$ on vees lahustumatud, mille tõttu II rühma katioonid sadestuvad lahusest $(NH_4)_2CO_3$ toimel. Viimane on seega II rühma rühmareaktiiviks. II rühma katioonide sulfiidid

* Kui I rühma katioonide tõestamisele eelnes teiste rühmade katioonide analüüs ja keskkond on aluseline, tuleb see enne K^+ tõestamist äädikhappega hapestada, sest aluselises keskkonnas reaktiiv laguneb. Happelise reaktsiooni korral tuleb lisada 1—2 tilka CH_3COONa lahust.

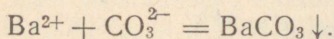
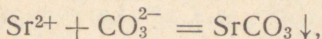
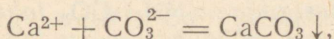
on aga vees hästi lahustuvad, mis eristab neid III, IV ja V rühma katioonidest. Vesilahustes on Ca^{2+} , Sr^{2+} ja Ba^{2+} värvueta.

Nagu I rühma katioonidele, nii ei ole ka II rühma katioonidele iseloomulik osavõtt redoksreaktsioonidest. Nende eraldamiseks ja tõestamiseks kasutatakse seetõttu eranditult sadestusreaktsioone.

4.7. RÜHMAREAKTIIVI TOIME

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

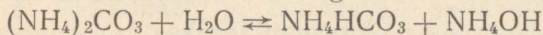
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ moodustab ioonidega Ca^{2+} , Sr^{2+} ja Ba^{2+} vees lahustumatuid karbonaate:



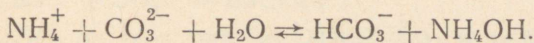
Teise rühma katioonide karbonaadid lahustuvad kergesti hapetes.

Optimaalselt kulgeb sadestumine lahuses, mille $\text{pH} \approx 9$. Selle saavutamiseks kasutatakse ammoniumperhürit, mille toimet on kirjeldatud leheküljel 39.

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



ehk

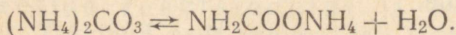


See takistab II rühma katioonide täielikku sadestumist, sest vastavad vesinikkarbonaadid $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ ja $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ lahustuvad vees.

Et vältida vesinikkarbonaatide teket ja saavutada II rühma katioonide täielikku sadestumist, sadestatakse

II rühm NH_4OH manulusel. NH_4OH manulus põhjustab $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ hüdrolüüsi tasakaalu nihkumist ionide CO_3^{2-} tekke suunas.

Müügil olev $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ on saastunud ammooniumkarbamiinadiga $\text{NH}_2\text{COONH}_4$, mis tekib vee eraldumisel ammooniumkarbonaadist:



Anioon NH_2COO^- ei sadesta II rühma katioone, mistõttu $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ tuleb muuta $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ks. Seda saavutatakse lahuse soojendamisel temperatuurini $50\text{--}70^\circ\text{C}$. Eespool toodud reaktsiooni tasakaal nihkub seejuures vasakule. Soojendamine soodustab ka II rühma sademe kristalliseerumist.

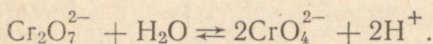
Et vältida Mg^{2+} osalist kaasasadestumist ühendina $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$, tuleb lahusele enne sadestamist lisada NH_4Cl lahust, milles mainitud sool lahustub. Seejuures tuleb aga vältida NH_4Cl liiga, sest NH_4Cl hüdrolüüsi tõttu muutub keskkond märgatavalt happeliseks, mis põhjustab II rühma karbonaatide osalist lahustumist.

Niisiis toimub II rühma sadestamine $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahusega NH_4OH ja NH_4Cl manulusel mõõdukal soojendamisel. Seejuures sadestuvad Ba^{2+} , Sr^{2+} ja Ca^{2+} karbonaati-dena, kuna lahusesse jäävad I rühma katioonid ja rühma-reaktiiviga lahusesse viidud ionid NH_4^+ .

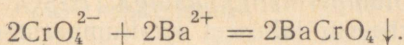
4.8. II RÜHMA KATIOONIDE TÕESTAMISE REAKTSIOONID

Ba^{2+} reaktsioone

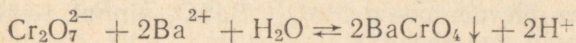
1. Kaaliumdikromaat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ moodustab ionidega Ba^{2+} BaCrO_4 kollase sademe (mitte BaCr_2O_7). Lahuses on ionid $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ hüdrolüüsi tõttu alati tasakaalus ionidega CrO_4^{2-} :



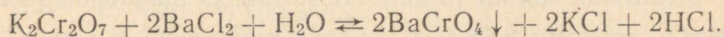
Ioonide CrO_4^{2-} kontsentratsioon on seejuures küllaldane, et ületada BaCrO_4 lahustuvuskorrutist, enne kui on saavutatud BaCr_2O_7 lahustuvuskorrutis, mistõttu eraldubki vähem lahustuv BaCrO_4 sade:



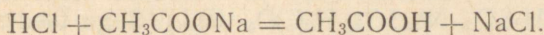
Summeerides eespool toodud võrrandid, saame



ehk molekulaarselt



Eralduv HCl lahustab osa sadestuvast BaCrO_4 -st ja sadestumine ei saa olla täielik. Et BaCrO_4 sadestumine oleks täielik, tuleb reaktsiooni käigus eralduv tugev hape (HCl) asendada nõrga happega (CH_3COOH). Selleks lisatakse uuritavale lahusele CH_3COONa :



Vaba soolhappe asemel tekib äädikhape, milles BaCrO_4 ei lahustu. Praktiliselt võetakse CH_3COONa väheses liias, et ta moodustaks äädikhappega atsetaatpuhvri (vt. lk. 38), mis hoiab lahuses $\text{pH} \approx 5$. Neis tingimustes on BaCrO_4 sadestumine täielik.

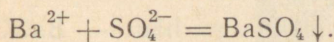
Sr^{2+} ja Ca^{2+} ei moodusta $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lahusega sadet ja ei sega seetõttu Ba^{2+} tõestamist.

Vaadeldud reaktsiooni ei kasutata ainult Ba^{2+} tõestamiseks, vaid ka tema eraldamiseks ionidest Ca^{2+} ja Sr^{2+} .

Ba^{2+} tõestamiseks lisatakse uuritava lahuse 2—3 tilgale CH_3COONa ja $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lahuseid, kumbagi 2 tilka. Ba^{2+} esinemisel tekib BaCrO_4 kollane sade.

K_2CrO_4 lahuse toimel Ba^{2+} sisaldavasse lahusesse tekib samuti BaCrO_4 kollane sade. Tuleb silmas pidada, et K_2CrO_4 annab ka ioniga Sr^{2+} kollase sademe (SrCrO_4), kuid see on äädikhappes lahustuv. SrCrO_4 sadestumise ärahoidmiseks teostatakse reaktsioon seetõttu äädikhappelises keskkonnas.

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



BaSO_4 on vees, hapetes ja leelistes lahustumatu.

BaSO_4 tekib ka kipsivee (CaSO_4 küllastunud lahuse) toimel baariumi sooladesse. Kuigi ionide SO_4^{2-} kontsentratsioon kipsivees on väga väike, tekib BaSO_4 hägu siiski momentaanselt, sest BaSO_4 lahustuvuskorrutis ($1,1 \cdot 10^{-10}$) on palju väiksem kipsi lahustuvuskorrutisest ($6,1 \cdot 10^{-5}$).

3. Väävelhape koos kaaliumpermanganaadiga ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$). BaSO_4 adsorbeerib lahusest kaaliumpermanganaati ja värvub lillaks. Redutseerijate lisamisel valastuvad lahuses olevad ioonid MnO_4^- , BaSO_4 pinnal adsorbeerunud ioonid aga ei valastu.

Strontsiumsulfaat ja kaltsiumsulfaat ei adsorbeeri ioone MnO_4^- , mistõttu Sr^{2+} ja Ca^{2+} seda reaktsiooni ei sega.

Uuritava lahuse 2—3 tilgale lisatakse 3—4 tilka KMnO_4 küllastunud lahust ja 3—4 tilka H_2SO_4 2N lahust. Segu tsentrifugeeritakse või lastakse mõni aeg seista. Sademe kohal olev selge vedelik valatakse ära ja sademele lisatakse 2—3 ml vett. Loksutatakse ja lisatakse mõni tilk redutseerijat (H_2SO_3 , Na_2SO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vms.). Segu tsentrifugeeritakse uuesti või jäetakse mõneks ajaks seisma. Redutseerija toimel lahus valastub, kuna BaSO_4 sade jääb lillaks.

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

Sr^{2+} reaktsioone

1. Kipsivesi (CaSO_4 küllastunud vesilahus) annab ionidega Sr^{2+} SrSO_4 valge sademe. Vaatamata CaSO_4 vähesele lahustuvusele on ta lahustuvuskorrutis ($6,1 \cdot 10^{-5}$) ometi suurem SrSO_4 lahustuvuskorrutisest ($2,8 \cdot 10^{-7}$).

Ioonide SO_4^{2-} kontsentratsioon kipsi küllastunud lahuses on seetõttu piisav SrSO_4 lahustuvuskorrutise ületamiseks.

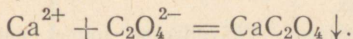
1—2 tilgale uuritavale lahusele lisatakse niisama suur hulk CaSO_4 lahust ja soojendatakse. Seejuures ilmub SrSO_4 valge sade. Sade ilmub tihti väga aeglaselt; katseklaasi seinahõõrumine klaaspulgaga kiirendab sademe teket.

Ba^{2+} annab kipsiveega samuti valge häo — BaSO_4 . Hägu tekib aga otsekohe, sest BaSO_4 lahustuvuskorrutis ($1,1 \cdot 10^{-10}$) on veelgi väiksem. Järelikult saab Sr^{2+} tõestada alles pärast Ba^{2+} eraldamist.

2. Leegi värvimise reaktsioon. Strontsiumi lenduvad soolad värvivad leegi karminpunaseks (väga iseloomulik).

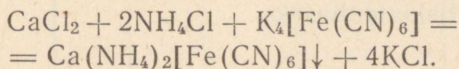
Ca²⁺ reaktsioone

1. Ammooniumoksalaat (NH₄)₂C₂O₄ moodustab ioonidega Ca²⁺ CaC₂O₄ valge sademe, mis lahustub mineraalhapetes, kuid ei lahustu äädikhappes:

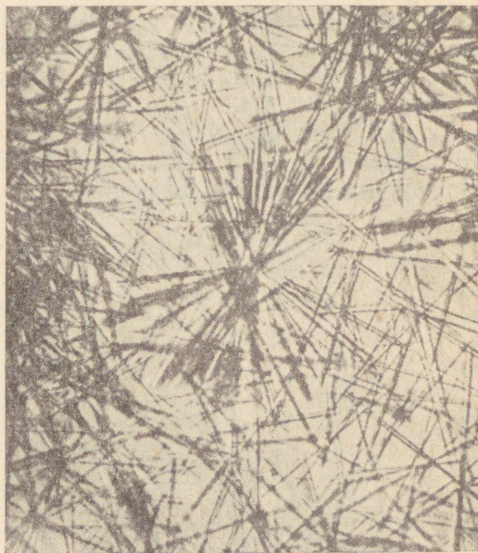


Enne Ca²⁺ tõestamist ammooniumoksalaadiga tuleb eraldada Ba²⁺ ja Sr²⁺, sest need ioonid annavad (NH₄)₂C₂O₄ lahusega samuti valge sademe.

2. Kaaliumheksatsüanoferraat(II) K₄[Fe(CN)₆] võimaldab Ca²⁺ tõestada Sr²⁺ manulusel:



1–2 tilgale uuritavale lahusele lisatakse niisama palju NH₄Cl lahust, leelistatakse nõrgalt NH₄OH-ga ja soojendatakse keemiseni. Ca²⁺ manuluse korral ilmub 5 tilga



Joon. 12. CaSO₄ · 2H₂O kristallid. 300-kordne suurendus

värskelt valmistatud $K_4[Fe(CN)_6]$ küllastunud lahuse toimel $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ valge kristalne sade. Sade ei lahustu äädikhappes. See võimaldab teda eristada $SrCO_3$ sademest, mis võib tekkida, kui kasutatav ammoooniumhüdrosiid sisaldab lisandina $(NH_4)_2CO_3$.

Ba^{2+} segab seda reaktsiooni.

3. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Väävelhappe toimel kaltsiumi soola lahusesse eraldub kipsi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristalne sade. Uuritava lahuse tilgale lisatakse esemeklaasil tilk lahjendatud H_2SO_4 ja aurustatakse kergelt, nii et tilga äärel algaks $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ väljakristalliseerumine. Kristallide kuju sõltub Ca^{2+} kontsentratsioonist (joon. 12). Reaktsioon võimaldab tõestada $0,04 \mu g Ca^{2+}$. Piirlahendus on 1 : 25 000.

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

4.9. II JA I RÜHMA KATIOONIDE SEGU ANALÜÜS

Tähtsamate reaktiivide toime II rühma katioonidesse on toodud tabelis 3.

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

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

II rühma katioonide reaktsioone

Reaktiivid	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
(NH ₄) ₂ CO ₃ + NH ₄ OH + + NH ₄ Cl	BaCO ₃ valge sade	SrCO ₃ valge sade	CaCO ₃ valge sade
K ₂ Cr ₂ O ₇ + CH ₃ COONa või K ₂ CrO ₄ + CH ₃ COOH	BaCrO ₄ kollane sade	—	—
H ₂ SO ₄ (ioon SO ₄ ²⁻)	BaSO ₄ valge sade	SrSO ₄ valge sade	CaSO ₄ valge sade
H ₂ SO ₄ + KMnO ₄	BaSO ₄ adsorbeeritud ioonide MnO ₄ ⁻ tõttu lilla sade	SrSO ₄ valge sade	CaSO ₄ valge sade
CaSO ₄ (kipsivesi)	BaSO ₄ valge sade; tekib otsekohe	SrSO ₄ valge sade; ei teki otsekohe	—
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	BaC ₂ O ₄ valge sade	SrC ₂ O ₄ valge sade	CaC ₂ O ₄ valge sade
K ₄ [Fe(CN) ₆] + NH ₄ OH + + NH ₄ Cl	*	—	Ca(NH ₄) ₂ [Fe(CN) ₆] valge sade
Leegi värvus	kollakasroheline	karmiinpunane	telliskivipunane

* Ba²⁺ suure kontsentratsiooni puhul võib tekkida sade.

II ja I rühma katioonide segu analüüsi skeem

<p>1. Eelkatseted (analüüsitav lahuse ei sisalda sadet*): NH_4^+ tõestamine leelise lahusega gaasikambri (vt. lk. 52).</p>		<p>Tsentrifugaat: Mg^{2+}, K^+, Na^+ ja $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ning teiste ammooniumi ühendite liig</p>
<p>2. Proov II rühma katioonide esinemise kindlakstegemiseks $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ abil NH_4OH ja NH_4Cl manulusel. II rühma katioonide kindlakstegemiseks lisatakse 2 tilgale uuritavale lahusele aluselise reaktsioonini NH_4OH 2N lahust ja 1 tilk NH_4Cl lahust ning saadud segusse toimitakse 2—3 tilga $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahusega. Sademe teke tõestab II rühma katioonide esinemist. Kui II rühm esineb, toimub edasine analüüs p. 3 järgi. II rühma puudumisel analüüsitakse lahust nii, nagu on kirjeldatud lk. 59, p. 2.</p> <p>3. II rühma katioonide eraldamine I rühma katioonidest kogu uuritavas lahuses. Uuritavale lahusele lisatakse püsiva lõhnani NH_4OH 2N lahust ja 2—3 tilka NH_4Cl 2N lahust. Vedelikku soojendatakse katseklaasis, lisatakse 8—10 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahust, segatakse ja tsentrifugeeritakse. Sadet eraldamata kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades 1 tilk $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahust. Kui ilmub sade (hägü), tuleb lisada veel 4—5 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahust ja pärast tsentrifugeerimist korrata sadestumise täielikkuse kontrolli.</p> <p>Kui II rühma katioonide sadestumine osutub täielikuks, soojendatakse katseklaasis olevat vedelikku mõni minut veevannil. Sade eraldatakse lahusest tsentrifugeerimise teel ja pestakse üks kord kuuma veega.</p>	<p>Sade: BaCO_3, SrCO_3, CaCO_3</p>	<p>Analüüsitakse nii, nagu on kirjeldatud katioonide I rühma puhul, alustades Mg^{2+} tõestamisest (lk. 59, p. 2).</p>
<p>4. II rühma katioonide karbonaatide sademe lahustamine äädikhappes. BaCO_3, SrCO_3 ja CaCO_3 sade lahustatakse soojendamisel 8—10 tilgas CH_3COOH 2N lahuses. Kui lahus on kergelt hägune, tuleb teda teda tsentrifugeerida, sade kõrvale heita, täiesti selge tsentrifugaat viia teise katseklaasi ning analüüsida p. 5. järgi.</p>		

5. Ba^{2+} tõestamine ja eraldamine lahusest $K_2Cr_2O_7$ abil CH_3COONa manulusel. Ba^{2+} segab Sr^{2+} ja Ca^{2+} tõestamist, mistõttu saadud lahuses tuleb kõigepealt tõestada Ba^{2+} ja see eraldada. Selleks lisatakse tilgale lahusele CH_3COONa ja $K_2Cr_2O_7$ lahuseid, kumbagi 1 tilk. $BaCrO_4$ kollane sade tõestab Ba^{2+} esinemist.

Kui esineb Ba^{2+} , siis lisatakse kogu lahusele 2—3 tilka CH_3COONa lahust ja tilkhaaval $K_2Cr_2O_7$ lahust seni, kuni sademe kohal olev vedelik värvub oranžkollaseks.

Pärast 1—2-minutilist soojendamist tsentrifugeeritakse lahust ja sade heidetakse kõrvale.

Tsentrifugaati uuritakse sõltuvalt sellest, kas lahuses esineb Sr^{2+} või mitte. Üliõpilastele analüüsiks antavates segudes enamasti Sr^{2+} puudub. Kui on teada, et Sr^{2+} uuritava lahuses puudub, lisatakse tsentrifugaadile 5—6 tilka $(NH_4)_2C_2O_4$ lahust ja soojendatakse veevannil. Ca^{2+} esinemise korral tekib CaC_2O_4 sade. Sademe valge värvus, mida maskeerib $K_2Cr_2O_7$ liig, muutub nähtavaks sademe pesemisel veega.

Kontrolliks lahustatakse sade 2N HCl minimaalses hulgas ja teostatakse Ca^{2+} tõestamise mikrokristalloskoopiline reaktsioon (vt. lk. 66, p. 3). Kipsi $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ iseloomulike kristallide teke (vt. joon. 12) tõestab Ca^{2+} esinemist.

Kui Sr^{2+} võib esineda, siis tuleb analüüsi jätkata p. 6—8 järgi.

<p>Sade: BaCrO₄</p>	<p>Tsentrifugaat: Sr²⁺, Ca²⁺ (Cr₂O₇²⁻)</p>
<p>Ei uurita</p>	<p>6. Sr²⁺ ja Ca²⁺ sadestamine Na₂CO₃ liiaga. K₂Cr₂O₇ liiast vabanamiseks (kollane värvus segab Sr²⁺ tõestamist) lisatakse lahusele kuni tugeva aluselise reaktsioonini Na₂CO₃ ja soojendatakse katseklaasi 2—3 minutit veevannil. Eraldunud SrCO₃ ja CaCO₃ sade tsentrifugeeritakse ja pestakse.</p>
<p>Sade: SrCO₃, CaCO₃</p>	<p>Tsentrifugaat: K₂CrO₄ ja Na₂CO₃</p>
<p>7</p>	<p>Sr²⁺ tõestamine ja eraldamine. SrCO₃ ja CaCO₃ sade lahustatakse 4—6 tilgas CH₃COOH 2N lahuses. Kui saadud lahus ei ole küllalt selge, eraldatakse sade (või hägu) tsentrifugeerimise teel ning heidetakse kõrvale. 1—2 tilgale tsentrifugaadile lisatakse 2—3 tilka CaSO₄ küllastunud lahust ja soojendatakse veevannil. Sr²⁺ esinemise korral ilmub mõne aja pärast SrSO₄ valge hägu.</p> <p>Kui esineb Sr²⁺, tuleb ta kogu lahusest eraldada, lisades viimasele liias (8—10 tilka) (NH₄)₂SO₄ ja soojendades 10—15 minutit. Sr²⁺ sadestub seejuures SrSO₄-na, kuna Ca²⁺ jääb lahusesse.</p> <p>Sade eraldatakse tsentrifugeerimise teel ja pestakse.</p>

Sade: SrSO_4	Tsentrifugaat: Ca^{2+} ja $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ liig
<p>Teostatakse kontrollreaktsioon Sr^{2+} tõestamiseks. Selleks vabastatakse sade CaSO_4 liandist, pestes teda 2 korda $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kuuma lahusega. SrSO_4 viiakse Na_2CO_3-ga soojendades üle SrCO_3-ks. Viimane eraldatakse tsentrifugeerimise teel, pestakse ja lahustatakse tiigas HCl-s. Teostatakse leegi värvimise reaktsioon. Sr^{2+} puhul värvub leek karmiinpunaseks.</p>	<p>8. Ca^{2+} tõestamine. Tsentrifugaadile lisatakse 4–5 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ lahust ja soojendatakse. CaC_2O_4 valge sademe teke tõestab Ca^{2+} esinemist. Kontrolliks sade tsentrifugeeritakse ja lahustatakse võimalikult väheses HCl 2N lahuses. Saadud lahuse tilgaga teostatakse Ca^{2+} tõestamise mikrokristalloskoopiline reaktsioon (lk. 66, p. 3).</p>

* Sademe esinemine lahuses raskendab analüüsi. Sade tuleb lahustada HCl 2N lahuse minimaalses hulgas. Kui sade ei lahustu, siis on temas II rühma kationide sulfaadid. Viimased tuleb muuta karbonaatideks. Selleks viiakse sade teise katseklaasi, kus teda töödeldakse soojendades 2–3 korda Na_2CO_3 küllastunud lahusega, iga kord tsentrifugeerides ja tsentrifugaate kõrvale heites. Saadud karbonaate pestakse destilleeritud veega, lahustatakse soojendamisel 3–5 tilgas CH_3COOH 2N lahuses ja analüüsitakse nii, nagu on kirjeldatud punktis 4.

5. KATIOONIDE III ANALÜÜTILINE RÜHM

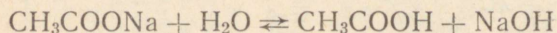
TEOREETILISED KÜSIMUSED

5.1. SOOLADE HÜDROLÜÜS

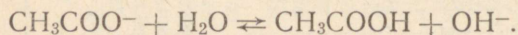
Soola hüdroolüüs on neutralisatsioonireaktsioonile vastupidine protsess, mis seisneb lahustunud soola ionide ühinemises vee dissotsieerumisel moodustunud ionidega H^+ või OH^- vähedissotsieeruvateks ühenditeks või ioonideks. Selle tagajärjel muutub H^+ ja OH^- aktiivsus ning soolade vesilahused omandavad happelise või aluselise reaktsiooni.

Eristatakse kolme hüdroolüüsi juhtu:

a) Nõrga happe ja tugeva aluse soola hüdroolüüs. Vaatleme näitena CH_3COONa hüdroolüüsi:

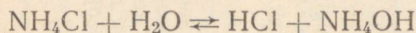


ehk

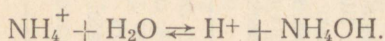


Nende soolade vesilahused on hüdroolüüsi tõttu aluselised ($pH > 7$).

b) Tugeva happe ja nõrga aluse soola hüdroolüüs. Võtame näitena NH_4Cl , mille hüdroolüüsi väljendab võrrand

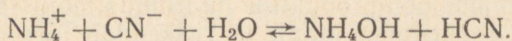
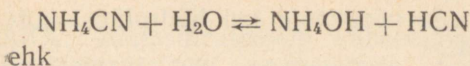


ehk



Tugeva happe ja nõrga aluse soolade vesilahused on happelised ($pH < 7$).

c) Nõrga happe ja nõrga aluse soola hüdroolüüs. Näiteks NH_4CN hüdroolüüsi väljendab võrrand

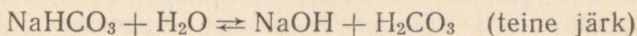
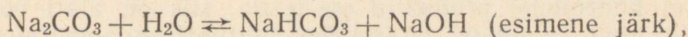


Keskkond on sellisel juhul lähedane neutraalsele ($pH \approx 7$).

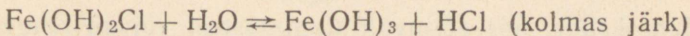
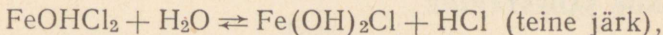
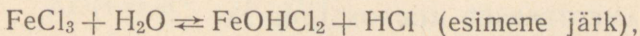
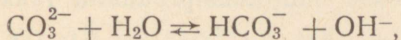
Tugeva happe ja tugeva aluse soolad (näiteks NaCl, CaCl₂, K₂SO₄) ei hüdrolüüsu. Nende vesilahused on selle tõttu neutraalsed ($pH = 7$).

Kõige tugevamini hüdrolüüsuvad nõrkade hapete ja nõrkade aluste soolad. Hüdrolüüsi esimese (a) ja teise juhu (b) korral sõltub hüdrolüüsiaste ka soola kontsentratsioonist. Mida väiksem on soola kontsentratsioon, seda suuremal määral toimub hüdrolüüs. Nõrkade hapete ja nõrkade aluste soolade hüdrolüüsiaste ei sõltu soola kontsentratsioonist.

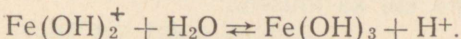
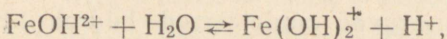
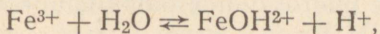
Nõrkadest mitmealuselitest hapetest või nõrkadest mitmehappelistest alustest moodustunud soolade hüdrolüüs kulgeb järguliselt, näiteks



ehk ioonilisel kujul



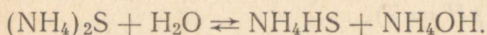
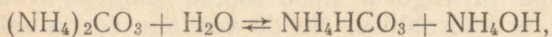
ehk ioonilisel kujul



Kõigil neil juhtudel toimub hüdrolüüs esimeses järgus suuremal määral kui teises järgus ja teises järgus suuremal määral kui kolmandas järgus, sest hüdrolüüsi esimese järgu produktid on nõrgemad elektrolüüdid kui hüdrolüüsi teise järgu produktid ning hüdrolüüsi teise

järgu produktid omakorda nõrgemad kui hüdrolüüsi kolmanda järgu produktid.

Reaktiivide ja reaktsiooniproductide hüdrolüüs mõjustab paljudel juhtudel reaktsiooni kulgu ja raskendab ionide tõestamist. II ja III rühma rühmareaktiivid $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ näiteks on vesilahuses tugevasti hüdrolüüsunud, kusjuures hüdrolüüsiproductideks on vesiniksoolad:



Rühmareaktiivi hüdrolüüsi tõttu ei ole katioonide sadestumine täielik, sest esimesel juhul tekivad vees lahustuvad vesiniksoolad, teisel juhul aga ei taga ionide S^{2-} väike kontsentratsioon katioonide sulfiidide lahustuvuskorrutiste ületamist. Seega on hüdrolüüs vaadeldud juhtudel negatiivne nähtus, mida tuleb vältida.

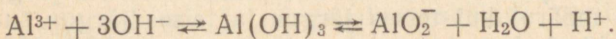
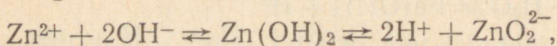
Hüdrolüüsi kasutatakse aga ka mõnede ionide tõestamiseks (näiteks Al^{3+} ja Fe^{3+} tõestamiseks CH_3COONa abil) ja üksteisest eraldamiseks.

Kui hüdrolüüsi produktid on teada, siis on alati võimalik luua tingimusi hüdrolüüsi juhtimiseks soovitavas suunas. Hüdrolüüsi vältimiseks viiakse lahusesse ühte hüdrolüüsiproducti, hüdrolüüsi tugevdamiseks (lõpuleviimiseks) aga kõrvaldatakse hüdrolüüsiproductid reaktsioonisfäärist.

5.2. AMFOTEERSED HÜDROKSIIDID JA NENDE SADESTAMINE

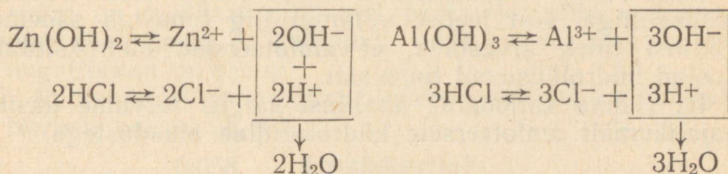
Hüdrokside, mis sõltuvalt tingimustest võivad reageerida nii hapetena kui ka alustena, nimetatakse amfoteerseteks. Amfoteersete hüdrokside hulka kuuluvad $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ jt.

Vesilahuses dissotsieeruvad amfoteersed hüdrokxiidid üheaegselt nii happena kui ka alusena:

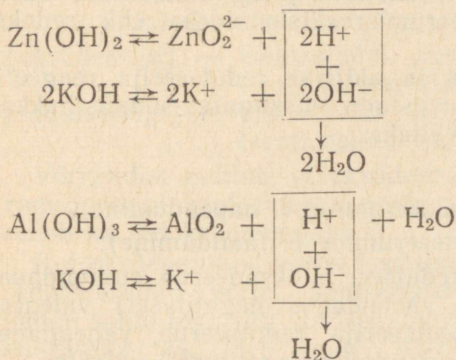


Võrranditest on näha, et H^+ kontsentratsiooni suurendamine lahuses (happe lisamine) kutsub esile ZnO_2^{2-} ja

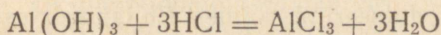
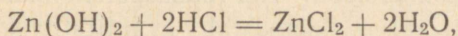
AlO_2^- kontsentratsiooni vähenemise ning Zn^{2+} ja Al^{3+} kontsentratsiooni suurenemise. Seega nihkub tasakaal hüdrosiidi aluselise tüüpi dissotsiatsiooni suunas. Hüdrosiididioonid ühinevad seejuures vesinikioonidega vähedissotsieeruvateks vee molekulideks:



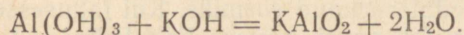
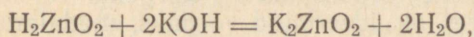
Leelise lisamine aga vähendab vesinikioonide kontsentratsiooni, sest hüdrosiidioonidega ühinedes moodustavad need vähedissotsieeruvaid vee molekule ja tasakaal nihkub happelise dissotsiatsiooni suunas:



Järelikult reageerivad amfoteersed hüdrosiidid hapetega nagu alused:



ja leelistega nagu happed:



Nad lahustuvad nii hapetes kui ka leelistes.

Hüdrosiidide amfoteersust kasutatakse analüüsiprakti-

kas sageli ühtede katioonide eraldamiseks teistest, näiteks Al^{3+} ja Zn^{2+} eraldamiseks raua ja mangaani ionidest (alumiiniumi ja tsingi hüdroksiidid lahustuvad leelistes, raua ja mangaani hüdroksiidid aga mitte), või nende tõestamiseks.

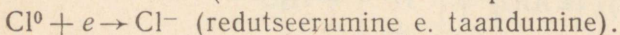
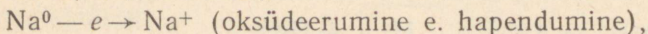
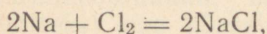
Amfoteersete hüdroksiidide sadestamisel tuleb vältida leelise liiga, sest leelise vähimgi liig lahustab sademe. Ühtlasi tuleb arvestada, et amfoteersete hüdroksiidide soolad hüdrolüüsuvad tugevasti.

III rühma katioonide analüüsi käigus tutvume üksik-asjalikumalt amfoteersete hüdroksiidide omadustega.

5.3. REDOKSREAKTSIOONID

Keemilisi reaktsioone, mille puhul toimub elektronide üleminek redutseerijalt oksüdeerijale, nimetatakse oksüdeerimis- ja redutseerimisreaktsioonideks ehk redoksreaktsioonideks.

Aktiivse oksüdeerija ja aktiivse redutseerija reageerimise korral on kerge otsustada, missuguses suunas hakkab kulgema reaktsioon. Näiteks:

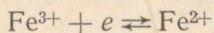


Elektrone loovutav redutseerija oksüdeerub, suurendades oma positiivset (või vähendades negatiivset) valentsi. Elektrone omastav oksüdeerija redutseerub, vähendades oma positiivset (või suurendades negatiivset) valentsi.

Kui oksüdeerija ja redutseerija aktiivsuse vahe ei ole suur, siis on reaktsiooni kulgemise suuna üle otsustamiseks tarvis teada oksüdatsiooni- ehk redokspotentsiaale.

Oksüdatsioonipotentsiaal iseloomustab kvantitatiivselt aine oksüdeerimis- ja redutseerimisvõimet. Et lahuses esinebioon või aatom alati nii redutseerunult kui ka oksüdeerunult, siis räägitakse redokspaari. Kõrgema valentsigaioon on seejuures oksüdeerunud vormiks, madalama valentsigaioon aga redutseerunud vormiks. Kui lahusesse, mis sisaldab ionide redokspaari, näiteks $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, asetatakse platinast elektrood, siis tekib elektroodi ja lahuse piirpinnal potentsiaalide vahe ja platinalaadub lahuse

suhtes vastandmäärgiliselt. See seletub asjaoluga, et redokspaari ionide vahel valitseb lahuses tasakaal:



ja sõltuvalt sellest, missuguses suunas on tasakaal nihkunud, omandab plaatinaelektrood vastava laengu: mida enam on tasakaal nihkunud paremale, seda suurem on positiivne laeng, ja vastupidi, mida enam vasakule, seda negatiivsem on laeng.

Redokspaari potentsiaal plaatinaelektroodil arvutatakse Nernsti valemi alusel:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[\text{oksüdeerija}]}{[\text{redutseerija}]},$$

kus E — antud redokspaari potentsiaal voltides,

E_0 — normaalne oksüdatsioonipotentsiaal voltides,

n — nende elektronide arv, mida omastab või loovutab igaioon redutseerumisel või oksüdeerumisel,

[oksüdeerija] — elektrolüüdi oksüdeerunud vormi kontsentratsioon (täpsemalt aktiivsus),

[redutseerija] — elektrolüüdi redutseerunud vormi kontsentratsioon (täpsemalt aktiivsus).

Võrrandist nähtub, et oksüdeerunud vormi ja redutseerunud vormi kontsentratsioonide suhte suurenemisel suureneb ka redokspotentsiaal E .

Kui oksüdeerunud vormi kontsentratsioon saab võrdseks redutseerunud vormi kontsentratsiooniga, siis muutub nende suhte logaritmi võrdseks nulliga ja E saab võrdseks suurusega E_0 . See ongi normaalne oksüdatsioonipotentsiaal.

Paljude redokspaaride normaalsed oksüdatsioonipotentsiaalid on määratud eksperimentaalselt ja neid võib leida sellekohastest tabelitest (vt. lisa 7, lk. 162).

Oksüdatsioonipotentsiaalide väärtused sõltuvad ka vesinikioonide kontsentratsioonist:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[\text{oksüdeerija}] \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{redutseerija}]},$$

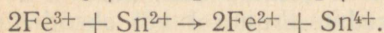
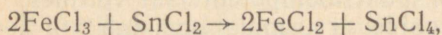
kus $[\text{H}^+]$ — vesinikioonide kontsentratsioon,

m — ioonvõrrandis vesinikiooni ees seisev koefitsient.

Oksüdatsioonipotentsiaali sõltuvust vesinikioonide kontsentratsioonist kasutatakse analüüsi käigus redutseerijate fraksioneerivaks eraldamiseks segudest. Näitena võib nimetada halogeniidide fraksioneerivat oksüdeerimist kaaliumpermanganaadiga. Kui $pH = 6$, siis oksüdeerub jodiidioon vabaks joodiks, kui aga $pH = 3$, siis oksüdeerub ainult bromiidioon.

Suurema normaalse oksüdatsioonipotentsiaaliga paar on väiksema normaalse oksüdatsioonipotentsiaaliga paari suhtes oksüdeerijaks. Kahest võimalikust reaktsioonist kulgeb niisiis alati see, mille puhul oksüdatsioonipotentsiaalide erinevus on suurem.

Näiteks redokspaaride $FeCl_3/FeCl_2$ ja $SnCl_4/SnCl_2$ lahuste segamisel, kui oksüdeerunud ja redutseerunud vormi kontsentratsioonid on 1 g-ioon/l, kulgeb reaktsioon



Tabelist (vt. lisa 7, lk. 162) leiame, et

$$Fe^{3+}/Fe^{2+} \quad E_0 = +0,77 \text{ V},$$

$$Sn^{4+}/Sn^{2+} \quad E_0 = +0,15 \text{ V}.$$

Oksüdeerijaks on suurema oksüdatsioonipotentsiaaliga paari oksüdeerunud vorm, antud juhul Fe^{3+} . Redutseerijateks aga on väiksema oksüdatsioonipotentsiaaliga paari madalama valentsiga ionid, seega ionid Sn^{2+} . Järelikult kulgeb antud reaktsioon vasakult paremale.

Selleks, et iseloomustada mingi antud reaktsiooni kulgemist teatavas suunas, rakendatakse oksüdeerija ja redutseerija vahelise tasakaalu puhul massitoimeseadust. Redoksreaktsiooni tasakaalukonstandi arvutamisel kasutatakse valemit

$$\log K = \frac{E_0' - E_0''}{0,058} \cdot n,$$

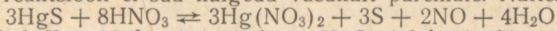
kus K — tasakaalukonstant,
 E_0' ja E_0'' — normaalsed oksüdatsioonipotentsiaalid,
 n — omastatavate või loovutatavate elektronide arv (iooni laeng).

Eespool käsitletud näite puhul, kus $E_0^{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,77 \text{ V}$,
 $E_0^{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0,15 \text{ V}$ ja $n = 2$, on

$$K = 10^{\frac{0,77-0,15}{0,058} \cdot 2} = 10^{21}.$$

Tasakaalukonstandi K suur arvuline väärtus tõestab pärisuunalise

reaktsiooni kulgemist. Kui K väärtus oleks väike, võiks teha järelduse, et reaktsioon ei saa kulgeda vasakult paremale. Näiteks reaktsiooni



puhul $K = 10^{-9}$, mis näitab, et HgS ei lahustu lämmastikhappes.

Reaktsiooni tasakaalu saab nihutada soovitavas suunas reaktsioonist osavõtvate paaride oksüdatsioonipotentsiaalide suurendamise või vähendamise teel. Selleks suurendatakse oksüdeerija kontsentratsiooni antud paaris (mille tulemusel oksüdatsioonipotentsiaal ületab normaalse) või, vastupidi, suurendatakse redutseerija kontsentratsiooni.

Normaalsete oksüdatsioonipotentsiaalide arvutamisel kasutatakse ionide aktiivsuste asemel lihtsuse mõttes enamasti nende kontsentratsioone. Sellest tingitud viga on enamikul juhtudel praktiliselt tähtsusetu.

5.4. KOLLOIDLAHUSED

Kui mingi peenestatud aine osakesed jaotuvad teises aines, siis tekib dispersne süsteem. Peenestatud ainet nimetatakse seejuures dispersseks faasiks ja ainet, milles ta on jaotunud, dispersioonikeskkonnaks. Disperssed süsteemid erinevad üksteisest dispersiooniastme, s. o. osakeste suuruse poolest.

Kui dispersse faasi osakeste läbimõõt ületab $100 \mu\text{m}$, siis nimetatakse dispersset süsteemi suspensiooniks või emulsiooniks, sõltuvalt sellest, kas dispersne faas on tahke või vedel. Dispersseid süsteeme osakeste läbimõõduga $100 \mu\text{m}$ kuni $1 \mu\text{m}$ nimetatakse kolloidlahusteks ehk soolideks, süsteeme osakeste läbimõõduga alla $1 \mu\text{m}$ aga tõelisteks lahusteks. Et tõelistes lahustes on dispersse faasi osakesteks molekulid või ioonid, siis on sellised lahused homogeenised.

Suspensioonid ja emulsioonid ning kolloidlahused on heterogeensed süsteemid, mille dispersse faasi osakesi saab jälgida mikroskoobis (suspensioonid ja emulsioonid) või ultramikroskoobis (kolloidlahused). Erinevalt suspensioonide ja emulsioonide dispersse faasi osakestest ei saa kolloidosakesi filtreerimise teel täielikult kõrvaldada, sest nad läbivad filtri poore.

Üks ja sama aine võib moodustada kristalse või amorfse sademe sõltuvalt lahuse üleküllastuse astmest sadestumisel. Näiteks eraldub BaSO_4 sade lahjendatud lahusest

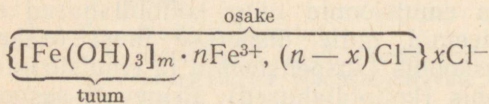
kristalsena, kontsentreeritud lahusest aga amorfsena (sültjas sade).

Eristatakse lüofiilseid ja lüofoobseid kolloide. Kui lahustiks on vesi, siis nimetatakse vastavaid kolloide hüdrofiilseteks ja hüdrofoobseteks. Hüdrofoobse kolloidi osakesed seovad lahusti, s.o. vee polaarseid molekule ainult vähesel määral ja koaguleeruvad kergesti, moodustades kergesti filtreeruvaid ja pestavaid sademeid. Hüdrofoobsete kolloidide hulka kuuluvad metallide sulfiidid.

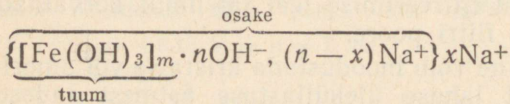
Hüdrofiilsete kolloidide osakesed seovad suurel hulgal lahusti (vee) polaarseid molekule ja muutuvad sültjaks massiks. Nad koaguleeruvad aeglaselt ja on raskesti filtreeritavad ning pestavad. Hüdrofiilsete kolloidide hulka kuuluvad $Al(OH)_3 \cdot (H_2O)_n$, $Fe(OH)_3 \cdot (H_2O)_n$ jt.

Adsorbeerides lahusest katioone või anioone, omandavad dispergeerunud kolloidide osakesed positiivse või negatiivse laengu. Kolloidosakese tuuma laeng sõltub tingimustest, milles ta moodustub. $FeCl_3$ lahusest adsorbeerib raud(III)hüdrosiidi kolloidosakese tuum ioone Fe^{3+} ja osake omandab positiivse laengu; tekib $[Fe(OH)_3]_m \cdot nFe^{3+}$. Aluselisest lahusest adsorbeeruvadioonid OH^- ja kolloidosake omandab negatiivse laengu; tekib $[Fe(OH)_3]_m \cdot nOH^-$.

Niisugused elektriliselt laetud osakesed tõmbavad lahusest ligi vastava arvu (n) vastandmargiliselt laetud ioone («vastasioone»), kusjuures osa neist (x) jääb vedelasse faasi ja moodustab nõndanimetatud difuusse kihi, teine osa ($n - x$) aga adsorbeerub osakesel ja liigub koos temaga. Raud(III)hüdrosiidi laetud kolloidosakese ja seda elektriliselt tasakaalustava, kloriid- või naatriumioonidest koosneva difuusse kihi kompleksi, nn. mitselli ehitust kujutavad järgmised skeemid:

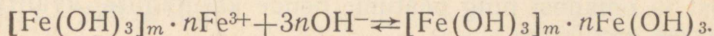


mitsell



mitsell

Kolloidlahuse püsivuse tagab kolloidosakeste ühemärgiline laeng. Koagulatsiooni esilekutsumiseks on seetõttu vaja luua tingimused, mille puhul osakesed kaotavad laengu. Kõige sagedamini saavutatakse seda koagulaatori (koaguleeriva elektrolüüdi) lisamisega. Kui raud(III)hüdrosiidi soolile lisada vähesel hulgal NH_4OH , siis neutraliseerivad selle hüdrosiidioonid positiivselt laetud kolloidosakesed:



Elektriliselt neutraalsed $\text{Fe}(\text{OH})_3$ osakesed liituvad kokku põrgates ja moodustavad suuremaid agregaatide. Toimub sooli koagulatsioon ja $\text{Fe}(\text{OH})_3$ helbeliste agregaatide sadestumine (sedimentatsioon).

Kolloidide koaguleerumisel tekkivaid sademeid nimetatakse geelideks. Hüdrofiilsed kolloidid (näit. ränihape) annavad sageli sültjaid geele.

Koagulaatoritena kasutatakse kvalitatiivses analüüsis enamasti ammooniumi soolaid, sest NH_4^+ ei sega analüüsi ja on hõõgutamise teel kergesti kõrvaldatav. Kui sade on hapetes lahustumatu, võib koagulaatorina kasutada HCl .

Koaguleerunud kolloidi sade sisaldab koaguleeriva elektrolüüdi ioone. Sademe pesemisel veega kõrvaldub elektrolüüt, kolloidosakesed omandavad jälle elektri-laengu, sade lahustub ja moodustab uuesti kolloidlahuse. Kirjeldatud protsessi nimetatakse sademe peptisatsiooniks. Selliseid sademeid pestakse vee asemel sobiva koagulaatori (näiteks ammooniumi soola) lahjendatud lahusega.

Sageli soodustab kolloidi koaguleerumist ka lahuse soojendamine. Selle tõttu sadestataksegi III rühma katioonide sulfiide ammooniumsulfiidiga kuumast lahusest NH_4OH ja koagulaatoriks oleva NH_4Cl manulusel. Sellega välditakse kolloidlahuste teket ja saavutatakse sadestatava iooni täielik sadestumine. Peptisatsiooni vältimiseks pestakse saadud sadet NH_4Cl lahjendatud lahusega.

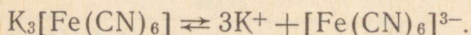
Kõige tugevamini avaldub komplekside moodustamise võime suurte perioodide siirdeelementidel. Enamik elemente, millele vastavad katioonide III rühma katioonid, ongi just neljanda perioodi siirdeelementid ja moodustavad seetõttu kergesti kompleksühendeid. Tuletame üldkeemia kursusest lühidalt meelde kompleksühendite ehitust ja omadusi ning peatume nende kasutamisel kvalitatiivses analüüsis.

Kompleksühendeiks nimetatakse kõrgemat järku ühendeid, mis moodustuvad lihtsama koostisega ühendite elektroneutraalsete molekulide liitumisel. Sellised ühendid võivad olla elektrolüüdid või mitteelektrolüüdid. Kvalitatiivse analüüsi seisukohast huvitavad meid ainult elektrolüütsed kompleksühendid, mis võivad olla kompleksshapped, näiteks $H_2[PtCl_6]$, kompleksalused — $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ või komplekssoolad — $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$ jt.

Kesksel kohal on kompleksühendi molekulis tavaliselt positiivne ioon, mida nimetatakse tsentraaliiooniks. Viimasega on liitunud (koordineerunud) kindel arv vastandmargilisi ioone või polaarseid molekule, nn. ligande, mis asuvad tsentraaliiooni vahetus läheduses.

Tsentraaliioon ja ligandid moodustavad ühendi koordinatsioonilise sisesfääri. Ülejäänud, tsentraaliioonist kaugemal asuvad ioonid moodustavad koordinatsioonilise välissfääri. Kompleksühendite valemite eraldatakse koordinatsiooniline sisesfäär välissfäärist nurksulgude abil. Nii on kaaliumheksatsüanoferraadi(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ molekulis tsentraaliiooniks Fe^{3+} , ligandideks ioonid CN^- ja koordinatsioonilise välissfääri moodustavad ioonid K^+ .

Välissfääri ionide side tsentraaliiooniga on ionogeenne (ühendi lahustumisel vees eralduvad nad vabade ioonidena), tsentraaliiooni ja ligandide vaheline side aga mitteionogeenne. Koordinatsiooniline sisesfäär esineb vesilahuses seetõttu kompleksioonina. $K_3[Fe(CN)_6]$ dissotsiatsiooni vesilahuses väljendab võrrand



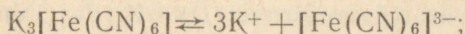
Tsentraaliiooniga sisesfääris koordineerunud ligandide arvu nimetatakse koordinatsiooniarvuks. Enamikul tsentraaliioonidel on koordinatsiooniarv 6 (näiteks

Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Pt^{4+}) või 4 (näiteks Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+}). Harvemini esinevad koordinatsiooniarvud 2, 3 ja 8—12. Koordinatsiooniliselt küllastumata ühendites võib tsentraaliooni maksimaalne koordinatsiooniarv ka mitte avalduda.

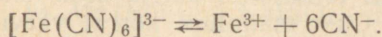
Iga kompleksiooni laeng on teda moodustavate lihtioonide laengute algebraline summa. Ioonil $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ näiteks on laeng $(+3) + (-6) = -3$, ioonil $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $(+1) + 2 \cdot 0 = +1$.

Kompleksühendid dissotsieeruvad kahes järgus. Need järgud on:

a) dissotsiatsioon välis- ja sisesfääri ionideks tugeva elektrolüüdi dissotsiatsioonitüübi järgi:



b) kompleksiooni dissotsiatsioon nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonitüübi järgi:



Rakendades kompleksiooni dissotsiatsiooni puhul massitoimeseadust, saame tema dissotsiatsioonikonstandi, mida nimetatakse kompleksiooni ebapüsivuskonstandiks ja tähistatakse K_{ebap} . Eeltoodud näites

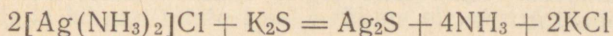
$$K_{\text{ebap}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]}.$$

Tähtsamate kompleksioonide ebapüsivuskonstandid on toodud lisa 5 (lk. 161).

Ebapüsivuskonstant iseloomustab kompleksiooni püsivust. Mida väiksem on ebapüsivuskonstandi arvuline väärtus, seda püsivam on kompleksioon.

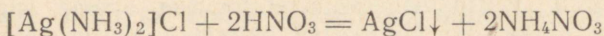
Kompleksiooni dissotsiatsiooni vähendamiseks viiakse lahusesse ligandidega samanimelisi ioone sisaldavaid aineid. Kui näiteks $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ lahusele lisatakse ioone CN^- (mingi lahustuva tsüaniidina), siis nihkub dissotsiatsiooni tasakaal dissotsieerumata kompleksioonide tekke suunas.

Mõnikord on analüüsi käigus vaja kompleksiooni lagundada. Selleks kas seotakse tsentraalioon vähelahustuva ühendina, mille lahustuvuskorrutus on tunduvalt väiksem kompleksiooni ebapüsivuskonstandist, nagu näiteks

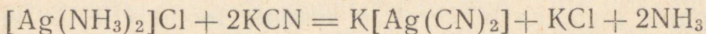


$$(K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}, L_{\text{Ag}_2\text{S}} = 1,6 \cdot 10^{-49}),$$

või seotakse ligandid:



või muudetakse antud kompleks püsivamaks kompleksiks:

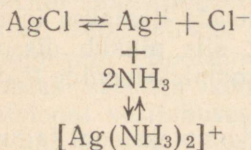


$$(K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}, K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}).$$

Komplekside moodustumist kasutatakse kvalitatiivses analüüsis mõnede ionide tõestamiseks, segavate ionide maskeerimiseks ja vähelahustuvate ühendite lahustamiseks. Näiteks Fe^{3+} tõestamiseks toimitakse uuritavasse lahusesse kaaliumheksatsüanoferraadi(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ lahusega. Intensiivselt sinise kompleksühendi — raud(III)-heksatsüanoferraadi(II) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ teke tõestab raua esinemist. Cu^{2+} tõestamiseks toimitakse uuritavasse lahusesse ammoniaagi liiaga. Cu^{2+} manuluse korral värvub lahus kompleksiooni $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tekke tõttu tumesiniseks. Reaktsioonid kompleksühenditega on enamasti väga tundlikud.

Mõnel juhul kasutatakse süstemaatilises analüüsis segavate ionide sadestamise asemel nende maskeerimist. Maskeerimine seisneb ionide sidumises lahustuvaks värvuseta kompleksühendiks. Ioonid Cu^{2+} näiteks maskeeritakse KCN lisamise teel. Seejuures moodustub püsiv kompleksioon $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ ja Cu^{2+} kontsentratsioon lahuses väheneb niivõrd, et ta ei sega teiste ionide tõestamist.

Paljudel juhtudel on analüüsi käigus vaja lahustada sadet, et sademe komponente üksteisest eraldada. Hõbekloriidi eraldamiseks elavhõbe(I)kloriidist lahustatakse AgCl ammooniumhüdrosiidis, kus ta moodustab kompleksühendi $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:



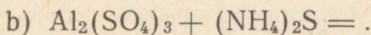
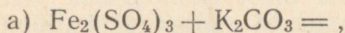
Ioonid Ag^+ seostuvad NH_3 molekulidega, Ag^+ kontsentratsioon lahuses väheneb, Ag^+ ja Cl^- kontsentratsioonide korrutis muutub väiksemaks AgCl lahustuvuskorrutisest ja sade lahustub.

Küsimusi ja ülesandeid

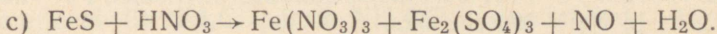
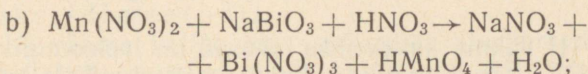
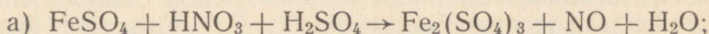
1. Kirjutada $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, FeCl_3 ja CuSO_4 hüdroolüüsi võrrandid, näidates hüdroolüüsi järgulisust.

2. Kuidas saab hüdroolüüsi tugevdada? Kuidas muutub $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hüdroolüüs NH_4OH lisamisel?

3. Kirjutada järgmiste reaktsioonide võrrandid, võttes arvesse tekkivate soolade pöördumatu hüdroolüüsi võimalust:



4. Asetada koefitsiendid järgmistesse redoksreaktsioonide võrrandite skeemidesse ja näidata, mis on oksüdeerijaks ja mis redutseerijaks:



5. Kuidas vältida kolloidlahuste teket ionide sadestamisel ja sademete pesemisel?

REAKTSIOONID JA ANALÜÜSI KÄIK

5.6. III RÜHMA ÜLDISELOOMUSTUS JA JAOTUS ALARÜHMADEKS

Katioonide III rühma kuuluvatest arvukatest katioonidest õpime tundma ainult alumiiniumi, raua, mangaani ja tsingi ioone.

Vaadeldavate III rühma katioonide lähtelemendid asuvad perioodilisuse süsteemi eri rühmades, mistõttu ka nende omadused on väga erinevad.

Püsiva valentsiga on neist ainult amfoteersed elemendid tsink ja alumiinium, mis happelises keskkonnas esinevad ioonidena Zn^{2+} ja Al^{3+} , aluselises keskkonnas aga moodustavad ioone ZnO_2^{2-} ja AlO_2^- (vt. lk. 74). See võimaldab tsinki ja alumiiniumi tsinkaadi ja aluminaadina eraldada kõigist teistest selle rühma elementidest.

Ülejäänud elemendid on muutuva valentsiga. Raud esineb nii kahe- kui ka kolmevalentsete katioonidena. Veelgi muutavam on mangaani valents. Analüüsipraktikas võivad esineda kahe-, nelja-, kuue- ja seitsmevalentse mangaani ühendid. Happelises keskkonnas on püsivaim mangaani kahevalentne ioon (Mn^{2+}), aluselises keskkonnas dioksiid MnO_2 [või selle hüdraat $MnO(OH)_2$], milles mangaan on neljavalentne. Kuue- ja seitsmevalentne mangaan kuulub anioonide MnO_4^{2-} ja MnO_4^- koostisse.

Muutuva valentsi tõttu on raua ja mangaani katioonidele iseloomulik osavõtt redoksreaktsioonidest, mida ka analüüsipraktikas ulatuslikult kasutatakse nende ionide tõestamisel.

Tsingi ja raua võimet kompleksühendite moodustamiseks kasutatakse analüüsi süstemaatilises käigus Zn^{2+} eraldamiseks teistest katioonidest ja Fe^{2+} ning Fe^{3+} tõestamiseks.

Enamiku III rühma katioonide lahused on iseloomuliku värvusega. Fe^{2+} värvib lahuse kahvaturoheliseks, Fe^{3+} kollaseks ja Mn^{2+} heleroosaks.

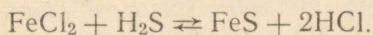
Raua, mangaani ja tsingi ioonid sadestuvad rühma-reaktiivi — ammooniumsulfiidi $(NH_4)_2S^*$ toimel vastavate sulfiididena, alumiiniumi ioonid aga hüdroksiidina, mis erinevalt I ja II rühma katioonide sulfiididest on vees praktiliselt lahustumatud. III rühma katioonide sulfiidid ja $Al(OH)_3$ lahustuvad aga lahjendatud hapetes. See annab võimaluse III rühma eraldamiseks IV ja V rühmast, mille katioonide sulfiidid ei lahustu vees ega lahjendatud hapetes.

Asjaolu, et III rühma katioonide sulfiidid lahustuvad lahjendatud hapetes, IV ja V rühma katioonide sulfiidid aga mitte, seletub sellega, et esimeste lahustuvuskorruptised on märksa suuremad viimaste lahustuvuskorruptistest. Et sade tekib ainult sel juhul, kui lahuses viibivate ionide kontsentratsioonide korruptis ületab lahustuvuskorruptise, siis on III rühma katioonide sadestamiseks vajalik

* Analoogiliselt ammooniumsulfiidiga toimivad ka teised lahustuvad sulfiidid (Na_2S , K_2S). Praktikas kasutatakse aga $(NH_4)_2S$, sest ei ole otstarbekas viia analüüsitava lahusesse metallide katioone, mis võtaksid võimaluse nende edasiseks tõestamiseks uuritavas lahuses.

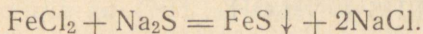
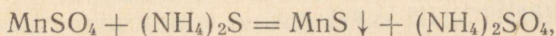
S^{2-} suurem kontsentratsioon kui IV ja V rühma katioonide sadestamiseks.

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



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

H_2S asendamisel tema lahustuvate sooladega sadestub III rühm täielikult, näiteks



III rühma katioonide omaduste suure erinevuse tõttu võib analüüs selle rühma raames toimuda mitmel viisil. Meie kasutame selleks niinimetatud ammoniumhüdrosiidi meetodit.

III rühma katioonide jaotamisel alarühmadeks on sel juhul kriteeriumiks nende suhtumine NH_4OH -sse NH_4Cl manulusel. Et NH_4Cl pärsib NH_4OH dissotsiatsiooni, osutub OH^- kontsentratsioon piisavaks ainult $Al(OH)_3$ ja $Fe(OH)_3$ lahustuvuskorrutise ületamiseks. Viimased eralduvadki sademena. Teised III rühma katioonid jäävad lahusesse, kusjuures tsink moodustab kompleksioone

$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ või $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$:

$Zn(OH)_2 + 6NH_4OH = [Zn(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$
(NH_4OH toimest III rühma katioonidesse vt. tabel 5).
Selle tõttu jaotatakse III rühm alarühmadeks järgmiselt:

I alarühm — Al^{3+} ja Fe^{3+} , mis sadestuvad NH_4OH toimel NH_4Cl manulusel ($L_{Al(OH)_3} = 2 \cdot 10^{-33}$; $L_{Fe(OH)_3} = 4 \cdot 10^{-38}$).

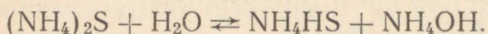
II alarühm — Fe^{2+} , Mn^{2+} ja Zn^{2+} , mis neis tingimustes ei sadestu ($L_{Fe(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-16}$; $L_{Mn(OH)_2} = 4 \cdot 10^{-14}$; $L_{Zn(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-17}$).

5.7. RÜHMAREAKTIIVI TOIME

Katioonide kolmanda rühma rühmareaktiiviks on ammoo-niumsulfiid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, mis sadestab Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ja Zn^{2+} sulfiididena (Fe_2S_3 , FeS , MnS , ZnS), Al^{3+} aga hüdr-oksiidina $[\text{Al}(\text{OH})_3]$.

Kolmanda rühma katioonide sulfiidid ja $\text{Al}(\text{OH})_3$ lahustuvad hapetes. Selle tõttu tuleb vaba hape enne sadestamist NH_4OH -ga neutraliseerida.

Nõrga aluse ja nõrga happe soolana hüdroolüüsib $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tugevasti:



Selle tõttu on NH_4OH lisamise eesmärgiks ka $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hüdroolüüsi pidurdamine ja lahustuvate vesiniksulfiidide moodustumise vältimine.

Analüüsi süstemaatilises käigus sadestatakse III rühma katioonid lahusest, mis on järele jäänud IV ja V rühma eraldamisel. Selle soolhappelise lahuse neutraliseerimisel NH_4OH -ga hakkavad Fe^{3+} ja Al^{3+} juba $pH = 3 - 5$ puhul sadestuma hüdroksiididena $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ pruun ja $\text{Al}(\text{OH})_3$ valge sade], sest viimaste lahustuvuskorrutised on niivõrd väikesed, et isegi happelises lahuses on piisavalt hüdroksiidioone nende sadestamiseks.

Mõned III rühma katioonide sulfiidid lähevad kergesti kolloidsesse olekusse. Selle ebasoovitava nähtuse vältimiseks sadestatakse III rühma katioonid kuumast lahusest koagulaatoriks oleva NH_4Cl manulusel. NH_4Cl lisamine on vajalik veel selleks, et NH_4OH -ga leelistamisel ei sadestuks välja $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Kuigi IV ja V rühma eraldamisel jäänud soolhappelise lahuse neutraliseerimisel NH_4OH -ga tekib NH_4Cl , on seda Mg^{2+} kaasasadestumise vältimiseks vähe ja NH_4Cl tuleb tingimata veel täiendavalt lisada.

Optimaalsete tulemuste saavutamiseks sadestatakse III rühma katioonid ammoniumpuhversegu ($pH \approx 9$) manulusel (vt. lk. 39). Kui $pH < 7,5$, võib mõnede sulfiidide (näiteks MnS) sadestumine olla mittetäielik, kui aga $pH > 9,0$, siis hakkab III rühma katioonidega kaasa sadestuma Mg^{2+} . Soolhappelise uuritava lahuse neutraliseerimisel tuleb NH_4OH seetõttu lisada nõrgalt aluselise reaktsioonini ($pH \approx 8,0 - 9,0$). Keskkonna reaktsiooni

saab neutraliseerimisel kontrollida fenoolftaleiinpaberiga, mis võib ainult vaevumärgatavalt värvuda.

Sadestamiseks võib kasutada ainult värskelt valmistatud reaktiive, sest $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ja NH_4OH ühinemisel õhu CO_2 -ga tekib $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ja ka $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ esinemine reaktiivides on aga täiesti lubamatu, sest sel juhul sadestuksid koos III rühma kationidega II rühma katioonid.

Kõike eespool öeldut kokku võttes sõnastame III rühma kationide sadestamise tingimused järgmiselt:

a) *sulfiidide ja hüdroksiidide lahustuvuse tõttu hapetes neutraliseeritakse uuritav lahus NH_4OH abil. Viimane on vajalik ka $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hüdrolüüsi pidurdamiseks, et vältida lahustuvate vesiniksulfiidide teket;*

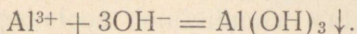
b) *kolmanda rühma kationide sulfiidide kolloidlahuste tekke ärahoidmiseks teostatakse sadestamine koagulaatoriks oleva NH_4Cl manulusel. NH_4Cl manulus väldib ka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sadestumist NH_4OH lisamisel.*

5.8. III RÜHMA KATIOONIDE TÕESTAMISE REAKTSIOONID

Al^{3+} reaktsioone

Vesilahustes on Al^{3+} värvuseta.

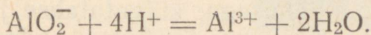
1. **Leeliste ja ammooniumhüdroksiidi lisamisel eraldub Al^{3+} manuluse korral $\text{Al}(\text{OH})_3$ valge sültjas sade:**



$\text{Al}(\text{OH})_3$ on amfoteerne elektrolüüt ja lahustub nii hapetes kui ka leeliste liias (vt. lk. 74). Ammooniumhüdroksiidi liias lahustub $\text{Al}(\text{OH})_3$ ainult osaliselt.

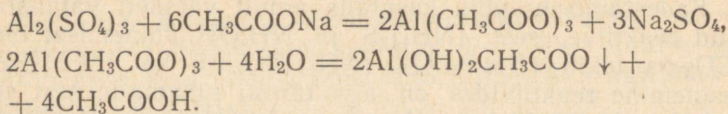
NH_4OH ja NH_4Cl segu võimaldab eraldadaiooni Al^{3+} ionist Zn^{2+} , mille hüdroksiid nendes tingimustes ei sadestu (vt. lk. 87).

Kui alumiinium esineb lahuses ionidena AlO_2^- (aluse-line lahus), siis muudetakse need enne NH_4OH lisamist happe abil ionideks Al^{3+} :



Reaktsiooni kasutatakse Al^{3+} tõestamiseks analüüsi süstemaatilises käigus.

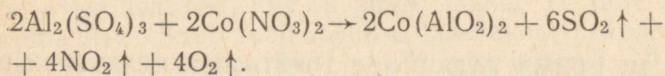
2. **Naatriumatsetaat** CH_3COONa annab alumiiniumi soola lahusega valge helbelise sademe, näiteks



Hüdrolüüsi suurendamiseks tuleb lahust tugevasti lahjendada ja keeta.

Seda reaktsiooni segavad ioonid Fe^{3+} , mis naatriumatsetaadiga moodustavad $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ pruuni sademe.

3. **Thénard'i sinise tekkimine.** Tilk Al^{3+} sisaldavat lahust kantakse filterpaberile. Samasse lisatakse tilk $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0,2%-list lahust. Filterpaber kuivatatakse ja tema ots süüdatakse gaasipõleti leegis. Paberi söestunud osa piiril ilmub nähtavale koobalt(II) aluminaadi $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ (Thénard'i sinise) sinine värvus:



4. **Lakkide moodustumine orgaaniliste värvainetega.** Mitmed orgaanilised värvained moodustavad alumiiniumi sooladega lakke. Tekkivate lakkide eredad värvused võimaldavad kasutada neid reaktsioone Al^{3+} tõestamiseks lahustes.

a) **Alisariinnaatriumsulfonaat** (alisariin S) $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}$ moodustab alumiiniumi sooladega telliskivipunase laki.

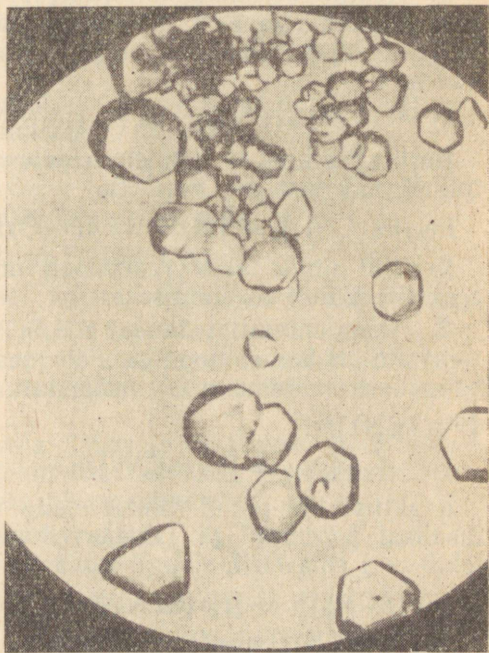
Uuritava lahuse tilgale lisatakse katseklaasis 2—3 tilka alisariinnaatriumsulfonaadi 0,1%-list alkohollahust ja seejärel aluselise reaktsioonini NH_4OH lahust. Lahus värvub violetseks. Nüüd lisatakse talle tilkhaaval CH_3COOH 2N lahust, kuni violetne värvus kaob. Seejuures eraldub punane sade või lahus värvub punaseks. Seda reaktsiooni segavad raua ja vase ioonid, sest nad reageerivad alisariinnaatriumsulfonaadiga samuti kui alumiinium.

Reaktsiooni võib teostada ka tilgameetodil. Filterpaberriba immutatatakse $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ lahusega, kuivatatakse ja niisutatakse ühe tilga uuritava lahusega. Seejuures sadestuvad kõik Al^{3+} tõestamist segavad III rühma ioonid ja jäävad peatuma tekkinud laigu keskele, alumiiniumi

ioonid aga difundeeruvad laigu äärelle. Saadud laiku niisutatakse ühe tilga alisariinnaatriumsulfonaadi 0,1%-lise alkohollahusega ja hoitakse NH_4OH kontsentreeritud lahusega täidetud anuma kaela kohal. Paber värvub seejuures violetseks (isegi Al^{3+} puudumisel). Kui seda paberit niisutatakse CH_3COOH 2N lahusega, siis värvub ta Al^{3+} manuluse korral punaseks, Al^{3+} puudumisel aga valastub.

Reaktsioon on tundlik (piirlahjendus 1 : 100 000).

b) Aluminoon [auriintrikarboksüülhappe ammoooniumisool $(\text{NH}_4)_3\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{O}_3(\text{COO})_3$] moodustab $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ga punase laki. Reaktsiooni teostamiseks lisatakse 2 tilgale alumiiniumi soola lahusele, mis sisaldab vähesel hulgal äädikhapet, 1—2 tilka aluminooni 0,1%-list lahust ja soojendatakse veevannil. Seejärel lisatakse NH_4OH lahust (kuni püsiva lõhnani) ja 2—3 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahust.



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

Al^{3+} manuluse korral ilmub punane helbeline alumiiniumlakk.

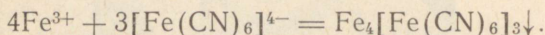
Reaktsioon on väga tundlik, kuid mittespetsiifiline. Analoogiliselt reageerivad paljud ioonid, sealhulgas kaltsiumi ja raua ioonid. Kaltsiumlakk laguneb ammooniumkarbonaadi toimel, raua ioonid aga tuleb enne Al^{3+} alumiiniumiga tõestamist lahusest leelise liiaga kõrvaldada.

5. Mikrokrystalloskoopiline reaktsioon. Uuritava lahuse tilgale lisatakse esemeklaasil tilk soolhapet (lahjendus 1:2), tahket $KHSO_4$ ja terake $CsCl$. Tekivad $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ suured värvuseta oktaeedrilised kristallid (joon. 13). Reaktsiooni tundlikkus on $0,35 \mu g Al^{3+}$.

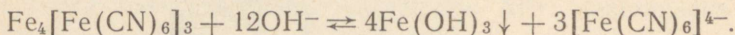
Fe^{3+} reaktsioone

Kolmevalentse raua soolade lahused on kollased või punakaspruunid.

1. Kaaliumheksatsüanoferraat(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ moodustab ionidega Fe^{3+} mõõdukalt happelises keskkonnas $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (berliini sinise) tumesinise lahuse või sademe:



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

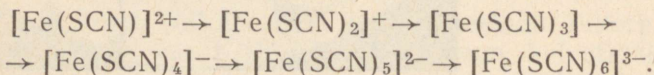


Berliini sinise tekke reaktsioon on kõige kasutatavam reaktsioon Fe^{3+} tõestamiseks.

2. Ammooniumtiotsüanaat NH_4SCN või kaaliumtiotsüanaat $KSCN$ annab ioniga Fe^{3+} neutraalses või nõrgalt happelises lahuses veripunase komplekskatiooni $[Fe(SCN)]^{2+}$:



Reaktiivi liia puhul nihkub selle pöörduva reaktsiooni tasakaal paremale ja lahuse värvus tugevneb. Ühtlasi tekib veel rida teisi, samuti punaseid kompleksioone:

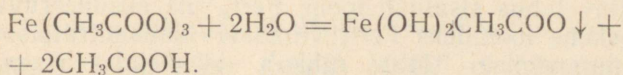


Selle reaktsiooni tundlikkust on võimalik suurendada amüülalkoholi või eetri lisamise teel. Neis lahustuvad

mainitud kompleksühendid rohkem kui vees ja nende punasevärviline kiht jääb vesilahuse peale.

Kolmevalentse raua reaktsioone lahustuvate tiotsüanaatidega segavad oblikhape, fosforhape, pürofosforhape ja fluoriidid, mis moodustavad ioonidega Fe^{3+} püsivamaid kompleksühendeid.

3. Naatriumatsetaat CH_3COONa moodustab ioonidega Fe^{3+} raud(III)atsetaadi $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, mida on näha lahuse muutumisest punakaspruuniks. Kui lahust lahjendada ja soojendada keemiseni, tekib $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ hüdrolüüsi tõttu aluselise soola pruun sade:

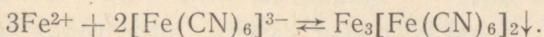


Analoogilise reaktsiooni annab ka Al^{3+} , kuid $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ sade on valge. Teised III rühma katioonid CH_3COONa -ga sadet ei moodusta.

Fe^{2+} reaktsioone

Kahevalentse raua soolade lahustel on nõrk roheline värvus. Lahjendatud lahused on värvusetad.

1. Kaaliumheksatsüanoferraadi(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ toimel ioone Fe^{2+} sisaldavasse lahusesse eraldub Turnbulli sinise $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ mahukas sinine sade:

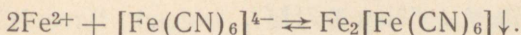


Vähese rauasisalduse korral tekib Turnbulli sinise kolloidlahus.

Sade ei lahustu soolhappes, kuid laguneb leeliste toimel, moodustades $\text{Fe}(\text{OH})_2$, mis õhu käes seismisel muutub pruuniks.

2—3 tilgale Fe^{2+} soola lahusele lisatakse 1—2 tilka $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ lahust. Reaktsioon on tundlik ja teda kasutatakse Fe^{2+} tõestamiseks kõige sagedamini.

2. Kaaliumheksatsüanoferraat(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sadestab Fe^{2+} soolade lahustest valge $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Õhu käes seismisel muutub sade berliini sinise tekke tõttu siniseks.

3. Fe^{2+} ja Fe^{3+} tõestamine ühes proovis. Fe^{3+} tõe-

tamine. Happelisele ($pH < 2$) uuritavale lahusele lisatakse ammoniumtiotsüanaadi NH_4SCN (või $KSCN$) lahust. Fe^{3+} esinemise korral muutub lahus intensiivselt punaseks (lähemalt vt. eespool).

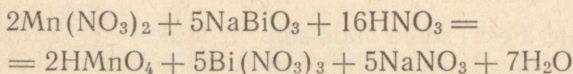
Fe^{2+} tõestamine. Fe^{3+} tõestamisel saadud intensiivselt punasele lahusele lisatakse tilkhaaval segades NaF lahust, kuni lahuse värvus muutub nõrgalt kollakaks [vähese hulga dissotsieerumata $Fe(SCN)_3$ molekulide olemasolu tõttu tasakaalusüsteemis]. Enamik ioone Fe^{3+} läheb seejuures vähedissotsieeruva fluoriidkompleksi koostisse. Pärast seda lisatakse 2—3 tilka H_2O_2 10%-list lahust. Kui uuritav lahus sisaldab ioone Fe^{2+} , siis oksüdeeruvad need otsekohe ionideks Fe^{3+} , viimaste kontsentratsiooni järsu suurenemise tõttu nihkub süsteemi tasakaal raud(III)tiotsüanaadi tekke suunas ning lahus muutub intensiivselt punaseks.

Mn^{2+} reaktsioone

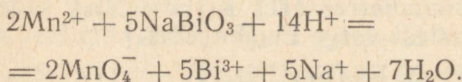
Mangaani soolade lahused on kahvatu-roosad. Lahjendatud lahused on värvusetad.

1. Iooni Mn^{2+} oksüdeerimine iooniks MnO_4^- . Oksüdeerijad — naatriumbismutaat $NaBiO_3$, ammoniumperoksodisulfaat $(NH_4)_2S_2O_8$, $AgNO_3$ manulusel, plii(IV)oksiid PbO_2 (või mennik Pb_3O_4) — muudavad iooni Mn^{2+} iooniks MnO_4^- . MnO_4^- punakasvioletse värvuse tõttu võimaldab see reaktsioon Mn^{2+} tõestamist. Seda kasutatakse ka Mn^{2+} tõestamiseks analüüsi süstemaatilises käigus.

Oksüdeerimine naatriumbismutaadiga $NaBiO_3$ toimub järgmiselt:



ehk



See reaktsioon kulgeb külmalt ja vähene Mn^{2+} liig seda ei sega.

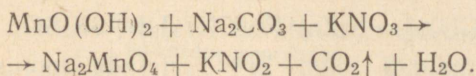
Reaktsiooni teostamiseks lisatakse 1—2 tilgale man-

gaani soola lahusele 1—2 tilka HNO_3 lahust (tihedus 1,2) ja 2—3 tilka vett. Seejärel puistatakse katseklaasi veidi NaBiO_3 , segatakse, reaktiivi liig eraldatakse tsentrifugeerimise teel ja vaadeldakse lahuse värvust. See reaktsioon on väga tundlik ja kergesti teostatav, kuid õnnestub ainult Cl^- ja teiste redutseerijate täielikul puudumisel uuritavas lahuses.

Kui uuritavas lahuses esinevad ioonid Cl^- , tuleb need enne Mn^{2+} tõestamist sadestada mõne tilga AgNO_3 lahusega. Lahus tsentrifugeeritakse ja tsentrifugaadis tõestatakse Mn^{2+} .

Tuleb arvestada, et MnO_4^- redutseerub ka Mn^{2+} liia toimel. Iooni Mn^{2+} iooniks MnO_4^- oksüdeerimise reaktsiooni edukaks teostamiseks tuleb seepärast võtta mitte rohkem kui 1 tilk tugevasti lahjendatud uuritavat lahust, milles peavad puuduma Cl^- ja teised redutseerijad.

2. Helme tekitamine. Kuuma plaatinatraadi silmusega haaratakse Na_2CO_3 ja KNO_3 pulbrite segu ja kuumutatakse põleti oksüdeerivas leegis kuni sulamiseni. Sula massiga puudutatakse uuritavat ainet ja kuumutatakse uuesti oksüdeerivas leegis. Jahtumisel tekib roheline värvusega helmes (manganaadi teke):



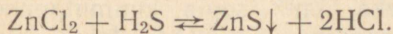
Seda reaktsiooni segavad katioonid, mis annavad samades tingimustes tumeda värvusega helme, näiteks Cu^{2+} .

Reaktsioon on väga tundlik.

Zn^{2+} reaktsioone

Zn^{2+} on värvusetu.

1. Vesiniksulfiid H_2S moodustab ionidega Zn^{2+} tsinksulfiidi valge sademe:



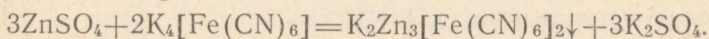
Erinevalt teistest III rühma katioonidest sadestuvad ioonid Zn^{2+} vesiniksulfiidi toimel happelises keskkonnas, mis võimaldab nende tõestamist H_2S abil. Keskkonna happelisuus ei või aga olla liiga suur (pH väärtus ei tohi olla alla 2).

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

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

Enne puhverlahuse või HCl lisamist tuleb uuritav lahus võrdlemisi täpselt neutraliseerida. Neutraliseeritakse kaltsiumkarbonaadiga külmalt, sest soojendamisel $CaCO_3$ hüdrolüüsuks. Pärast CO_2 eraldumise lõppemist lahus tsentrifugeeritakse ja sade (III rühma teiste kationide hüdroksiidid ja $CaCO_3$ liig) heidetakse kõrvale. Tsentrifugaadile lisatakse 5 tilka formiaatpuhvrit või $1/4$ mahust HCl $0,05N$ lahust, mida mõõdetakse täpselt tilkade arvu järgi. Saadud segu soojendatakse veevannil ja läbi kuumu lahuse juhitakse vesiniksulfiidi. Zn^{2+} manuluse korral tekib ZnS valge sade, mis lahustub kontsentreeritud HCl -s (tihedus 1,19). Kui sade ei lahustu, siis võib tegemist olla väävliga. Katset tuleb sel juhul korrata.

2. Kaaliumheksatsüanoferraat(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ moodustab ionidega Zn^{2+} ühendi $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ leelistes lahustuva valge sademe:

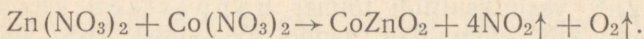


See reaktsioon võimaldabiooni Zn^{2+} eristada ionist Al^{3+} , sest viimane $K_4[Fe(CN)_6]$ -ga sadet ei anna.

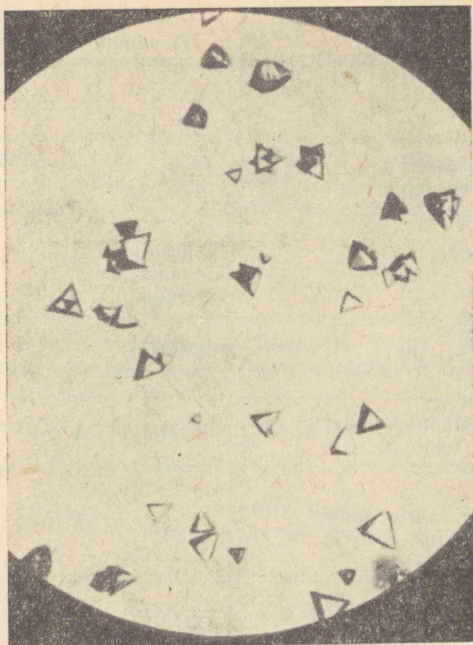
3. Kaaliumheksatsüanoferraat(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ annab ionidega Zn^{2+} ühendi $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ pruunikaskollase sademe. Sade lahustub soolhappes ja ammooniumhüdroksiidis.

4. Difenüülitiokarbasoni (ditisooni) $C_6H_5-N=N-$
 $-SC-NH-NH-C_6H_5$ lahusele (süsiniktetrakloriidis või süsinikdisulfiidis) lisatakse mõni tilk uuritavat lahust ja loksutatakse. Zn^{2+} esinemise korral värvub reaktiivilahus purpurpunaseks.

5. Rinmanni rohelise teke. Zn^{2+} soola kuumutamisel vähese hulga koobaltnitraadiga $Co(NO_3)_2$ tekib koobalt(II)tsinkaat, mida nimetatakse Rinmanni roheliseks:



Filterpabeririba niisutatakse algul Zn^{2+} soola lahusega, seejärel $Co(NO_3)_2$ lahjendatud lahusega ja kuumutatakse



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

tiiglikaanel ettevaatlikult kuni tuhastumiseni. Tekib roheline tuhk.

6. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Uuritava lahuse tilgale lisatakse esemeklaasil tilk KOH või NaOH 1N lahust. Seejärel asetatakse tilga äärelle NaHCO_3 pulbrit. Mõne minuti pärast tekivad $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 8\text{ZnCO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ tetraeedri või kolmnurkse prisma kujulised värvusetu kristallid (joon. 14). Reaktsioon võimaldab tõestada $0,01 \mu\text{g Zn}^{2+}$.

5.9. III—I RÜHMA KATIOONIDE SEGU ANALÜÜS

Kolmanda rühma katioonide olulisemad reaktsioonid on toodud tabelis 5.

Kolmanda rühma süstemaatiliseks analüüsiks kasuta-

Reaktiivid	Al ³⁺	Fe ³⁺
(NH ₄) ₂ S + + NH ₄ OH + NH ₄ Cl	Al(OH) ₃ valge sade.	Fe ₂ S ₃ must sade
H ₂ S formiaatpuhvri (HCOOH ja HCOONH ₄) manulusel	—	redutseerub iooniks Fe ²⁺ , S sade
KOH või NaOH	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃ pruun sade
KOH või NaOH liig keetmisel	ei anna sadet (tekib AlO ₂ ⁻)	Fe(OH) ₃
KOH või NaOH liig keetmisel H ₂ O ₂ manulusel	ei anna sadet (tekib AlO ₂ ⁻)	Fe(OH) ₃
NH ₄ OH	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃
NH ₄ OH liig ammoo- niumi soola manulusel	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃
CH ₃ COONa keetmisel	Al(OH) ₂ CH ₃ COO valge sade	Fe(OH) ₂ CH ₃ COO pruun sade
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃
K ₄ [Fe(CN) ₆]	ei anna sadet	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ sinine sade
K ₃ [Fe(CN) ₆]	—	—
Oksüdeerijad	—	—
Individaalsed reaktsioonid	punane sade alumino- niga pH väärtusel 5—9	Fe(SCN) ₃ punane värvus NH ₄ SCN-ga

reaktsioone

Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
FeS must sade	MnS määrduvad-roosa sade	ZnS valge sade
—	—	ZnS
$Fe(OH)_2$ rohekas, kiiresti pruunistuv sade	$Mn(OH)_2$ valge, kiiresti pruunistuv sade	$Zn(OH)_2$ valge sade
$Fe(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	ei anna sadet (tekib ZnO_2^{2-})
$Fe(OH)_3$	$MnO(OH)_2$ pruun sade	ei anna sadet (tekib ZnO_2^{2-})
$Fe(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	$Zn(OH)_2$
pikkamisi sadestub oksüdeerumise tulemusena $Fe(OH)_3$	pikkamisi sadestub oksüdeerumise tulemusena $Mn(OH)_2$	$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$
—	—	—
$FeCO_3$ valge pruunistuv sade	$MnCO_3$ valge pruunistuv sade	aluseliste soolade valge sade
$Fe_2[Fe(CN)_6]$ valge sade	$Mn_2[Fe(CN)_6]$ valge sade	$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ valge sade
$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ sinine sade	$Mn_3[Fe(CN)_6]_2$ pruun sade	$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ pruunikaskollane sade
Fe^{3+}	punakasvioletne lahus (MnO_4^-) või pruun sade	—
—	roheline helmes Na_2CO_3 ja KNO_3 seguga	purpurpunane värvus ditisooniga

takse mitut meetodit, mis erinevad üksteisest eelkõige katioonide alarühmadeks jaotamise viisi poolest.

a) Ammooniumhüdrokksiidimeetodi puhul on alarühmadeks jaotamise aluseks NH_4OH toime ammooniumi soolade manulusel. Al^{3+} ja Fe^{3+} sadestuvad seejuures hüdrokksiididena, kuna Mn^{2+} ja $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ jäävad lahusesse.

b) Leelisemeetodi puhul toimub alarühmadeks jaotamine keetmisel NaOH liiaga. Alumiinium ja tsink jäävad sel juhul aluminaatioonina AlO_2^- ja tsinkaat-ioonina ZnO_2^{2-} lahusesse, kõik ülejäänud III rühma katioonid aga sadestuvad hüdrokksiididena.

c) Vesinikperoksiidimeetodi puhul toimetakse uuritavasse lahusesse leelise liiaga H_2O_2 manulusel. Al^{3+} ja Zn^{2+} muunduvad seejuures anioonideks AlO_2^- ja ZnO_2^{2-} ning jäävad lahusesse. Kõik ülejäänud katioonid sadestuvad $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{MnO}(\text{OH})_2]$.

Tabelis 6 on antud III, II ja I rühma katioonide segu analüüsi skeem ammoniaagimeetodi kasutamise korral. See skeem ei ole rakendatav, kui uuritav lahus sisaldab anioone PO_4^{3-} , mis tunduvalt raskendavad III—I rühma katioonide tõestamist. Et III rühma katioonid sadestatakse $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -ga aluselises keskkonnas, siis sadestuvad nendega üheaegselt II rühma katioonide ja magneesiumi fosfaadid, mistõttu PO_4^{3-} esinemise korral uuritavas lahuses ei saa III rühma katioone eraldada II rühma katioonidest ja ionidest Mg^{2+} . Seepärast tuleb ionid PO_4^{3-} lahusest kõrvaldada. Ätsetaathühvise segu manulusel sadestuvad ionid PO_4^{3-} $\text{pH} \approx 5$ puhul täielikult FePO_4 -na. Kolme rühma katioonide segu analüüsi PO_4^{3-} manuluse korral on üksikasjalikult kirjeldatud leheküljel 146.

Tabelis 6 esitatud III—I rühma katioonide analüüsi skeem on rakendatav ainult sel juhul, kui uuritavas segus puuduvad Cr^{3+} , Co^{2+} ja Ni^{2+} , mille käsitlemist programm ette ei näe.

III—I rühma katioonide segu analüüsi skeem (ammoniaagimeetod) Cr^{3+} , Co^{2+} ja Ni^{2+} puudumisel

1. **Eelkatsed:** NH_4^+ , Fe^{3+} ja Fe^{2+} tõe stamine (lahuse üksikosades).* Enne süsternaatilist analüüsi tõestatakse NH_4^+ , sest hiljem viiakse see rühmareaktiiviga uuritavasse lahusesse. Samuti tuleb tõestada raua katioonid, mille valents analüüsi käigus muutub.

a) NH_4^+ tõestatakse gaasikambri leelisega või Nessleri reaktiiviga (viimasel juhul tuleb segavate ioonide kõrvaldamiseks lisada 1—2 tilgale uuritavale lahusele 3—4 tilka leelist ja pärast sademe eraldamist tõestada tsentrifugaadis NH_4^+);

b) Fe^{2+} ja Fe^{3+} tõestatakse vastavalt $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ja $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ abil HCl -ga hapestatud lahuse üksikosades. $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ja $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ siniste sademete teke viitab vastavalt Fe^{2+} ja Fe^{3+} esinemisele. Fe^{3+} võib tõestada ka NH_4SCN -ga.

Lahus: Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , II ja I rühma katioonid (HCl). Kui kolmanda rühma katioonide sadestamisele eelnes IV ja V rühma analüüs, siis on lahuses ka ioone S^{2-} .

2. III rühma katioonide sadestamine $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ abil NH_4OH ja NH_4Cl manulusel; Cl^- kõrvaldamine sademest. Et III rühma katioonid sadestuvad paljude II ja I rühma katioonide reaktiivide toimel, siis tuleb nad kõigepealt eraldada. Selleks võetakse tsentrifuugiklaasi 20—25 tilka (mitte rohkem) uuritavat lahust, lisatakse 6—8 tilka NH_4Cl lahust ja neutraliseeritakse lahuses olev hape ammooniumhüdroksiidiga, sest vastasel korral ei saaks III rühma katioonide hapetes lahustuvad sulfiidid ja hüdroksiidid sadestuda. Süstemaatilise analüüsi puhul, kui III rühma katioonide sadestamisele eelnes IV ja V rühma katioonide tõestamine, sisaldab lahust sinna rühmareaktiiviga viidud ioone S^{2-} , mille tõttu NH_4OH põhjustab sulfiidide kolloidlahuste teket. Selle vältimiseks tuleb neutraliseerida ettevaatlikult, lisades NH_4OH 2N lahust tilkhaaval ja pidevalt segades, kuni tekib püsiv hägu (või lahust muutub nõrgalt aluseliseks). Sellisel ettevalmistatud ja peaaegu keemiseni soojendatud lahusele lisatakse sadestamiseks 12—15 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ lahust (segada). Sademe koagulatsiooniks soojendatakse vedelikku mõni minut veevanni, misjärel lahust tseentrifugeeritakse ja kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades 1 tilk $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ lahust. Kui sadestumine on mittetäielik, lisatakse veel 5—6 tilka $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ lahust, soojendatakse, tseentrifugeeritakse ja korratakse kontrolli. Sadet pestakse kaks korda kuuma veega, millele sademe peptisatsioonivältimiseks on lisatud NH_4NO_3 . Pesemiseiga kõrvaldatakse sademest Cl^- , mis segab hiljem Mn^{2+} tõestamist.

	Tsentrifugaat: Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Na ⁺ ja (NH ₄) ₂ S ning teiste ammooniümi soolade liig.
<p>3. Sademe lahustamine ja Fe²⁺ oksüdeerimine Fe³⁺-ks. Hästi pestud III rühma sadet töödeldakse soojendamisel 4—6 tilga HNO₃-ga. Kui 2—3-minutilise soojendamise järel on märgata musta sadet, lisatakse veel 3—4 tilka HNO₃ ja soojendatakse uuesti. Väevli sade kõrvaldatakse tsentrifugeerimise teel ja heidetakse kõrvale. Tsentrifugaati lahjendatakse 5—6 tilga veega. HNO₃ oksüdeerib ioonid Fe²⁺ ioonideks Fe³⁺.</p>	<p>4. Lahuse ettevalmistamine II ja I rühma katioonide tõestamiseks. Et vältida (NH₄)₂S oksüdeerumist (NH₄)₂SO₄-ks õhuhapniku toimel ja sellega kaasnevat II rühma katioonide sadestumist sulfaatidena, tuleb otsekohe pärast tsentrifugeerimist lagundada (NH₄)₂S liig, keetes selleks lahust happega.</p> <p>Lahus valatakse portselan-kaussi, hapestatakse äädikhappesega ja kontsentreeritakse veevannil umbes poole mahuni. Sadestunud väävel kõrvaldatakse tsentrifugeerimise teel. Tsentrifugaat aurustatakse kuumaks ja hoojutatakse ammoooniumi soolade kõrvaldamiseks (nende soolade suur liig takistaks II rühma sadestamist). Jahtunud jääk lahustatakse 10—12 tilgas HCl 2N lahuses</p>
<p>Lahus: Al³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ (HNO₃).</p>	
<p>5. Mn²⁺-tõestamine lahuse üksikosas. Et Mn²⁺ võib III rühma katioonide edasisel jaotamisel alarühmadeks sattuda nii sademesse kui ka lahusesse, siis on otstarbekohane tõestada ta enne analüüsi lahuse üksikosas. Tilk lämmastikhappelist lahust lahjendatakse 2—3 tilga veega ja lisatakse mõni tera NaBiO₃. Katselaasi sisu segatakse ja mõne minuti pärast tsentrifugeeritakse. Lahuse punakasvioletne värvus (MnO₄⁻ tekke tõttu) tõestab Mn²⁺ esinemist.</p>	
<p>6. III rühma katioonide jaotamine alarühmadeks NH₄OH liia abil NH₄Cl manulusel. III rühma katioonide lämmastikhappelisele lahusele lisatakse 5 tilka NH₄Cl küllastunud lahust ja pärast soojendamist sadestatakse NH₄OH 25%-lise lahusega. Viimast lisatakse kuni lakmuse suhtes aluselise reaktsioonini. Seejärel lisatakse veel 5 tilka NH₄OH lahust. Esimese alarühma sade tsentrifugeeritakse ja pestakse üks kord NH₄Cl sisaldava veega. Tsentrifugaati jääb teine alarühm.</p>	

ning lahust analüüsitakse II ja I rühma katioonide kindlakstegemiseks, nagu on kirjeldatud tabelis 4.

<p>Sade: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ja osaliselt $\text{Mn}(\text{OH})_2$.</p>	<p>Tsentrifugaat: Mn^{2+}, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ja NH_4OH ning ammooniumi soolade liig.</p>
<p>7. Al^{3+} eraldamine Fe^{3+}-st. Sadet töödeldakse 5—6 tilga NaOH lahusega ja soojendatakse. Pärast 2—3-minutilist soojendamist eraldakse sade tsentrifugeerimise teel.</p>	<p>9. Zn^{2+} testimine. Lahus neutraliseeritakse võimalikult täpselt. Algul lisatakse tilkhaaval kontsentrereitud HCl (tihedus 1,19), kuni lakmus-paber värvub punaseks. Happe liig neutraliseeritakse CaCO_3 abil, lisades viimast liias (osa jääb lahustumata). Segatakse klaaspulgaga, kuni lakkab CO_2 eraldumine. Lahustumata jäänud CaCO_3 eraldatakse tsentrifugeerimise teel ja heidetakse kõrvale.</p>
<p>Sade: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$</p>	<p>Tsentrifugaat: AlO_2^- (NaOH).</p>
<p>Ei analüüsita</p>	<p>12—16 tilgale tsentrifugaadile lisatakse katseklaasis (täpselt) $1/4$ mahuga HCl 0,05N lahust. Lahust soojendatakse ja sellest juhitakse 2—3 minuti vältel läbi H_2S. ZnS valge sademe teke näitab Zn^{2+} olemasolu. Sade lahustub kontsentrereitud soolhappes. Võib sadestuda ka väävel, mis on aga HCl-s lahustumatu.</p> <p>Sademe teke näitab Zn^{2+} olemasolu. Sade lahustub kontsentrereitud soolhappes. Võib sadestuda ka väävel, mis on aga HCl-s lahustumatu.</p> <p>Sademe teke näitab Zn^{2+} olemasolu. Sade lahustub kontsentrereitud soolhappes. Võib sadestuda ka väävel, mis on aga HCl-s lahustumatu.</p> <p>Sademe teke näitab Zn^{2+} olemasolu. Sade lahustub kontsentrereitud soolhappes. Võib sadestuda ka väävel, mis on aga HCl-s lahustumatu.</p>

Kontrolliks teostatakse reaktsioon alumiinooxi või alisariiniga või mikrokristalloskoopiline reaktsioon. Selleks eraldatakse saadud sade tsentrifugeerimise teel, pestakse ja lahustatakse soojendamisel mõnes tilgas CH_3COOH -s. Edasi toimitakse, nagu on kirjeldatud leheküljel 90.

kõrvale. Tsentrifugaadis töestatakse Zn^{2+} ditiisoniga (lk. 96, p. 4).

* Kui lahuses esineb sade, mis ei lahustu soolhappes (II rühma katioonide sulfaadid), siis toimitakse nii, nagu on kirjeldatud joonealuses märkuses leheküljel 71.

6. KATIOONIDE IV JA V ANALÜÜTILINE RÜHM

6.1. IV JA V RÜHMA ÜLDISELOOMUSTUS

Katioonide IV ja V analüütilist rühma esindavad käesolevas raamatus Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} (IV rühm), As^{3+} , As^{5+} ja Hg^{2+} (V rühm).^{*} Nende sulfiidid ei lahustu vees (erinevus I ja II rühmast) ega lahjendatud hapetes (erinevus III rühmast). Hg^{2+} on omadustelt üleminekuiooniks neljanda ja viienda rühma vahel. Sõltuvalt nende rühmade eraldamise viisist võib ta analüüsi käigus satuda kas IV või V rühma. Meie kasutame rühmade eraldamise viisi, mille puhul Hg^{2+} satub V rühma.

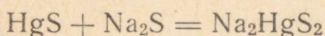
IV ja V rühma katioonide sulfiidide lahustuvuskorruktised on niivõrd väikesed, et nende ületamiseks piisab vesiniksulfiidi juhtimisest uuritavasse lahusesse. Seda ei sega isegi tugevad happed, mis tõrjuvad tagasi H_2S selletagi väikese dissotsiatsiooni. *IV ja V rühma ühiseks rühmareaktiiviks on seetõttu H_2S happelises keskkonnas.*

V rühm erineb IV rühmast selle poolest, et tema katioonide sulfiidid on happelised ning lahustuvad Na_2S , K_2S ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toimel, moodustades tiosoolasid.

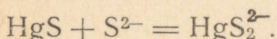
V rühma rühmareaktiiviks loetakse reaktiiv, mis võimaldab V rühma katioone tiosooladena lahusesse viia. Analüütilises praktikas kasutatakse selleks enamasti naatriumsulfiidi Na_2S , millele hüdrolüüsi nõrgendamiseks lisatakse NaOH . Võrreldes ammooniumsulfiidi või ammooniumpolüsulfiidiga, mida ka mõnikord samaks

^{*} Peale loetletud katioonide kuuluvad IV rühma veel Bi^{3+} , Cd^{2+} jt., V rühma Sn^{4+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} jt., mille reaktsioone Eesti Põllumajanduse Akadeemia agronoomia, zootehnika, veterinaaria ja metsamajanduse eriala üliõpilastel ei ole vaja tunda.

otstarbeks kasutatakse, hüdrolüüsub Na_2S (eriti NaOH manulusel) märksa vähem. Seetõttu sisaldab Na_2S lahust palju suuremal määral ioone S^{2-} kui $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ või $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ lahust. See põhjustab HgS lahustumise tiosoolana koos V rühma katioonide sulfiididega:

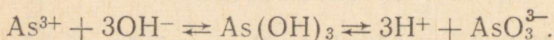


ehk



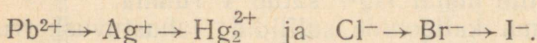
Na_2S kasutamisel rühmareaktiivina satub Hg^{2+} seega V rühma katioonide hulka, kus ta analüüsi süstemaatilises käigus tõestatakse.

Arseenihüdrosiid on amfoteerne:



Aluselises keskkonnas nihkub dissotsiatsiooni tasakaal aniooni AsO_3^{3-} tekke suunas, happelises keskkonnas aga tekivad ioonid As^{3+} . Seega on As^{3+} sadestamine H_2S -ga võimalik ainult happelises keskkonnas.

Ag^+ , Hg_2^{2+} ja Pb^{2+} omapäraks on võime moodustada vähelahustuvaid halogeniide, mille lahustuvus väheneb järjnevuses



Soolhappe abil saab Ag^+ , Hg_2^{2+} ja Pb^{2+} lahustumatute kloriididena eraldada kõigist teistest I–V rühma katioonidest. Seda katioonide rühma nimetatakse hõbeda ehk soolhappe alarühmaks.

Erinevalt hõbekloriidist ja elavhõbe(I)kloriidist on plii-kloriid vees märgatavalt lahustuv (eriti soojendamisel), mistõttu ta analüüsi süstemaatilises käigus satub osaliselt ka H_2S alarühma.

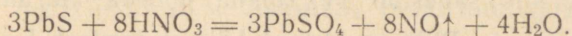
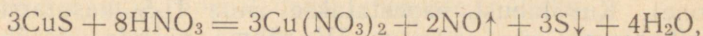
IV rühma katioonidel on kalduvus moodustada kompleksühendeid. Selle tõttu võivad hõbe ja plii soolhappe alarühma sadestamisel HCl liiga suure kontsentratsiooni korral kompleksühenditena $\text{H}[\text{AgCl}_2]$ ja $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$ lahusesse minna.

6.2. RÜHMAREAKTIIVIDE TOIME

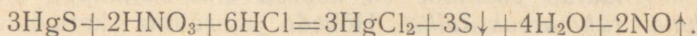
IV ja V rühma katioonid sadestuvad vesiniksulfiidi H_2S toimel soolhappelises keskkonnas ($\text{pH} \approx 0,5$).

Siin käsitletavate IV rühma katioonide sulfiidid on mustad, arseeni sulfiidid aga kollased.

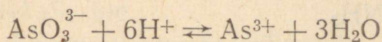
Kõigist IV ja V rühma katioonide sulfiididest lahustub kontsentreeritud soolhappes ainult PbS. Ülejäänud IV ja V rühma katioonide sulfiidid, välja arvatud HgS, lahustuvad ainult lämmastikhappes, mis oksüdeerib ioone S^{2-} , muudab sellega tasakaalu lahuse ja sademe vahel ning põhjustab viimase lahustumist, näiteks



Elavhõbe(II)sulfiid ei lahustu isegi lämmastikhappes soojendamisel. Teda saab lahusesse viia kontsentreeritud lämmastikhappe ja soolhappe seguga (kuningvesi):

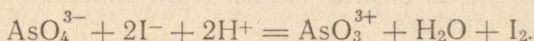


Vaatleme nüüd üksikasjalisemalt IV ja V rühma katioonide vesiniksulfiidiga sadestamise tingimusi. Lahus peab sadestamisel olema happeline ($\text{pH} \approx 0,5$). Happelises keskkonnas on vesiniksulfiidirühma katioonide (IV ja V rühma H_2S toimel sadestuvate katioonide) eraldumine I—III rühma katioonidest praktiliselt täielik ja arseen(III)sulfiidi sadestumine kulgeb kiiresti, sest tasakaal

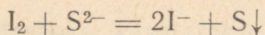


on märgatavalt nihkunud paremale, mis on vajalik arseeni sadestumiseks As_2S_3 -na.

Selleks aga, et moodustuks küllaldaselt ioone As^{5+} , tuleb lahuse happelisust tunduvalt suurendada. Kuid ka siis ei ole As_2S_5 sadestumine täielik, sest suur osa ioone As^{5+} redutseerub vesiniksulfiidi toimel ionideks As^{3+} . Arseeni sulfiidide sadestumine H_2S toimel kulgeb ionide AsO_4^{3-} olemasolu korral aeglaselt. Et kiirendada sadestumist, lisatakse lahusele 1—2 tilka NH_4I lahust:



Eralduv jood oksüdeerib ioone S^{2-} :



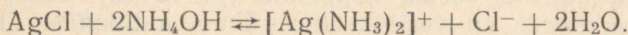
ning taastekivad joodi anioonid redutseerivad uusi viievalentse arseeni ioone.

Sulfiidide kolloidlahuse tekke ärahoidmiseks sadestatakse IV ja V rühma katioonid vesiniksulfiidiga kuumast lahusest (60—80°). Seejärel lastakse lahusel jahtuda ja korratakse H₂S läbijuhumist, et sadestumine oleks täielikum.

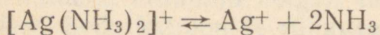
Lahuse hapestamiseks võib kasutada ainult soolhapet, sest teised happed segaksid edasist analüüsi (HNO₃ oksüdeeriks H₂S vaba väävlini, H₂SO₄ sadestaks II rühma katioonid, CH₃COOH ei annaks aga küllaldaselt vesinikioone). Kui lahust hapestatakse enne H₂S kasutamist soolhappega, siis sadestub IV rühma hõbeda alarühm ning Ag⁺, Hg₂²⁺ ja Pb²⁺ eralduvad kõigist teistest I—V rühma katioonidest kloriididena (AgCl, Hg₂Cl₂ ja PbCl₂).

Lahjendatud soolhape on hõbeda ehk soolhappe alarühma rühmareaktiiviks. Hõbeda alarühma katioonide kloriidid on vees lahustumatud.

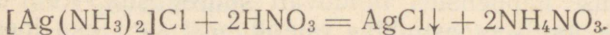
AgCl lahustub kergesti ammooniumhüdrosiidi toimet. Seejuures tekib kompleksioon [Ag(NH₃)₂]⁺:



Kui tekkinud [Ag(NH₃)₂]Cl lahusesse toimitakse mõne happega, siis ühinevad happe vesinikioonid NH₃ molekulidega veelgi püsivamaks kompleksiks NH₄⁺. Reaktsiooni

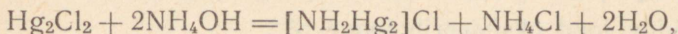


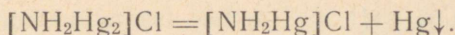
tasakaal nihkub paremale ja ionide [Ag(NH₃)₂]⁺ lagunemise tulemusena rikastub lahus ionidest Ag⁺. Viimased ühinevad lahuses olevate kloriidioonidega ja tekkiv AgCl sadestub. Reaktsioon kulgeb järgmiselt:



NH₄OH kasutatakse analüüsi süstemaatilises käigus AgCl eraldamiseks Hg₂Cl₂-st, HCl toimet saadud lahusesse aga Ag⁺ tõestamiseks.

Hg₂Cl₂ sade on valge. Erinevalt AgCl-st ei lahustu Hg₂Cl₂ ammooniumhüdrosiidi toimet, vaid muutub Hg eraldumise tõttu mustaks:

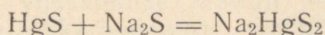
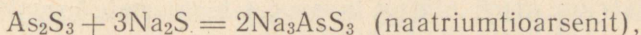




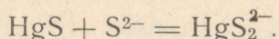
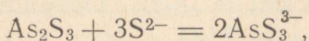
Kirjeldatud reaktsiooni kasutatakse Hg_2^{2+} tõestamiseks. PbCl_2 on valge. Ta lahustub kuumas vees, mida kasutataksegi PbCl_2 eraldamiseks AgCl -st ja Hg_2Cl_2 -st.

Et PbCl_2 lahustuvus külmas vees on samuti küllalt suur, siis ei ole ionide Pb^{2+} eraldumine HCl toimel täielik, vaid osa neist sadestub koos H_2S alarühmaga PbS kujul.

V rühma katioonide eraldamiseks IV rühma katioonidest töödeldakse H_2S abil saadud sulfiidide sadet naatriumsulfiidiga Na_2S . V rühma katioonide sulfiidid lähevad seejuures tiosooladena lahusesse, näiteks



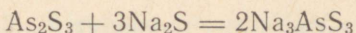
ehk



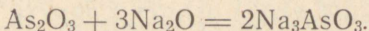
Tiosoolad on suhteliselt püsivad ja neid saab eraldada vabal kujul.

Tiosoolad on vastavate tiohapete soolad. Tiohapped on koostiselt sarnased samade elementide oksohapetega, kuid hapniku aatomid on nendes asendunud väävli aatomitega. Arseenishappele H_3AsO_3 näiteks vastab tioarsenishape H_3AsS_3 , arseenhappele H_3AsO_4 tioarsenihape H_3AsS_4 jne.

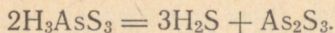
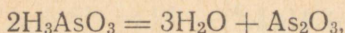
Erinevalt teiste rühmade katioonide sulfiididest on V rühma katioonide sulfiidid selgelt happelise loomusega. Tiosoolade moodustumine on analoogiline vastavate oksosoolade tekkimisega happelise oksiidi reageerimisel aluselise oksiidiga. Reaktsioon



on analoogiline reaktsiooniga



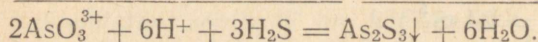
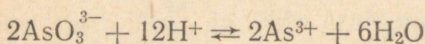
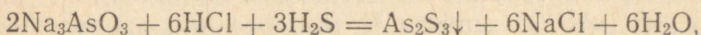
Nii nagu oksohapete lagunemisel tekib vesi ja anhüriid, lagunevad tiohapped vesiniksulfiidiks ja vastava elemendi sulfiidiks (viimast võib nimetada tioanhüriidiks):



Arseeni sulfiidid, millel happeline loomus väljendub tugevamini, lahustuvad peale leelismetallide sulfiidide ka ammooniumsulfiidi, ammooniumkarbonaadi ja leeliste toimel, kuid ei lahustu kontsentreeritud soolhappes.

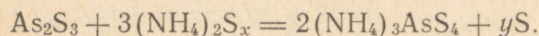
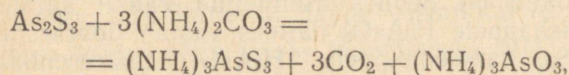
Tutvume nüüd üksikasjalisemalt H_2S toimega käsitletavatesse V rühma katioonidesse ja tekkivate sulfiidide lahustumisega naatriumsulfiidi toimel.

1. Arseen. a) Kolmevalentne arseen eraldub soolhappelisest lahusest H_2S toimel As_2S_3 kollase sade-mena:



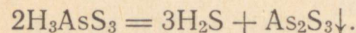
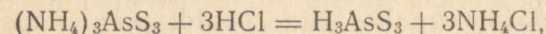
As_2S_3 lahustub kergesti leeliste, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ lahustes ning kontsentreeritud lämmastikhappes ja kuningvees, kuid ei lahustu kontsentreeritud soolhappes.

As_2S_3 lahustumisel $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ lahustes kulgevad järgmised reaktsioonid:

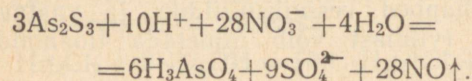
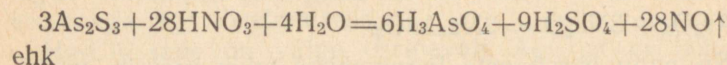


Mõlemal juhul tekivad lahustuvad tiosoolad.

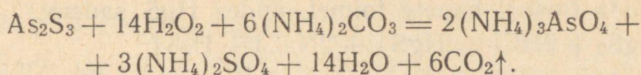
Happe toimel tiosooladesse eralduvad sulfiidid:



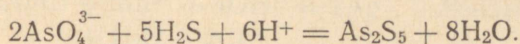
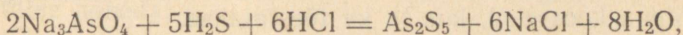
As_2S_3 lahustumisel kontsentreeritud lämmastikhappes tekivad arseenhape ja väävelhape ning eraldub NO :



Soojendamisel leelise [või $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$] ja H_2O_2 seguga muundub As_2S_3 kergesti iooniks AsO_4^{3-} :

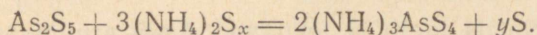


b) Viievalentne arseen sadestub H_2S toimel kontsentreeritud HCl manulusel kuumast lahusest sulfiidide As_2S_5 ja As_2S_3 seguna. As_2S_5 tekib vastavalt võrandile

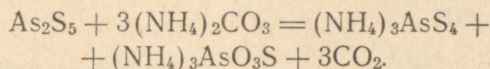


Nagu kolmevalentse arseeni sulfiid As_2S_3 , nii lahustub ka viievalentse arseeni sulfiid As_2S_5 leeliste ja leelismetallikarbonaatide, ammooniumsulfiidi ja -polüsulfiidi toimel, samuti kontsentreeritud lämmastikhappes ja kuningvees. As_2S_5 ei lahustu kontsentreeritud soolhappes.

As_2S_5 lahustumine ammooniumpolüsulfiidi toimel:

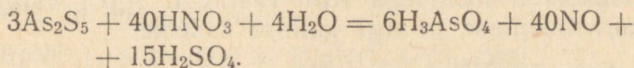


As_2S_5 lahustumine ammooniumkarbonaadi toimel:

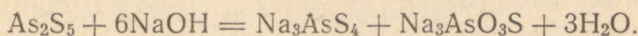


Tekib oksotiosool $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3\text{S}$ (oksosool, mille molekulis üks hapniku aatom on asendunud väävli aatomiga).

As_2S_5 lahustumine kontsentreeritud lämmastikhappes:

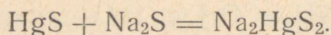


Leelised annavad As_2S_5 -ga samuti oksotiosoolasid:

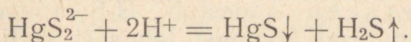
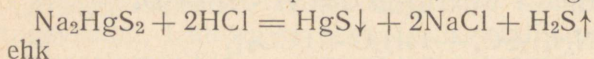


2. Elavhõbe. Ioon Hg^{2+} moodustab vesiniksulfiidiga HgS musta sademe, mis ei lahustu HNO_3 -s (erinevus kõigist teistest IV ja V rühma katioonide sulfiididest). Seda omadust kasutatakse sageli HgS eraldamiseks IV rühma katioonide sulfiididest.

HgS lahustub kuningvees. Ammooniumsulfiidi ja -polüsulfiidi toimel HgS ei lahustu, küll aga lahustub ta Na_2S lahuses:



Analoogiliselt arseni katioonide tiosooladega laguneb elavhõbeda tiosool hapete toimel, andes HgS sademe:



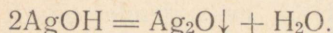
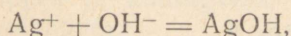
Kui V rühma katioonide eraldamiseks IV rühma katioonidest kasutatakse Na₂S lahust, siis satub ioon Hg²⁺ V rühma koosseisu, kus ta ka tõestatakse.

6.3. IV JA V RÜHMA KATIOONIDE TÕESTAMISE REAKTSIOONID

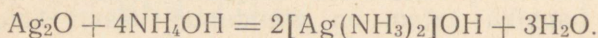
Ag⁺ reaktsioone

Ag⁺ on vesilahustes värvuseta.

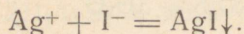
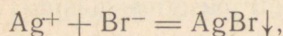
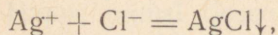
1. **Leelised** NaOH ja KOH tekitavad Ag₂O pruuni sademe:



Sade lahustub kergesti NH₄OH liia toimel:



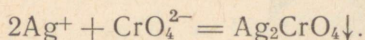
2. **Kloriidid, bromiidid ja jodiidid** (ioonid Cl⁻, Br⁻ ja I⁻) moodustavad ionidega Ag⁺ vastavalt AgCl valge, AgBr kahvatukollase ja AgI kollase sademe:



AgCl lahustub NH₄OH toimel, andes kompleksiooni [Ag(NH₃)₂]⁺. Kui lahusesse seejärel toimitakse mõne happega, eraldub taas AgCl valge sade (vt. lk. 108). Seda reaktsiooni kasutatakse süstemaatilises analüüsis Ag⁺ tõestamiseks.

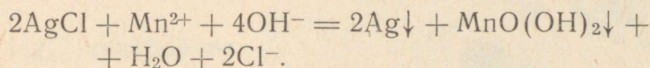
AgI on NH₄OH toimel praktiliselt lahustumatu, AgBr lahustub raskesti.

3. **Kaaliumkromaadi** K_2CrO_4 toimel tekib Ag_2CrO_4 telliskivipunane sade:



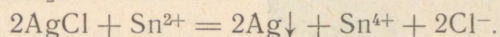
Sade lahustub HNO_3 ja NH_4OH lahustes, kuid väga raskesti CH_3COOH -s.

4. **Redutseerimine metalseks hõbedaks.** Ag^+ on tugev oksüdeerija, kusjuures ta ise redutseerub metalseks hõbedaks. Mn^{2+} soolad näiteks redutseerivad $AgCl$ sademest metalse hõbeda:



Filterpaberiribale asetatakse tilk $AgCl$ suspensiooni ja pärast selle imendumist kantakse tekkinud laigule tilk $Mn(NO_3)_2$ lahust ja tilk $NaOH$ lahust. Laik värvub momentaanselt mustaks. Reaktsioon võimaldab tõestada $2 \mu g Ag^+$. Piirlahjendus on 1 : 25 000.

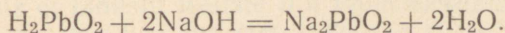
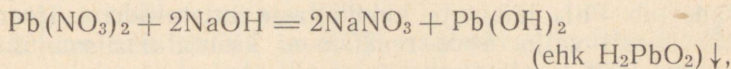
Redutseerijana võib selle reaktsiooni puhul kasutada ka $SnCl_2$:



Pb²⁺ reaktsioone

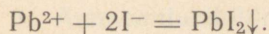
Pb^{2+} on vesilahustes värvuseta.

1. **Leelised** $NaOH$ ja KOH ning **ammooniumhüdrokksiid** NH_4OH tekitavad $Pb(OH)_2$ valge sademe, mis lahustub hapetes ja leeliste liias:

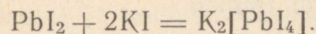


$Pb(OH)_2$ sade ei lahustu NH_4OH toimel.

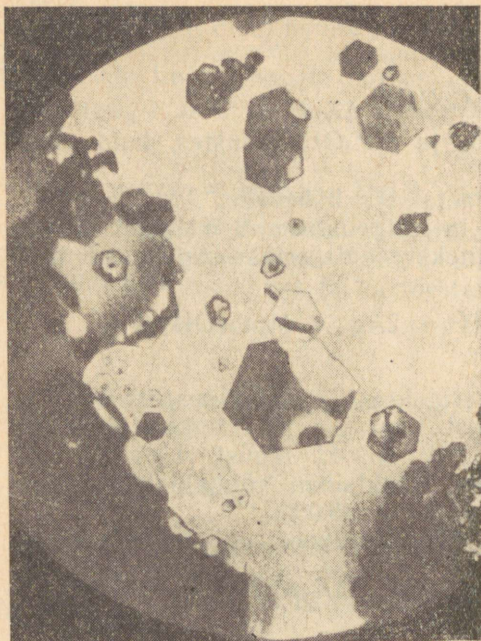
2. **Kaaliumjodiid** KI tekitab PbI_2 kollase sademe:



Sade lahustub reaktiivi liia toimel:



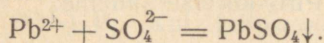
PbI_2 lahustub ka keevas vees ning eraldub jahtumisel kuld kollaste kristallidena.



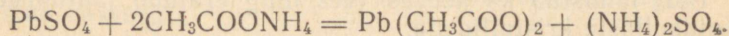
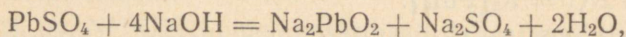
Joon. 15. PbI_2 kristallid. 60-kordne suurendus

KI toimel saadud sademele lisatakse mõni tilk vett ja 2N CH_3COOH ning soojendatakse. Seejuures sade lahustub, jahtumisel (asetada katseklaas külma vette!) aga sadestub PbI_2 läikivate kuld kollaste kristallidena (joon. 15) uuesti välja. Seda reaktsiooni kasutatakse analüüsi käigus Pb^{2+} tõestamiseks.

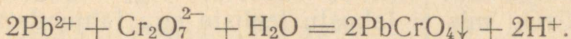
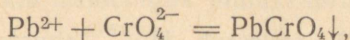
3. Väävelhape ja lahustuvad sulfaadid (ioon SO_4^{2-}) sadestavad valge PbSO_4 :



PbSO_4 lahustub leeliste, kuuma kontsentreeritud H_2SO_4 , ammoniumatsetaadi ja -tartraadi toimel:



4. Kaaliumkromaat K_2CrO_4 ja kaaliumdikromaat $K_2Cr_2O_7$ tekitavad $PbCrO_4$ kollase sademe:



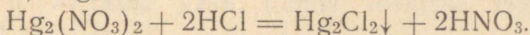
Sade lahustub leeliste toimel, ei lahustu aga lahjendatud hapetes. See on üks olulisemaid Pb^{2+} tõestamise reaktsioone.

Hg_2^{2+} reaktsioone

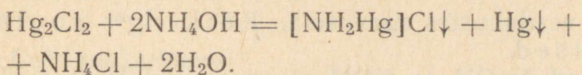
Ühevalentse elavhõbeda soolades esineb rühmitus $-Hg-Hg-$, näiteks $O_3N-Hg-Hg-NO_3$ või $Cl-Hg-Hg-Cl$. Nende soolade dissotsieerumisel moodustub ioon Hg_2^{2+} , milles elavhõbe on formaalselt ühevalentne.

Vesilahustes on Hg_2^{2+} värvuseta.

1. **Soolhape** HCl ja lahustuvad kloriidid (ioon Cl^-) sadestavad Hg_2^{2+} valge elavhõbe(I)kloriidina (kalomeelina) Hg_2Cl_2 :

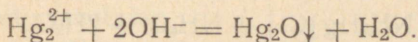
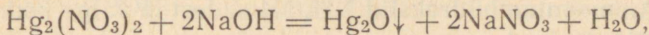


Ammooniumhüdrosiidi toimel värvub sade metalse Hg eraldumise tõttu mustaks:

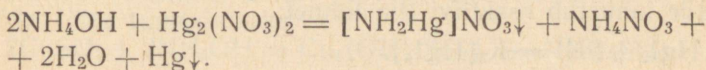


See on kõige olulisem Hg_2^{2+} tõestamise reaktsioon analüüsi süstemaatilises käigus.

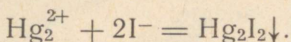
2. **Leelised** $NaOH$ ja KOH sadestavad musta Hg_2O , mis ei lahustu leeliste liia toimel:



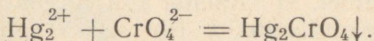
3. **Ammooniumhüdrosiid** NH_4OH moodustab ionidega Hg_2^{2+} halli sademe, mis koosneb metalsest elavhõbedast (must) ja kompleksühendist $[NH_2Hg]NO_3$ (valge):



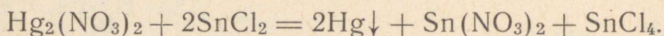
4. Kaaliumjodiid KI tekitab Hg_2I_2 roheka sademe:



5. Kaaliumkromaat K_2CrO_4 sadestab Hg_2^{2+} lahustest punase Hg_2CrO_4 , mis ei lahustu leeliste ega lahjendatud lämmastikhappe toimel:



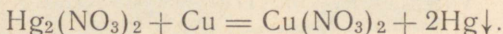
6. Tina(II)kloriid SnCl_2 redutseerib ühevalentse elavhõbeda sooladest metalse elavhõbeda (must):



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

Reaktsioon teostatakse liivapaberiga puhastatud vaskplekiribal.

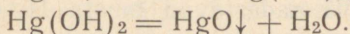
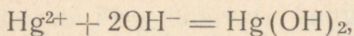
Läikivale vaskplekiribale asetatakse tilk uuritavat lahust. Mõne minuti pärast pestakse tilk veega maha ja laiku hõõrutakse villase riide või filterpaberi tükiga. Ühe- või kahevalentse elavhõbeda manuluse korral tekib hõbedane laik:



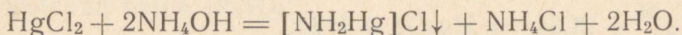
Hg^{2+} reaktsioone

Hg^{2+} on vesilahustes värvusetu. Kõik Hg^{2+} soolad on mürgised.

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

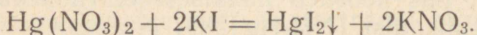


2. Ammooniumhüdrokksiid NH_4OH sadestab valge komplekssoola:

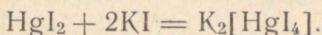


Sade lahustub hapetes.

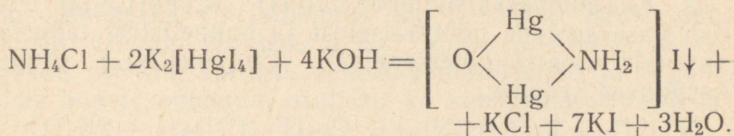
3. Kaaliumjodiid KI tekitab HgI_2 oranžpunase sademe:



Sade lahustub reaktiivis liia toimel:



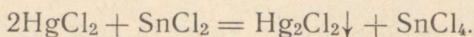
Kui seejuures tekkivale lahusele lisatakse tilk NH_4OH lahust ja mõni tilk leelise kontsentreeritud lahust, siis tekib iseloomulik punakaspruun sade:



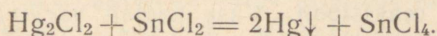
Seda reaktsiooni nimetatakse Nessleri reaktsiooniks ja kasutatakse nii NH_4^+ kui ka Hg^{2+} tõestamiseks.

4. Kaaliumkromaat K_2CrO_4 sadestab kollase HgCrO_4 , mis seismisel värvub aluselise soola tekke tõttu punaseks.

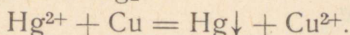
5. Tina(II)kloriid SnCl_2 redutseerib kahevalentse elavhõbeda soolad vees lahustumatuks valgeks elavhõbe(I)-kloriidiks:



Reaktiivi edasisel lisamisel redutseerub elavhõbe(I)-kloriid metalseks elavhõbedaks:



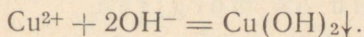
6. Metalne vask toimib ioonisse Hg^{2+} samuti kui ioonisse Hg_2^{2+} :



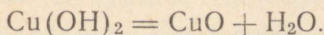
Cu^{2+} reaktsioone

Cu^{2+} on vesilahustes sinine.

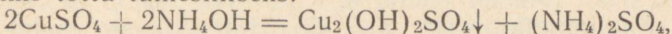
1. Leelised NaOH ja KOH moodustavad Cu^{2+} sooladega $\text{Cu}(\text{OH})_2$ helesinise helbelise sademe:

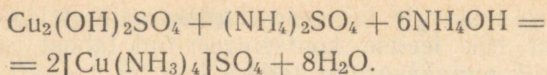


Soojendamisel sade laguneb ja värvub CuO tekkimise tõttu mustaks:

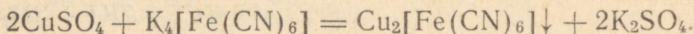


2. Ammooniumhüdroksoid NH_4OH tekitab aluselise soola, mis eraldub helerohelise sademena ja lahustub reaktiivi liia toimetel. Lahus värvub seejuures $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tekke tõttu tumesiniseks:

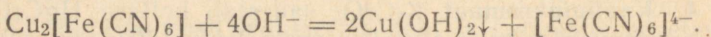




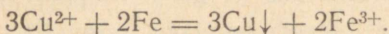
3. **Kaaliumheksatsüanoferraat(II)** $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eraldab vase soolade neutraalsetest ja happelistest lahustest vask(II)heksatsüanoferraadi(II) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ pruunikaspunase sademe:



Sade ei lahustu lahjendatud hapetes, lahustub aga NH_4OH toimel. Leeliste toimel sade laguneb ja värvub siniseks:



4. **Metallne raud** redutseerib Cu^{2+} metalseks vaseks, mis eraldub punase poorse massina:



Et HNO_3 lahustab metalset vaske, tuleb ta enne reaktsiooni teostamist kõrvaldada. Selleks aurustatakse lahust H_2SO_4 manulusel kuni valge auru tekkeni.

5. **Leegi värvimise reaktsioon.** Vase soolad värvivad leegi roheliseks või siniseks.

Arseeni ionide reaktsioone

Kolmevalentne arseen esineb vesilahustes peamiselt anioonina AsO_3^{3-} või AsO_2^- (happelistes lahustes ka katioonina As^{3+}).

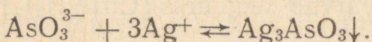
Viievalentne arseen moodustab anioone AsO_4^{3-} (või HAsO_4^{2-}).

Kõik arseeni ühendid on mürgised.

A. Kolmevalentse arseeni (As^{3+} , AsO_3^{3-}) reaktsioone

As^{3+} ja AsO_3^{3-} on värvusetad.

1. **Hõbenitraat** AgNO_3 sadestab AsO_3^{3-} sisaldavast lahusest kollase Ag_3AsO_3 , mis lahustub lämmastikhappe ja ammooniumhüdrosiidi toimel:



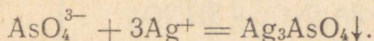
2. **Kaaliumdikromaat** $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Katseklaasi võetakse

1 ml $K_2Cr_2O_7$ (või K_2CrO_4) 0,1N lahust, lisatakse mõni tilk uuritavat lahust ja 1—2 tilka kontsentreeritud sool- või väävelhapet. Arsenitiooni manuluse korral värvub lahus rohelisteks. Piirlahjendus on 1:10 000. Reaktsioon põhineb kroomi redutseerumisel kolmevalentseks. Seda segavad nitritid, sulfitid, heksatsüanoferraadid ja orgaaniliste hapete anioonid, osaliselt ka kahevalentne raud ja tina.

B. Viievalentse arseeni (AsO_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$) reaktsioone

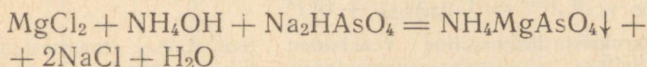
AsO_4^{3-} ja $HAsO_4^{2-}$ on värvusetad.

1. **Hõbenitraat** $AgNO_3$ sadestab AsO_4^{3-} sisaldavast lahusest pruuni Ag_3AsO_4 :

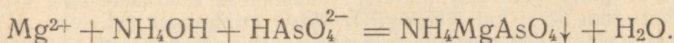


Ag_3AsO_4 lahustub lämmastikhappe ja ammooniumhüdroksiidi toimel.

2. **Magnesiaalsegu** $MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$ moodustab arsenaatidega valge kristalse sademe:

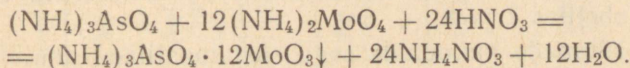


ehk



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

3. **Molübdeenvedelik** [ammooniummolübdaadi ($(NH_4)_2MoO_4$ lahus kontsentreeritud lämmastikhappes] annab arsenaadi kuuma lahusega $(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12MoO_3$ kollase sademe:



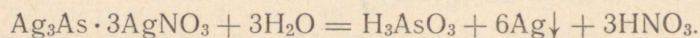
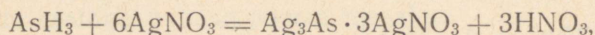
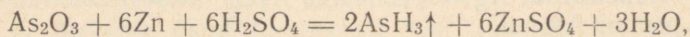
Et sade lahustub kergesti arsenaadi liia toimel, siis tuleb reaktiivi lisada suures liias.

1—2 tilgale arsenaadi lahusele lisatakse 5—10 tilka molübdeenvedelikku ja reaktsiooni tundlikkuse suurendamiseks tahket NH_4NO_3 . Kui lahust seejärel mõni minut hoitakse keeval veevannil, siis tekib kollane sade või

kollane värvus. Sade lahustub kergesti leeliste ja ammööniühüdroksiidi, mitte aga lämmastikhappe toimel.

PO_4^{2-} annab $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ analoogilise sademe, kuid see tekib juba külmalt.

4. AsH₃ tekitamine. Katseklaasi asetatakse tükike tsinki ja lisatakse 5 tilka väävelhapet (1:4). Nüüd viiakse samasse katseklaasi mõni tilk uuritavat lahust. Katseklaasi ülemisse otsa asetatakse H₂S jälgede sidumiseks $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ lahusega niisutatud vatt-tampoon. Katseklaas kaetakse kontsentreeritud AgNO_3 lahuses niisutatud filterpaberiga. Arseni manuluse korral tekib sellele tume laik:



AsH₃ tõestamist segavad raua, vase, hõbeda ja elavhõbeda soolad, mis moodustavad vastavate metallide arseniide, näiteks



5. Mikrokristalloskoopiline reaktsioon teostatakse magnesiaalseguga. Selleks paigutatakse esemeklaasile tilk uuritavat lahust ja selle kõrvale tilk magnesiaalsegu. Tilgad ühendatakse terava klaaspulga abil ning tekkivaid kristalle vaadeldakse mikroskoobiga. Neil on samasugune kuju kui $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristallidel (vt. joon. 11). Reaktsioon võimaldab tõestada 0,05 µg As. Piirlahendus on 1 : 20 000. Kui AsO_3^{3-} kontsentratsioon ületab 0,5—1%, siis võib ta anda samasuguseid kristalle.

6.4. V—I RÜHMA KATIOONIDE SEGU ANALÜÜS

IV ja V rühma katioonide tähtsamad reaktsioonid on toodud tabelites 7 ja 8.

Kõigi rühmade katioonide segu süstemaatilisel analüüsimisel eraldatakse kõigepealt soolhappes hõbeda alarühma katioonid. Selle järel sadestatakse happelises keskkonnas vesiniksulfiidiga ülejäänud IV rühma katioonid ja kõik V rühma katioonid. Lahusesse jäävad ainult III—I rühma katioonid, mida analüüsitakse nii, nagu on kirjeldatud tabelis 6. Vesiniksulfiidi abil saadud sadet töödeldakse naatriumsulfiidiga, V rühma katioonide sulfiidid

IV rühma katioonide reaktsioonid

Reaktiivid	Ag ⁺	Pb ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Cu ²⁺	(Hg ₂ ²⁺)
HCl	AgCl valge sade, lahustub NH ₄ OH toimel (tekib [Ag(NH ₃) ₂] ⁺)	PbCl ₂ valge sade, lahustub kuumas vees	Hg ₂ Cl ₂ valge sade, värvub NH ₄ OH toimel mustaks (metalse Hg eraldumise tõttu)	—	—
H ₂ S soolhappelises keskkonnas	Ag ₂ S must sade	PbS must sade	HgS + Hg must sade	CuS must sade	HgS must sade, mis ei lahustu HNO ₃ -s
Na ₂ S toime sulfiididesse	ei lahustu	ei lahustu	ei lahustu	ei lahustu	lahustub, moodustades tiosooli Na ₂ HgS ₂
KOH, või NaOH	Ag ₂ O pruun sade	Pb(OH) ₂ valge sade, lahustub leelise liia toimel	Hg ₂ O must sade	Cu(OH) ₂ sinine sade	HgO kollane sade
NH ₄ OH	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ lahuses	Pb(OH) ₂ valge sade	[NH ₂ Hg]NO ₃ + Hg must sade	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ sinised ioonid lahuses	[NH ₂ Hg]Cl valge sade

Tabeli 7 järg

Reaktiivid	Ag ⁺	Pb ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Cu ²⁺	(Hg ²⁺)
SnCl ₂ või Na ₂ SnO ₂	Ag must sade	—	Hg ₂ Cl ₂ → Hg valge, aeglaselt mustaks värvuv sade	—	Hg ₂ Cl ₂ → Hg valge, aeglaselt mustaks värvuv sade
KI	AgI kollane sade	PbI ₂ kollane kristalne sade, lahustub kuu- mas vees ja KI liia toimel	Hg ₂ I ₂ rohekaskollane sade	CuI + I ₂ kollakaspunane sade	HgI ₂ punane sade, la- hustub KI liia toimel, moodus- tades K ₂ [HgI ₄]
K ₂ CrO ₄	Ag ₂ CrO ₄ punane sade	PbCrO ₄ kollane sade, la- hustub leeliste toi- mel	Hg ₂ CrO ₄ punane sade	—	HgCrO ₄ kollane, seismi- sel punaseks värvuv sade
H ₂ SO ₄	—	PbSO ₄ valge sade	Hg ₂ SO ₄ valge sade	—	—

V rühma katioonide reaktsioone

Reaktiivid	AsO_3^{3-}	AsO_4^{3-}	Hg^{2+} *
H_2S soolhappelises keskkonnas	As_2S_3 kollane sade	$\text{As}_2\text{S}_3(\text{As}_2\text{S}_5)$ kollane sade	HgS must sade
Na_2S toime sulfiidi- desse	lahustub, moo- dustades tiosoo- la Na_3AsS_3	lahustub, moo- dustades tiosoo- la Na_3AsS_4	lahustub, moo- dustades tiosoo- la Na_2HgS_2
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toime sulfiidi- desse	lahustub	lahustub	ei lahustu
KOH või NaOH	—	—	HgO kollane sade
NH_4OH	—	—	$[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$ valge sade
$\text{MgCl}_2 +$ $+ \text{NH}_4\text{OH} +$ $+ \text{NH}_4\text{Cl}$	—	$\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ valge kristalne sade	—
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 +$ $+ \text{HNO}_3$	—	$(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot$ $\cdot 12\text{MoO}_3$ kollane sade	—
AgNO_3	Ag_3AsO_3 kollane sade	Ag_3AsO_4 pruun sade	—

* Hg^{2+} reaktsioonid on toodud ka koos Hg_2^{2+} reaktsioonidega tabelis 7.

lahustuvad seejuures tiosooladena, IV rühma katioonide sulfiidid aga jäävad lahustumata.

V rühm on käesolevas raamatus esindatud ainult arseeni ja elavhõbeda ionidega, mis lihtsustab märgatavalt selle rühma analüüsi süstemaatilist käiku.

V—I rühma katioonide analüüsi süstemaatiline käik selgub skeemist, mis on antud tabelis 9. Skeem on rakendatav ainult juhul, kui IV ja V rühma katioonidest võivad uuritavas lahuses esineda Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , arseeni ionid ja Hg^{2+} ning on teada, et teised nende rühmade ionid (Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} jt.) puuduvad.

Kui lahuses esineb sade, siis lahustatakse see nii, nagu on kirjeldatud tahke aine puhul (lk. 144, p. a).

1. **Eelkatsed.** a) Osutatakse tähelepanu lahuse värvusele, mis võimaldab oletada mõnede ionide (Cu^{2+} jt.) esinemist. b) Määratakse lahuse *pH*: tugevalt happeline reaktsioon osutab Fe^{3+} ja elavhõbeda esinemisele, aluseline reaktsioon võib olla põhjustatud AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , AsS_4^{3-} ja AsS_3^{3-} esinemisest. c) Lahuse üksikosades tõestatakse Fe^{3+} , Fe^{2+} ja NH_4^+ tavaliste reaktsioonidega, nagu on kirjeldatud tabelis 6, p. 1.

2. IV rühma hõbeda alarühma katioonide sadestamine. Tsentrifugeeritakse 2 tilka kontsenteeritud HCl, millele lisatakse segades 25 tilka uuritavat lahust koos selles suspendeeritud sademega (kui viimane esineb). Mõne minuti pärast eraldatakse sade tsentrifugeerimise teel ja pestakse külma veega, millele on lisatud mõni tilk 2N HCl.

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

Tsentrifugaat: Cu^{2+} , Pb^{2+} (osaliselt), Hg^{2+} , As, III, II ja I rühma katioonid (HCl).

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

7. Lahuse happelisuse reguleerimine ja IV ning V rühma sadestamine. Sadestamiseks vajaliku happelisuse (*pH* \approx 0,5) loomiseks lisatakse lahusele nõrgalt aluselise reaktsioonini (*pH* \approx 9) NH_4OH kontsenteeritud lahust. Leelise liig kõrvaldatakse HCl 2N lahusega, mida lisatakse algul nõrgalt happelise reaktsioonini (*pH* = 3–5) ja seejärel veel $\frac{1}{5}$ lahuse koguhulgast. Saadud lahusesse juhitakse 2–3 minuti vältel vesiniksulfiidi. Katseklaasi hoitakse seejuures temperatuurini 70–80 °C soojendatud vees. Edasi lahjendatakse lahust võrdse hulga külma destilleeritud veega, misjärel temasse juhitakse uuesti 2–3 minuti vältel vesiniksulfiidi. Lahus tsentrifugeeritakse ja värskest valmistatud vesiniksulfiidivee abil kontrollitakse sadestumise täielikkust. Kui sadestumine osutub ebatäielikuks, lahjendatakse lahust veel 15–20 tilga veega ja küllastatakse uuesti H_2S -ga. Seda korratakse seni, kuni sadestumine on täielik. Sadet pestakse NH_4Cl sisaldava veega.

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

Tsentrifugaat: PbCl_2 .

Kui esineb Pb^{2+} , siis kõrvaldatakse see täielikult sademest korduva veega soojendamise teel (kontrollida KI lahusega!).

6. Pb^{2+} tõestamine. Kuuma lahust töödeldakse $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ või KI lahusega. PbCrO_4 kollase, leeliste toimel lahustuva sademe või PbI_2 kuldkollaste kristallide teke tõestab Pb^{2+} esinemist.

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

Sade: CuS , PbS (osaliselt), HgS , As_2S_3 (S).

Tsentrifugaat: III, II ja I rühma katioonid.

8. V rühma eraldamine IV rühmast. Sulfiidide pestud sadet töödeldakse umbes 2–3 minuti vältel 10 tilga Na_2S aluselise lahusega ($\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$), lahust segatakse pidevalt ja soojendatakse nõrgalt. V rühma katioonide sulfiidid lähevad seejuures vastavate tiosooladena lahusesse, IV rühma katioonide sulfiidid aga jäävad sademesse. Lahust lahjendatakse 10 tilga veega ja tsentrifugeeritakse. Sadet töödeldakse veel kord Na_2S -ga. Tsentrifugaadid ühendatakse. Sadet pestakse NH_4Cl sisaldava veega.

Tsentrifugaat aurustatakse tiiglis umbes 20 tilgani, et vabastada teda H_2S liiast. Eraldunud väävel kõrvaldatakse tsentrifugeerimise teel ja tsentrifugaati analüüsitakse tabeli 6 järgi (alates punktist 3).

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

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

Ei analüüsita.

5. Ag^+ tõestamine. Osale tsentrifugaadist lisatakse 1 tilk fenoolftaleiini ja tilkhaaval HNO_3 kuni punase värvuse kadumiseni. AgCl valge sademe (hõ) teke viitab Ag^+ esinemisele. Ammoniaakalse lahuse teisele osale lisatakse 1 tilk KI lahust. AgI kahvatukollase sademe teke tõestab Ag^+ esinemist.

9. Sademe lahustamine ja Cu^{2+} tõestamine. Sade paigutatakse tiiglis, lisatakse 3–5 tilka 2N HNO_3 ja keedetakse 2–3 minutit. Jahtunud lahusele lisatakse aluselise reaktsioonini NH_4OH 6N lahust. Cu^{2+} olemasolu korral värvub lahust $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ tekke tõttu siniseks.

10. Tiosoolade lagundamine. Lahust hapestatakse kontsenteeritud äädikhappega, mida lisatakse suurt liiga vältides tilkhaaval (segades) kuni happelise reaktsioonini (*pH* \approx 5). Seejuures lagunevad tiosoolad ning sadestuvad neile vastavad sulfiidid As_2S_3 ja HgS . Pärast mõneminutilist soojendamist veevannil tsentrifugeeritakse lahust ja kontrollitakse sadestumise täielikkust, lisades selleks veel 1 tilk CH_3COOH . Pärast täielikku sadestumist eraldatakse tsentrifugaat sademest. Sadet pestakse NH_4Cl sisaldava veega.

Sade: As_2S_3 , HgS (S).

Tsentrifugaat: CH_3COONa , CH_3COOH , H_2S .

11. As eraldamine Hg-st. Pestud sademele lisatakse 5–7 tilka vett ja tahket $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ning soojendatakse nõrgalt 1 minuti vältel (pidevalt segades). As_2S_3 lahustub, moodustades $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$ ja $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3$, kuna HgS ja S jäävad sademesse. Tsentrifugeeritakse. Sadet pestakse veega.

Ei analüüsita.

Sade: HgS (S).

Tsentrifugaat: AsO_3^{3-} , AsS_3^{3-} , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

12. Hg^{2+} tõestamine. Sadet soojendatakse 2–3 minutit 2 tilga kontsenteeritud HCl ja 2 tilga KI lahusega (pidevalt segades). HgS lahustub, moodustades kompleksiooni $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Lahustumata jäänud väävel kõrvaldatakse tsentrifugeerimise teel. Vesiniksulfiidist vabastamiseks soojendatud tsentrifugaadile lisatakse 1 tilk NH_4OH 2N lahust ning 3 tilka NaOH kontsenteeritud lahust. $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{I}$ punakaspruuni sademe teke tõestab Hg^{2+} esinemist.

13. As tõestamine. a) Osale tsentrifugaadist lisatakse happelise reaktsioonini 2N HCl. As_2S_3 kollase sademe teke osutab As esinemisele. b) Ülejäänud tsentrifugaadile lisatakse 1–2 tilka H_2O_2 (et oksüdeerida ioonid AsO_3^{3-} või AsS_3^{3-} ioonideks AsO_4^{3-}) ja soojendatakse 1–2 minutit. Saadud lahuses tõestatakse As ammooniummolübdadaadiga (pärast hapestamist HNO_3 -ga) või magnesiaalseguga.

7. ANIOONID

7.1. ANIOONIDE KLASSIFIKATSIION

Hõbeda- ja baariumisoolade lahustuvuse järgi jaotatakse anioonid enamasti kolme rühma (vt. tabel 10).

Et anioonid enamikul juhtudel ei sega üksteise tõestamist, siis ei ole nende puhul vajalik selline süstemaatiline analüüs kui kationide tõestamisel. Piisab uuritava lahuse üksikosadega teostatavatest tõestamisreaktsioonidest. Ainult erandjuhtudel tuleb rakendada süstemaatilist analüüsi. Anioonide rühmareaktiive (AgNO_3 ja BaCl_2) kasutatakse seetõttu ainult rühmade esinemise kindlakstegemiseks, mitte rühmade eraldamiseks üksteisest. On aga arusaadav, et kui rühmareaktiivi abil õnnestub kindlaks

Anioonide klassifikatsioon

Tabel 10

Rühm	Anioonid	Rühma iseloomustus	Rühmareaktiiv
Esimene	SO_4^{2-} (sulfaat-ioon) CO_3^{2-} (karbonaat-ioon) SiO_3^{2-} (silikaat-ioon) PO_4^{3-} (fosfaat-ioon) AsO_4^{3-} (arsenaat-ioon) AsO_3^{3-} (arsenit-ioon) jt.	BaCl_2 annab sademe, mis lahustub HNO_3 -s. AgNO_3 annab samuti sademe, mis lahustub HNO_3 -s <i>Märkus.</i> Erandiks on SO_4^{2-} , mis moodustab AgNO_3 -ga sademe ainult kontsentreeritud lahuses; BaCl_2 -ga annab SO_4^{2-} sademe, mis ei lahustu HNO_3 -s	BaCl_2 neutraalses või nõrgalt aluselises keskkonnas
Teine	Cl^- (kloriidioon) Br^- (bromiid-ioon) I^- (jodiidioon)	AgNO_3 annab sademe, mis ei lahustu HNO_3 -s. BaCl_2 sadet ei anna	AgNO_3 lämmastikhappe manulusel
Kolmas	NO_3^- (nitraat-ioon) NO_2^- (nitritioon)	AgNO_3 ja BaCl_2 sadet ei anna	rühmareaktiiv puudub

teha mõne rühma puudumine uuritavas lahuses, kaob ka vajadus selle rühma anioonide tõestamiseks.

Anioonide analüüsi puhul tuleb hoolega jälgida mõnede anioonide individuaalseid omadusi, mis võivad mõjustada nende tõestamist. Näiteks on oluline arvestada mõnede anioonide püsivust ainult sooladena ja ebapüsivust hape-tena, mille tõttu nad lagunevad keskkonna hapestamisel. Seda saab kasutada olulise analüütilise tõestusena. Nii-suguste vabas olekus ebapüsivate hapete hulka kuuluvad H_2CO_3 ja HNO_2 .

Mõned anioonid oksüdeeruvad (Br^- ja I^-), mõned aga redutseeruvad (NO_3^- ja NO_2^-) väga kergesti. Nende koos- esinemisel lahuses võivad redoksprotsesside tagajärjel tekkida hoopis uued ained (näiteks NO_2^- oksüdeerib happelises keskkonnas I^- vabaks joodiks, muundudes see- juures ise NO -ks).

Anioone tõestatakse harilikult pärast katioonide tõestamist. *Anioonide tõestamiseks kasutatav lahus peab olema vaba raskemetallidest. Ta võib sisaldada ainult leelismetallide soolasid.* Kui uuritav lahus sisaldab peale leelismetallide veel teisi metalle, siis kõrvalda- takse need sooda lahuse abil (vt. lk. 147) ning lahust kasutatakse pärast sobiva happega neutraliseerimist anioonide tõestamiseks.

7.2. ANIOONIDE TÕESTAMISE REAKTSIOONID

ANIOONIDE I RUHM

Anioonide I rühma kuuluvad sulfaatioon SO_4^{2-} , karbo- naatioon CO_3^{2-} , silikaatioon SiO_3^{2-} , fosfaatioon PO_4^{3-} , arsenaatioon AsO_4^{3-} , arsenitioon AsO_3^{3-} jt. Nende anioo- nide baariumisoolad on vees raskesti lahustuvad, hapetes aga lahustuvad kergesti (erandiks on BaSO_4). *Seetõttu sadestab rühmareaktiiv BaCl_2 I rühma anioonid ainult neutraalses või nõrgalt aluselises keskkonnas.* Hõbedasoo- lad lahustuvad lahjendatud hapetes (Ag_2SO_4 lahustub isegi vees).

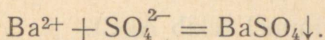
Arseeni ioone on eespool juba käsitletud ja siin me neid ei vaatle.

SO₄²⁻ reaktsioone

Sulfaation SO₄²⁻ on väävelhappe H₂SO₄ anioon. Lahustumatud on kaltsium-, strontsium-, baarium-, plii-, elavhõbe(I)sulfaat ja mõnede metallide (Hg, Bi, Cr, Sb) aluselised sulfaadid.

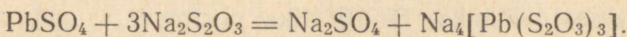
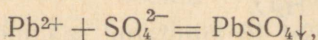
SO₄²⁻ on värvuseta.

1. **Baariumkloriid** BaCl₂ annab sulfaatiooniga BaSO₄ valge sademe, mis ei lahustu hapetes:



2. **Hõbenitraat** AgNO₃ ei moodusta lahjendatud lahustes sulfaatiooniga sadet. Kontsentreeritud lahustes võib aga Ag₂SO₄ sade tekkida.

3. **Pliiatsetaat** Pb(CH₃COO)₂ annab sulfaatiooniga PbSO₄ valge sademe, mis lahustub kontsentreeritud KOH ja NaOH, kontsentreeritud H₂SO₄, CH₃COONH₄ ja Na₂S₂O₃ toimel:



4. **Mikrokristalloskoopiline reaktsioon.** Uuritava lahuse tilka soojendatakse esemeklaasil ühe tilga Ca(CH₃COO)₂ või Ca(NO₃)₂ lahusega, kuni ilmub valge ääris. Moodustunud kipsi CaSO₄·2H₂O kristalle vaadeldakse mikroskoobiga (joon. 12). Reaktsiooni tundlikkus on 0,035 µg SO₄²⁻, piirlahjendus 1 : 86 000.

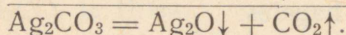
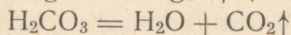
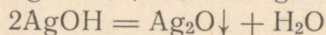
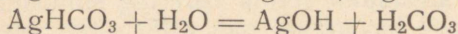
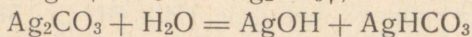
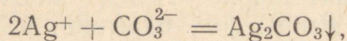
CO₃²⁻ reaktsioone

Karbonaation CO₃²⁻ on süsihappe H₂CO₃ anioon. Süsihape on nõrk ja ebapüsiv hape, mis laguneb kergesti veeks ja CO₂-ks ega esine vabal kujul. Vees lahustuvad leelismetallide soolad ning Mg, Ca, Sr, Fe ja Mn vesinikkarbonaadid.

CO₃²⁻ on värvuseta.

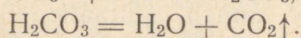
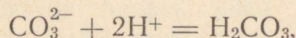
1. **Baariumkloriid** BaCl₂ annab karbonaatiooniga BaCO₃ valge sademe, mis lahustub sool-, lämmastik- ja äädikhappes (väävelhappes annab lahustumatu BaSO₄) ning CO₂ liia toimel (tekib lahustuv vesinikkarbonaat).

2. **Hõbenitraat** AgNO_3 tekitab Ag_2CO_3 kollakasvalge sademe, mis soojendamisel hüdrolüüsi tõttu laguneb ja värvub pruuniks:

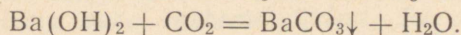


Ag_2CO_3 lahustub hapetes. HCl toimel tekib AgCl .

3. **Happed** lagundavad karbonaate. Seejuures eraldub lõhnata CO_2 :

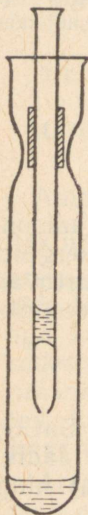


CO_2 eraldumine tehakse kindlaks lubjavee või barüütvee abil. Tekib CaCO_3 või BaCO_3 sade:



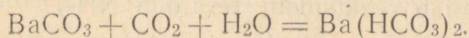
Reaktsiooni võib teostada joonisel 16 kujutatud seadmes.

Katseklaasi võetakse 8—10 tilka uuritavat lahust või veidi tahket ainet ja lisatakse umbes võrdne hulk 2N



Joon. 16. Seade CO_2 jt. eralduvate gaaside tõestamiseks

HCl. Otsekohe asetatakse katseklaasile kork, mida läbib pipett 1—2 tilga barüütveega [Ba(OH)₂ küllastunud lahus]. Pipetiga kork surutakse katseklaasi kaela (barüütvee tilk peab seejuures pipetis tõusma — see näitab seadme hermeetilisust). Barüütvee tilk hägustub eralduva CO₂ toimel. Mõne aja pärast kaob hägu vesiniksoola tekke tõttu:



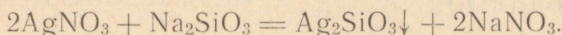
SiO₃²⁻ reaktsioone

Looduslikud silikaadid on mitmesuguste ränihapete soolad. Ränihapete üldvalem on $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, kus x ja y on muutuvad suurused. Kõige tavalisem ränihape on metaränihape H₂SiO₃, kus $x = 1$ ja $y = 1$. Metaränihapet nimetatakse lihtsalt ränihappeks. Ta on väga nõrk hape. Ränihappe soolad — silikaadid — on värvuseta; vees lahustuvad neist ainult leelismetallide silikaadid. Tugevad happed eraldavad leelismetallide silikaatide vesilahustest vaba ränihappe geeli. Hõõgutamisel kaotab ränihape vee ja muundub SiO₂-ks.

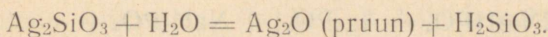
SiO₃²⁻ on värvuseta.

1. **Baariumkloriid** BaCl₂ tekitab BaSiO₃ valge sademe, mis lahustub tugevates hapetes. Seismisel eraldub lahusest värvuseta sültja sademena ränihape.

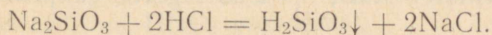
2. **Hõbenitraat** AgNO₃ eraldab silikaatide lahustest Ag₂SiO₃ kollase sademe, näiteks



Ag₂SiO₃ lahustub HNO₃ ja NH₄OH toimel. Esimesel juhul eraldub lahusest seismisel ränihape. Soojendamisel Ag₂SiO₃ laguneb:

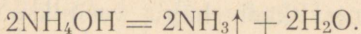
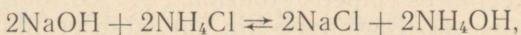
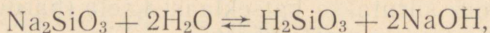


3. **Happed** (HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH) sadestavad silikaatide lahustest vaba ränihappe:



Sade on sültjas. Happe liia puhul ei ole sadestumine täielik, sest ränihape jääb kolloidsena lahusesse.

4. **Ammooniumi soolad** sadestavad samuti ränihappe. See on tingitud silikaatide tugevast hüdrolüüsist:



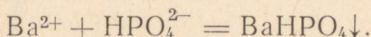
Soojendamine kiirendab reaktsiooni (eraldub NH_3).

PO_4^{3-} reaktsioone

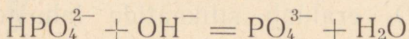
Fosfaation PO_4^{3-} on ortofosforhappe H_3PO_4 anioon. Ortofosforhape on keskmise tugevusega kolmealuseline hape. Tema sooladest lahustuvad vees leelismetallide ja ammooniumi fosfaadid, samuti leelismetallide divesinikfosfaadid.

PO_4^{3-} on värvusetu. Reaktsioonide teostamiseks kasutatakse Na_2HPO_4 .

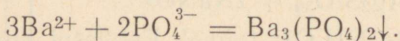
1. **Baariumkloriid** BaCl_2 tekitab BaHPO_4 valge sademe, mis lahustub sool-, lämmastik- ja äädikhappes:



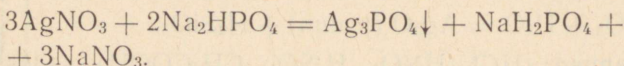
Kui reaktsioon teostatakse aluselises keskkonnas, siis muundub ioon HPO_4^{2-} iooniks PO_4^{3-} :



ja sadestub $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:

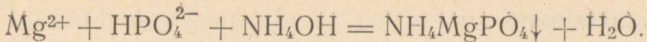


2. **Hõbenitraat** AgNO_3 tekitab Ag_3PO_4 kollase sademe, mis lahustub kergesti mineraalhapete ja NH_4OH toimel:



Fosfaatiooniga sarnanev AsO_4^{3-} annab AgNO_3 -ga pruuni sademe.

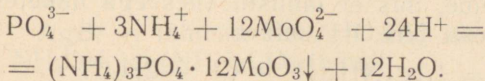
3. **Magnesiaalsegu** (MgCl_2 , NH_4Cl ja NH_4OH lahuste segu) toimel tekib NH_4MgPO_4 valge kristalne sade:



Sade lahustub kergesti hapetes.

Analoogilise sademe annab neis tingimustes AsO_4^{3-} .

4. Ammooniummolübdaat $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ annab fosfaatide lahustega soojendamisel HNO_3 manulusel $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ kollase kristalse sademe, mis ei lahustu HNO_3 -s, kuid lahustub leeliste ja NH_4OH toimel:

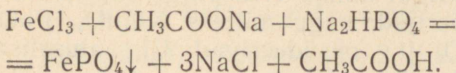


Reaktsiooni teostamiseks lisatakse 1—2 tilgale fosfaadi lahusele 8—10 tilka molübdeenedelikkku, soojendatakse (temperatuurini 40—50°C) ja lastakse seista, kuni tekib sade.

Analoogilise reaktsiooni annab AsO_4^{3-} .

Redutseerijate (näiteks Cl^-) manulus segab reaktsiooni, sest kuuevalentne molübdeen redutseerub sel juhul «molübdeensiniseks» (madalama valentsiga molübdeeni ühendite seguks). Redutseerijate oksüdeerimiseks (Cl^- kõrvaldamiseks) keedetakse 1—2 tilka lahust 2—3 tilga HNO_3 6N lahusega.

5. Raud(III)kloriid FeCl_3 eraldab fosfaatide neutraalsetest lahustest CH_3COONa manulusel FePO_4 kollakasvalge sademe:



ANIOONIDE II RÜHM

Anioonide II rühma kuuluvad kloriidioon Cl^- , bromiidioon Br^- , jodiidioon I^- jt. Nende ionide hõbedasoolad on lahjendatud HNO_3 -s lahustumatud, samal ajal kui III rühma anioonide (ja SO_4^{2-}) hõbedasoolad lahustuvad vees, I rühma anioonide hõbedasoolad aga lahjendatud HNO_3 -s.

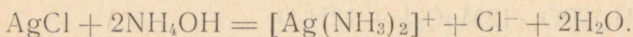
Anioonide II rühma rühmareaktiiviks on seega AgNO_3 lahjendatud HNO_3 manulusel.

Teise rühma anioonide baariumisoolad lahustuvad vees. Cl^- , Br^- ja I^- on värvuseta.

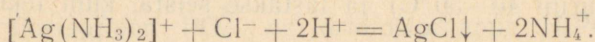
Cl⁻ reaktsioone

Kloriidioon Cl⁻ on vesinikkloriidhappe ehk soolhappe HCl anioon. Soolhape on tugev hape, mille sooladest — kloriididest — lahustuvad vees raskesti CuCl, AuCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂, PtCl₂ ja vismuti, antimoni ning tina aluselised soolad. Ülejäänud kloriidid lahustuvad vees kergesti.

1. **Höbenitraat** AgNO₃ annab kloriidioonidega AgCl valge mahuka sademe, mis ei lahustu vees ega hapetes, kuid lahustub kergesti NH₄OH toimel:

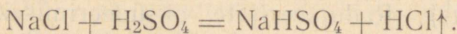


Ammoniaakaalse lahuse hapestamisel lämmastikhappegasadestub uuesti AgCl:



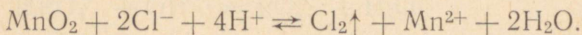
Valguse käes värvub AgCl sade lagunemise tõttu algul hallikasvioletseks ja lõpuks mustaks.

2. **Kontsentreeritud väävelhape** tõrjub tahketest kloriididest välja gaasilise HCl:



Viimast on võimalik ära tunda lõhna järgi või märja sinise lakmuspaberi abil. Katseklaasi suudmesse võib viia NH₄OH lahusega märjatud klaaspulga. HCl eraldumise korral tekib pulga ümber valge pilv. AgNO₃ lahusega märjatud klaaspulgal annab HCl valge sademe.

3. **Tugevad oksüdeerijad**, nagu näiteks KMnO₄, PbO₂, KClO₃, K₂Cr₂O₇, MnO₂ jt., oksüdeerivad Cl⁻ aluselises keskkonnas vabaks klooriks, näiteks



Eralduvat kloori võimaldab kindlaks teha iseloomulik lõhn ning võime muuta KI ja tärklise lahusega märjatud filterpaber siniseks.

Neid reaktsioone tavaliselt Cl⁻ tõestamiseks ei kasutata, kuid neid tuleb analüüsi käigus arvestada.

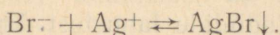
Br⁻ reaktsioone

Bromiidioon Br⁻ on vesinikbromiidhappe HBr anioon. HBr on niisama tugev hape kui HCl. Tema soolade —

bromiidide — lahustuvus on ligikaudu samasugune kui kloriidide lahustuvus. Ka muude omaduste poolest sarnanevad bromiidid kloriididega. Nende peamine erinevus on see, et nad on kergemini oksüdeeritavad.

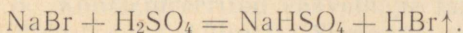
Br⁻ on värvuseta. Vees on lahustumatud AgBr, Hg₂Br₂ ja PbBr₂.

1. **Hõbenitraat** AgNO₃ sadestab kollakasvalge AgBr:

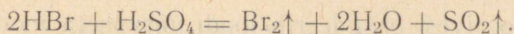


AgBr ei lahustu HNO₃-s ning on peaaegu lahustumatu NH₄OH ja (NH₄)₂CO₃ toimel.

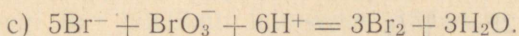
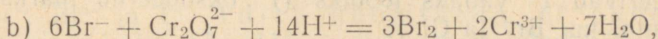
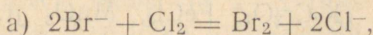
2. **Kontsentreeritud väävelhappe** toimel tahketesse bromiididesse (näiteks NaBr) eraldub gaasiline HBr:



Erinevalt vesinikkloriidist oksüdeerub eralduv HBr osaliselt vabaks broomiks, mida näitab gaasi pruunikas värvus:

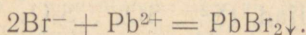


3. **Oksüdeerijate toime.** Vaba kloor, kloorivesi, NaClO, K₂Cr₂O₇, KBrO₃ jt. oksüdeerivad Br⁻ happelises keskkonnas vabaks broomiks:

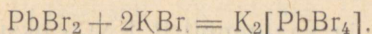


Katseklaasi võetakse 1–2 tilka uuritavat lahust, see hapestatakse mõne tilga H₂SO₄ 2N lahusega ja lisatakse 1–2 tilka kloorivett või NaClO lahust. Br⁻ manuluse korral värvub lahus seejuures pruunikaskollaseks (eraldub vaba Br₂). Kui vedelikule lisatakse mõni tilk kloroformi või bensooli (viimane ei tohi sisaldada küllastumata ühendeid, mis valastavad broomi lahuse) ja loksutatakse, siis värvub kloroformi- või bensoolikiht pruunikaskollaseks.

4. **Pliiatsetaat** Pb(CH₃COO)₂ tekitab PbBr₂ valge sademe:



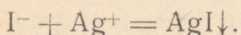
PbBr₂ lahustub KBr liia toimel:



I⁻ reaktsioone

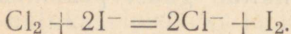
Jodiidioon I⁻ on vesinikjodiidhappe HI anioon. Vesinikjodiidhape ja ta soolad — jodiidid — sarnanevad omadustelt eespool käsitletud vesinikkloriid- ja vesinikbromiidhappega ning nende sooladega, kuid on veelgi tugevamad redutseerijad.

1. **Höbenitraat** AgNO₃ eraldab jodiidide lahustest. AgI mahuka kollase sademe:

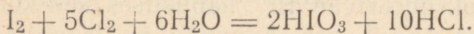


AgI ei lahustu HNO₃-s ja on peaaegu lahustumatu NH₄OH toimel.

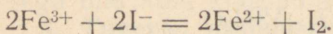
2. **Kloorivesi** tõrjub jodiididest välja vaba joodi, mis loksutamisel värvib kloroformi või bensooli lillaks:



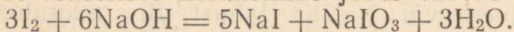
Liias võetud kloorivesi oksüdeerib joodi värvuseta joodhappeks:



Ka teised oksüdeerijad (K₂Cr₂O₇, FeCl₃, MnO₂ jt.) oksüdeerivad I⁻ vabaks joodiks (I⁻ oksüdeerub märksa kergemini kui Br⁻ ja Cl⁻):



Reaktsioon teostatakse väävelhappelises keskkonnas, sest aluselises keskkonnas joodi värvus kaob:



I⁻ ja Br⁻ koosesinemise korral oksüdeerib kloorivesi algul I⁻. Kloorivee edasine lisamine kutsub esile bensoolikihi violetse värvuse valastumise, sest I₂ oksüdeerub HIO₃-ks. Alles seejärel algab Br⁻ oksüdeerumine ja eraldub broom, mis värvib bensoolikihi punakaspruuniks. Seda reaktsiooni kasutatakse I⁻ ja Br⁻ tõestamiseks nende koosesinemisel.

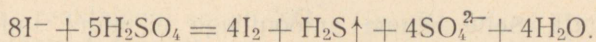
Reaktsiooni segavad redutseerijad (S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻), mis tuleb KMnO₄ abil happelises keskkonnas oksüdeerida.

3. **Naatriumnitrit** NaNO₂ ja **kaaliumnitrit** KNO₂ oksü-

deerivad jodiidid. Filterpaberriba niisutatakse tärglisse 1%-lisse lahusega. Tärglissega immutatud paberile asetatakse tilk NaNO_2 või KNO_2 lahust, seejärel tilk hapetatud uuritava lahust ja viimase peale veel tilk nitriti lahust. Sõltuvalt jodiidi kontsentratsioonist ilmub sinine või sinakasmust laik (eralduv jood värvib tärglisse siniseks). Reaktsioon on väga tundlik ja jodiididele spetsiifiline.

4. Plii soolad moodustavad jodiididega PbI_2 kollase sademe, mis lahustub kergesti kuumas vees ja eraldub jahtumisel kuld kollaste plaatjate kristallidena (vt. joon. 15).

5. Kontsentreeritud väävelhape lagundab enamikku jodiididest juba külmalt. Seejuures ei teki HI , sest see oksüdeerub vabaks joodiks:



Analüüsi käik Cl^- , Br^- ja I^- koosesinemisel

1. Uuritava lahuse 3—4 tilgale lisatakse mõni tilk AgNO_3 lahust ja 2—3 tilka 6N HNO_3 ning soojendatakse. Kui tekib lahustumatu sade, siis esinevad lahuses Cl^- , Br^- ja I^- . Tuleb hoolitseda, et sadestumine oleks täielik, sest vastasel juhul võib Cl^- ja isegi Br^- täielikult lahusesse jääda.

Kui sademesse toimida ammoniumhüdrosiidiga, siis AgI praktiliselt ei lahustu, sest tema lahustuvuskorrutis on väga väike ($L_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$).

AgBr lahustuvuskorrutis on mõnel määral suurem ($L_{\text{AgBr}} = 27,7 \cdot 10^{-15}$), mistõttu see ühend lahustub märgatavalt ammoniumhüdrosiidi toimel. AgBr lahustuvust saab aga vähendada, kui NH_4OH asemel kasutada $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Viimane tekitab hüdrolüüsi tõttu niivõrd väikese NH_4^+ kontsentratsiooni, et AgBr jääb praktiliselt lahustumatuks ja lahusesse läheb ainult AgCl , mis moodustab kergesti lahustuva kompleksühendi $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Nii saab lahustunud $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ tsentrifugeerimise teel eraldada hõbejodiidi ja hõbebromiidi sademest. Et aga $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ei ole kuigi püsiv, siis tekib tsentrifugaadis Ag^+ kontsentratsioon, mis Br^- manustamise korral on küllaldane AgBr lahustuvuskorrutise ületamiseks. Mõne tilga KBr lahuse lisamisel selgele tsentrifugaadile tekib seetõttu AgBr mahukas kollakasvalge hägu.

Praktiliselt tõestatakse Cl^- eespool saadud sademes järgmiselt.

Pestud sadet loksutatakse 1 minuti vältel 20—30 tilga $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 12%-lise lahusega. Seejuures osa AgCl -st lahustub, andes $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, kuna AgBr ja AgI jäävad sademesse. Sade eraldatakse tsentrifugeerimise teel. Tsentrifugaadile lisatakse tilkhaaval KBr lahust. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ manuluse korral tekib AgBr intensiivne hägu, mis tõestab Cl^- esinemise lahuses.

2. Uuritava lahuse teises osas tõestatakse I^- ja Br^- klooriveega kloroformi või bensooli manulusel, nagu on kirjeldatud leheküljel 134.

ANIOONIDE III RÜHM

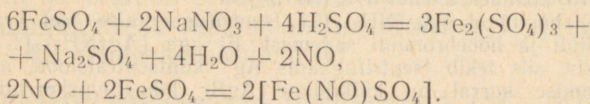
Anioonide III rühma kuuluvad nitraatioon NO_3^- , nitritioon NO_2^- jt. Selle rühma anioonidega ei anna sadet AgNO_3 ega ka BaCl_2 . Seega III rühmal puudub rühma-reaktiiv.

NO_3^- ja NO_2^- on värvusetad.

NO_3^- reaktsioone

Nitraatioon NO_3^- on lämmastikhappe HNO_3 anioon. Lämmastikhape kuulub kõige tugevamate hapete hulka ja on samal ajal ka tugev oksüdeerija. Lämmastikhappe soolad — nitraadid — on enamasti vees hästi lahustuvad (erandiks on mõned aluselised soolad).

1. Raud(II)sulfaat FeSO_4 . Neutraliseeritud uuritava lahuse tilka, mis on paigutatud uuriklaasile, viiakse väike FeSO_4 kristall ja lisatakse üks tilk kontsentreeritud H_2SO_4 . Nitraatiooni manuluse korral ilmub kristalli ümber kompleksühendi $[\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4]$ tekke tõttu pruun rõngas:

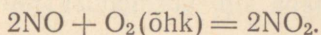
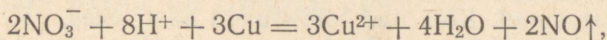


Jodiidid ja bromiidid segavad seda reaktsiooni (vaba joodi ja broomi eraldumise tõttu).

NO_2^- annab samuti selle reaktsiooni, kuid reaktsioon

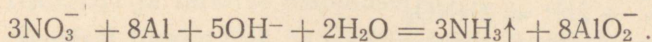
toimub juba lahjendatud H_2SO_4 ja isegi CH_3COOH manulusel.

2. **Vaselaastud ja väävelhape.** Uuritava lahuse 2—3 tilgale lisatakse mõni tilk kontsentreeritud H_2SO_4 ja vaselaast. Soojendamisel eraldub pruun gaas (NO_2):



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

4. **Alumiiniumilaastud** (või tsingitolm) redutseerivad nitraate kontsentreeritud leeliste manulusel ammoniaagiks:



Seda reaktsiooni segab NO_2^- (ja kõik teised lämmastikku sisaldavad ioonid), mis annab samuti NH_3 .

5. **Kaaliumjodiid KI.** Kui lisada nitraadi lahusele KI, mõni tilk CH_3COOH lahust ja veidi tsinki, siis redutseerub lämmastikhape lämmastikushappeks ja viimane oksüdeerib KI vabaks joodiks. Viimast saab tõestada tavalisel viisil.

6. **Difenüülamiin** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ annab ionidega NO_3^- intensiivse sinise värvuse. See reaktsioon on väga tundlik, kuid samasuguse värvuse annavad ka teised oksüdeerijad (nitritid, kloraadid, kromaadid jt.).

Hoolikalt puhastatud uuriklaasile paigutatakse 4—5 tilka difenüülamiini lahust kontsentreeritud H_2SO_4 -s, lisatakse klaaspulga abil võimalikult väike hulk uuritavat lahust ja segatakse. NO_3^- manuluse korral tekib intensiivne sinine värvus.

7. **Antipüriin** annab ionidega NO_3^- erepunase nitroantipüriini.

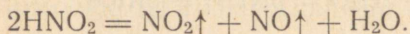
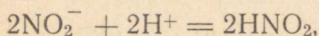
Kahele tilgale uuritavale lahusele lisatakse üks tilk antipüriini 5%-list vesilahust ja 3 tilka kontsentreeritud H_2SO_4 . Pärast hoolikat segamist värvub lahus nitroantipüriini tekke tõttu erepunaseks. Veega lahjendamisel värvub lahus karminpunaseks.

NO_2^- reaktsioone

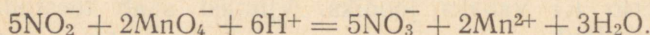
Nitritioon NO_2^- on lämmastikushappe HNO_2 anioon. See hape laguneb kergesti, andes NO_2 , NO ja H_2O . Lämmastikushappe soolad — nitritid — on happest märksa püsivamad. Kõik nad lahustuvad hästi vees, välja arvatud AgNO_2 . Lämmastikushape on võrdlemisi nõrk hape.

Iooni NO_2^- saab ionist NO_3^- eristada järgmiste reaktsioonide abil.

1. **Happed** lagundavad nitriteid, tekitades pruuni gaasi (NO_2):



2. **Kaaliumpermanganaat** KMnO_4 . Kui väävelhappega hapestatud nitriti lahusele lisatakse soojendamisel KMnO_4 lahust, siis oksüdeerubioon NO_2^- ioniks NO_3^- ja KMnO_4 lahus valastub:



KMnO_4 lahus valastub aga ka teiste redutseerijate, näiteks S^{2-} , SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , I^- , Br^- jt. toimel.

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

NO_3^- ei anna seda reaktsiooni.

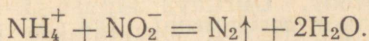
4. **Kaaliumjodiid** KI . Kui lisada nitriti lahusele KI mõni tilk CH_3COOH ja tärklise lahust, siis värvub tärklis eralduva vaba joodi toimel siniseks.

Analoogiliselt iooniga NO_2^- eraldavad vaba joodi ka mõned teised tugevad oksüdeerijad (näiteks MnO_4^- , CrO_4^{2-} jt.).

5. **Antipüriin**. 5—10 tilgale antipüriini 5%-lisele vesilahusele lisatakse 2—5 tilka uuritavat lahust ja seejärel

tilk kontsentreeritud H_2SO_4 . Segamisel värvub lahus nitrosoantipüriini tekke tõttu roheliseks.

NO_2^- ja NO_3^- koosesinemisel tuleb NO_3^- tõestamise eel kõrvaldada NO_2^- . Selleks soojendatakse lahust tahke NH_4Cl või $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ga:



4 tilgale uuritavale nitriti lahusele lisatakse mõni kübe tahket NH_4Cl või $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ja soojendatakse. Oodatakse reaktsiooni vaibumiseni ja vajadust mööda lisatakse uusi NH_4Cl või $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hulki, kuni lahusest võetud proovis enam ei õnnestu NO_2^- tõestada (näiteks kaaliumjodiidiga CH_3COOH ja tärklise manulusel).

Seejärel tõestatakse NO_3^- . Siin tuleb arvestada asjaolu, et nitritite oksüdeeruvuse tõttu esineb lahuses alati ka NO_3^- , mistõttu NO_3^- tõestamisel ei ole kunagi võimalik saavutada täielikku kindlust. Ainult NO_3^- suured hulgad viitavad nitraatide esinemisele uuritavas lahuses. See tõttu tuleb NO_3^- tõestamisel kasutada vähem tundlikke reaktsioone (näiteks reaktsiooni vaselaastudega kontsentreeritud H_2SO_4 manulusel).

7.3. ANIOONIDE SEGU ANALÜÜS (reduktseerijate SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ja S^{2-} puudumisel)

Anioonid tõestatakse enamasti uuritava lahuse üksikosades ositianalüüsi meetodil. Lahusest peavad olema enne seda kõrvaldatud kõik katioonid peale leelismetallide ja ammooniumi ionide (vt. lk. 147). Üksteisest eraldatakse anioonid ainult üksikutel juhtudel, näiteks Cl^- , Br^- ja I^- koosesinemise korral.

Analüüsi alustatakse eelkatsetest, mis võimaldavad kindlaks teha mõnede ionide puudumise. Seejärel asutakse tõestama üksikuid anioone, mis võivad uuritavas lahuses esineda.

Eelkatsed

1. **Keskkonna reaktsioon** määratakse lakmuspaberi abil. Happelises keskkonnas ei saa esineda lenduvate ja ebapüsivate hapete anioone, nagu näiteks CO_3^{2-} .

2. **Gaaside eraldumise proov.** Uuritava lahuse 3—4 tilgale lisatakse mõni tilk $2N \text{H}_2\text{SO}_4$, loksutatakse ja vajaduse korral soojendatakse. Jälgitakse, kas eraldub gaase. Kui eraldub värvuseta ja lõhnata gaas, mis kutsub esile lubjavee või barüütvee hägustumise (CO_2), siis esineb karbonaatioon CO_3^{2-} . Eraldub aga pruun iseloomuliku lõhnaga gaas (NO_2), siis esineb nitritioon NO_2^- .

3. **I rühma anioonide manuluse proov ja SO_4^{2-} tõestamine.** Kui lahus on happeline, siis tuleb ta $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -ga neutraliseerida. Neutraalse või nõrgalt aluselise lahuse 2—3 tilgale lisatakse 4—5 tilka rühmareaktiivi BaCl_2 . Sademe teke näitab, et lahuses esinevad I rühma anioonid. Sademe lahustumatus HCl $2N$ lahuses tõestab SO_4^{2-} esinemise.

4. **II rühma anioonide manuluse proov ja tõestamine.** Uuritava lahuse 2—3 tilgale lisatakse 4—5 tilka rühmareaktiivi AgNO_3 . Tekkiva sademe lahustumatus HNO_3 $2N$ lahuses tõestab II rühma anioonide esinemise.

Kui II rühma anioonid esinevad, siis võetakse üks osa uuritavast lahusest ja sadestatakse need anioonid AgNO_3 lahusega täielikult välja. Sade eraldatakse tsentrifugeerimise teel, pestakse ja kasutatakse Cl^- tõestamiseks. Uuritava lahuse teises osas tõestatakse klooriveega Br^- ja I^- (vt. lk. 135).

Üksikute anioonide tõestamine

5. **CO_3^{2-} tõestamine.** Uuritava alglahuse (mitte kasutada soodaleotist!) 4—5 tilgale või tahkele ainele lisatakse vastavas seadmes (vt. joon. 16) 5—6 tilka $2N \text{HCl}$. Lubjavee või barüütvee hägustumine seadme pipetis tõestab CO_3^{2-} esinemise.

6. SiO_3^{2-} tõestamine. Uuritava lahuse 3—4 tilgale lisatakse 2 tilka NH_4OH 2N lahust ja 3 tilka NH_4Cl küllastunud lahust ning soojendatakse 2—3 minutit veevannil. SiO_3^{2-} esinemise korral tekib ränihape värvuseta sültjas sade.

7. PO_4^{3-} tõestamine. Uuritava lahuse 2—3 tilgale lisatakse liias molübdeenvedelikku ja soojendatakse veevannil. Vajaduse korral lisatakse mõni NH_4NO_3 kristallike ja lastakse seista. Kui esineb PO_4^{3-} , siis tekib $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ kollane sade.

8. NO_2^- tõestamine. Pruuni gaasi (NO_2) eraldumine uuritava lahuse hapestamisel H_2SO_4 -ga tõestab NO_2^- esinemise. Kontrolliks on soovitatav teostada reaktsioon sulfaniilhappe ja α -naftüülamiiniga.

9. NO_3^- tõestamine. Kui puudub NO_2^- , siis paigutatakse nitraatiooni tõestamiseks uuriklaasile 3—4 tilka difenüülamiini lahust kontsentreeritud väävelhappes, sellesse viiakse klaaspulgaga veidi uuritavat lahust ja segatakse. NO_3^- esinemise korral tekib intensiivne sinine värvus. Võib kasutada ka teisi NO_3^- tõestamise reaktsioone (vt. lk. 136).

Kui uuritavas lahuses esineb NO_2^- , siis tuleb see enne NO_3^- tõestamist kõrvaldada (vt. lk. 139). Edasi tõestatakse lahuses NO_3^- eespool kirjeldatud viisil.

8. AINE ANALÜÜSI ÜLDKÄIK (tahke aine analüüs)

8.1. AINE ETTEVALMISTAMINE ANALÜÜSIKS

Tutvume katioonide ja anioonide tõestamisega tahkes aines (soolade segus). Metallide ja sulamite analüüsi käesolevas raamatus ei käsitleta.

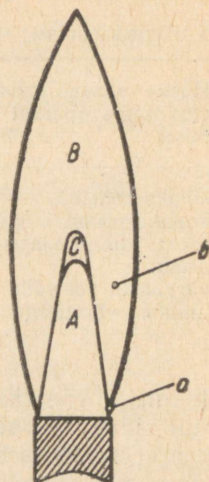
Uhmris pulbristatud ja valgele paberilehele puistatud uuritavat proovi vaadeldakse luubiga, et kindlaks teha, kas on tegemist ühtliku ainega või mitme aine seguga. Igal ainel on oma värvus. Roheliste kristallide leidumine segus viitab Fe^{2+} soolade esinemisele, sinised kristallid võivad kuuluda Cu^{2+} sooladele, roosad aga Mn^{2+} ühenditele. Füüsikaliste omaduste põhjal ei saa veel teha lõplikku järeldust proovi koostise kohta, kuid see annab kasulikke andmeid, mida hiljem saab kontrollida analüüsi süstemaatilises käigus.

Praktikumi juhendajalt saadud aineproov jaotatakse tavaliselt kolme ossa: ühes tõestatakse katioonid, teises anioonid ja kolmas kasutatakse osalt eelkatseteks, osalt aga jäetakse tagavaraks.

Eelkatsed

Eelkatsed võimaldavad tõestada mõningaid ioone enne süstemaatilist analüüsi ja sellega märgatavalt lihtsustada tööd. Kõige sagedamini tehakse selleks leegi värvimise katse ja tekitatakse boorakshelmes.

Leegi värvimise katse. Puhastatud ja hõõgutatud plaahtinatraadi (või kroomnikkeltraadi) silmusega haaratakse uuritavat ainet ja viiakse gaasipõleti leeki, algul selle



Joon. 17. Gaasipõleti leegi ehitus:

A — õhu ja gaasi segu; *B* — oksüdeeriv leegiosa; *C* — redutseeriv leegiosa; *a* — madalaima temperatuuriga leegiosa; *b* — kõrgeima temperatuuriga leegiosa

Tabel 11

Leegi värvus

Leegi värvus	Aines esinev element
kollane (ei ole nähtav läbi indigolahuse ega sinise klaasi); leek ei kao mitme sekundi vältel violetne (läbi indigolahuse ja sinise klaasi näib punakana)	Na
karminpunane	K
telliskivipunane	Sr
rohekaskollane	Ca
roheline	Ba
sinine	Cu
	Cu, Pb, As

madalamatemperatuurilisse, hiljem kõrgematemperatuurilisse ossa (joon. 17). Seejärel võetakse traat leegist, kastetakse soolhappesse, et muuta raskesti lenduvad soolad kergesti lenduvateks kloriidideks, ja korratakse katset. Paljud katioonid annavad leegile iseloomuliku värvuse (tabel 11).

Boorakshelme tekitamine. Kuumaks aetud plaatinatraadi (või kroomnikkeltraadi) otsaga võetakse booraksit, mis sulatatakse gaasipõleti leegis. Niiviisi saadud booraks-

Boorakshelme värvus

Helme värvus oksüdeerivas leegis (pärast jahtumist)	Helme värvus redutseerivas leegis (pärast jahtumist)	Aines esinev element
sinakasroheline	punakaspruun	Cu
kollakaspruun	määrdund-roheline	Fe
roosa või punakaspruun	värvueta	Mn
värvueta või vähe iseloomuliku värvusega	hall	Zn, Ag, Pb

helvega võetakse veidi lahust või selle aurustamisel saadud jääki ja hõõgutatakse algul leegi oksüdeerivas ja seejärel redutseerivas osas (vt. joon. 17). Vastavad helme värvused on antud tabelis 12.

Tahke aine lahustamine

Edasi leitakse uuritava aine lahustamiseks sobiv lahusti.

a) Väga väike pulbristatud tahke aine hulk (mahult umbes tuletikupea suurune) puistatakse tsentrifuugiklaasi, kus teda töödeldakse pideval segamisel 15—20 tilga destilleeritud veega. Vajaduse korral soojendatakse vedelikku 2—3 minutit veevannil.

Kui aine täielikult ei lahustu, tuleb selgitada, kas osa temast ei ole läinud lahusesse. Selleks tsentrifugeeritakse vedelik ja 2—3 tilka tsentrifugaati aurustatakse uuriklaasil kuivaks. Aurustusjäägi olemasolu näitab aine osalist lahustuvust vees. Sel juhul analüüsitakse vees lahustunud sademeosa eraldi. Sadet aga töödeldakse allpool kirjeldatud viisil.

b) Kui aine ei lahustu vees või lahustub ainult osaliselt, püütakse teda lahustada hapetes.

Vähese hulka ainet töödeldakse katseklaasis HCl 2N lahusega. Jälgitakse, kas seejuures ei eraldu gaase (CO₂, NO₂), mida tuleb arvestada anioonide tõestamisel. Kui aine külmalt ei lahustu, soojendatakse vedelikku. Kui

ka sel juhul lahustumist ei toimu, asendatakse lahjendatud hape kontsentreerituga.

Sõltumatult eespool teostatud katsete tulemustest soojendatakse teist aineproovi 6N HNO₃-ga.

Kui aine ei lahustu HCl-s ega ka HNO₃-s eraldi võetuna, püütakse teda lahustada nende segus (s. o. kuningvees) soojendamisel.

Mõned ained — paljud silikaadid, raskesti lahustuvad sulfaadid, mõned oksiidid, sulapagu, väävel, süsi jt. — ei lahustu hapetes. Nende ainete lahusesse viimine toimub nii, nagu on kirjeldatud punktis c.

c) Hapetes lahustumatute ainete lahusesse viimiseks sulandatakse hästi peenestatud uuritava aine proov umbes kuuekordse hulga Na₂CO₃ ja K₂CO₃ seguga. Sulatis lahustatakse lahjendatud HCl-s, lisatakse kontsentreeritud HCl ja aurustatakse 2—3 korda kuivaks (ränihappe lahustumatuks muutmiseks). Viimase aurustamise jääki kuumutatakse mõne tilga kontsentreeritud HCl-ga, lisatakse 20—30 tilka vett ja pärast lahustumata jäänud ränihappe kõrvaldamist tsentrifugeerimise teel uuritakse lahust tavalisel viisil (vt. tabel 9).

Aine analüüsi alustatakse katioonide tõestamisest.

8.2. KATIOONIDE TÕESTAMINE

Kui aine lahustub vees täielikult, siis viiakse katioonide analüüsiks määratud osa (0,02—0,03 g) tervenisti lahusesse ja lahust analüüsitakse tabeli 9 järgi.

Kui aine ei lahustu vees, kuid lahustub mingis happes, siis võetakse eelkatsete tulemuste põhjal sobiv hape, näiteks 6N HNO₃, ja töödeldakse sellega (25—30 tilka) tiiglisse puistatud 0,02—0,03 g uuritavat ainet. Vedelik aurustatakse tahke jäägi hõõgutamist vältides kuivaks (tõmbekapis!). Seejärel lisatakse 25—30 tilka vett, segatakse lahustumise kiirendamiseks ja valatakse tiigli sisu tsentrifuugiklaasi. Kui aine happes täielikult ei lahustu, siis tsentrifugeeritakse vedelik ja sadet uuritakse 8.1.c järgi.

Lahuses tõestatakse katioonid nagu tavaliselt (vt. tabel 9).

Aurustamisel kõrvaldub lahusest suurem osa aniooni-

dest, mille manulus segab katioonide tõestamist. Ei kõrvaldu aga PO_4^{3-} , mis põhjustab II rühma katioonide ja Mg^{2+} koosadestumist III rühma katioonidega $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toimel. Allpool on kirjeldatud katioonide tõestamist PO_4^{3-} manuluse korral.

8.3. KATIOONIDE TÕESTAMINE FOSFAATIOONIDE MANULUSE KORRAL

Kui uuritavas lahuses sisaldub PO_4^{3-} , siis sadestuvad II rühma katioonid ja Mg^{2+} $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ toimel koos III rühma katioonidega, mistõttu enne III—I rühma katioonide tõestamist tuleb PO_4^{3-} kõrvaldada.

1. Eelkatsed ja Fe^{2+} oksüdeerimine. Uuritava lahusega teostatakse eelkatsed, nagu on kirjeldatud tabelis 9, p. 1. IV ja V rühma katioonide tõestamine toimub tavalisel viisil, nagu on kirjeldatud tabelis 9, p. 12—13.

Lahust, mis on saadud IV ja V rühma katioonide sadestamisel H_2S -ga, aurustatakse H_2S kõrvaldamiseks, kuni seda jääb järele 20—30 tilka. Eraldunud väävel kõrvaldatakse tsentrifugeerimise teel ja kahevalentse raua oksüdeerimiseks lisatakse lahusele 4—5 tilka H_2O_2 . Saadud lahuse üksikosas tõestatakse PO_4^{3-} ammoniummolübdaadiga. Kui esineb PO_4^{3-} , tuleb III—I rühma katioonide tõestamiseks kasutada analüüsi erikäiku, mida on kirjeldatud allpool. Vastasel korral toimub analüüs tavalisel viisil (vt. tabel 6).

2. PO_4^{3-} kõrvaldamine. Lahuse ülejäänud osale lisatakse tilkhaaval NH_4OH , kuni tekib fosfaatide ja hüdroksiidide püsiv hägu (kui hägu ei teki, siis aluselise reaktsioonini). Seejärel lisatakse lahusele tilkhaaval 2N HCl, kuni sade kaob (või kuni lahuse happelise reaktsioonini).

Saadud nõrgalt happelisele lahusele lisatakse 15—20 tilka $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 30%-list lahust ($\text{pH} \approx 5$), Fe^{3+} esinemise korral värvub lahuse raud(III)atsetaadi moodustumise tõttu punakaspruuniks. Kui seda ei toimu, lisatakse tilkhaaval FeCl_3 lahust seni, kuni tekib punakaspruun värvus. Ioonid PO_4^{3-} sadestuvad seejuures ionide Fe^{3+}

toimel FePO_4 -na. Fe^{3+} liig on kahjulik, sest ta viib sademe kompleksühendina uuesti lahusesse. Vedelik koos sademega valatakse keeduklaasi või tiiglisse, milles teda keedetakse 2—3 minutit Fe^{3+} liia sadestamiseks $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ -na. Lahus tsentrifugeeritakse kuumalt. Sadet pestakse ja pesuveed heidetakse kõrvale.

Fosfaatide ja aluseliste atsetaatide (Al, Fe) sadet analüüsitakse p. 3 järgi, tsentrifugaati p. 4 järgi.

3. Al^{3+} tõestamine. Sade lahustatakse mõnes tilgas kuumas H_2SO_4 2N lahuses. Tsentrifugeeritakse. Tsentrifugaadile lisatakse NaOH 6N lahust kuni aluselise reaktsioonini ja seejärel liias veel 5—6 tilka leelist. Katseklaasi soojendatakse 2—3 minutit. AlO_2^- läheb seejuures lahusesse, raud aga sadestub raud(III)fosfaadina ja raud(III)hüdrosiidina. Et Fe^{3+} on juba eelkatsetes tõestatud, siis sadet ei analüüsita.

Tsentrifugaadis tõestatakse Al^{3+} , nagu on kirjeldatud III rühma kationide analüüsi puhul (vt. tabel 6, p. 8).

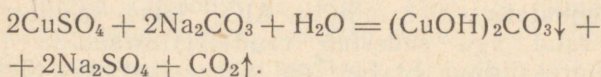
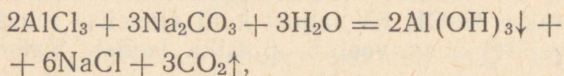
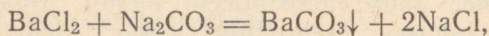
4. III, II ja I rühma kationide tõestamine. Punktis 2 saadud tsentrifugaat võib sisaldada III, II ja I rühma katioone. Need tõestatakse tavalisel viisil (vt. tabel 6).

8.4. ANIOONIDE TÕESTAMINE. SOODALEOTIS

Nagu eespool juba öeldud, alustatakse aine analüüsi kationide tõestamisest, sest seejuures saadakse andmeid ka anioonide esinemise kohta. Näiteks kui tahke aine lahustub lahjendatud soolhappes või lämmastikhappes ja temas õnnestub tõestada Ba^{2+} , Sr^{2+} või Pb^{2+} , siis on arusaadav, et see aine ei sisalda SO_4^{2-} . Olles uuritava aine neutraalses või aluselises lahuses tõestanud Ba^{2+} , võime olla veendunud, et kõik I rühma anioonid aines puuduvad. Ag^+ esinemine lahuses, milles ei ole sadet, viitab omakorda II rühma anioonide puudumisele. Anioonide CO_3^{2-} ja NO_2^- manulust näitab gaaside (CO_2 , NO_2) eraldumine uuritava lahuse hapestamisel kationide analüüsi süstemaatilises käigus.

Anioonide tõestamisele peab eelnema tahke aine spetsiaalne töötlemine. Kui kationide tõestamisel selgus, et

uuritavas aines esineb peale leelismetallide katioonide ja NH_4^+ veel II—V rühma katioone ja Mg^{2+} , tuleb need kõrvaldada, sest nad segavad anioonide tõestamist (tekitavad sademeid, avaldavad oksüdeerivat või redutseerivat toimet jne.). II—V rühma katioonide ja Mg^{2+} kõrvaldamiseks keedetakse uuritavat ainet Na_2CO_3 lahusega. Nimetatud katioonid sadestuvad seejuures karbonaatidena, hüdroksiidkarbonaatidena või hüdroksiididena:



Sadestamine teostatakse järgmiselt. Umbes 0,1 g tahke aine pulbrit segatakse tiiglis või väikeses keeduklaasis 0,4 g veevaba Na_2CO_3 -ga, lisatakse 50—60 tilka destilleeritud vett ja keedetakse nõrgalt umbes 5 minuti vältel (klaaspulgaga segada!), lisades aurustunud vee asemele tilkhaaval destilleeritud vett. Seejärel viiakse tiigli või keeduklaasi sisu tsentrifuugiklaasi. Tsentrifugeerimisel saadavat vedelikku nimetatakse soodaleotiseks. Soodaleotis neutraliseeritakse ja temas tõestatakse anioonid, nagu on kirjeldatud leheküljel 139.

Soodaleotis neutraliseeritakse äädikhappega. Seda tuleb teha väga ettevaatlikult, et mitte kaotada ioone NO_2^- , kui need aines esinevad. Kui neutraliseerimisel tekib sade, siis eraldatakse see ja heidetakse kõrvale.

Soodaleotise analüüsi alustatakse I ja II rühma anioonide manuluse proovidest, mis tehakse lahuse üksikosades. CO_3^{2-} tõestatakse esialgse tahke aine üksikosas (soolhappega), sest soodaleotise valmistamisel viiakse seeioon lahusesse.

Edasine analüüs teostatakse nii, nagu on kirjeldatud leheküljel 141, p. 6—9.

Analüüsi lõpul tehakse üldjärelendus uuritava tahke aine koostise kohta. Kui näiteks on tõestatud katioonid K^+ ja Na^+ ning anioon NO_3^- , siis on tegemist KNO_3 ja

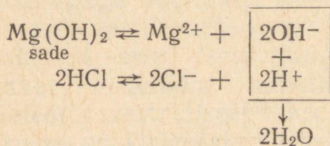
NaNO_3 seguga. Kui aga on tõestatud katioonid NH_4^+ ja Na^+ ning anioonid NO_3^- ja SO_4^{2-} , siis võivad uuritavas aines olla $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , Na_2SO_4 ja NaNO_3 .

Eesti Põllumajanduse Akadeemias üliõpilastele analüüsiks antav tahke aine koosneb tavaliselt põllumajandusliku tähtsusega sooladest (mineraalväetised, mineraalsed söödalisandid, mürgkemikaalid, anorgaanilised ravimid jt.).

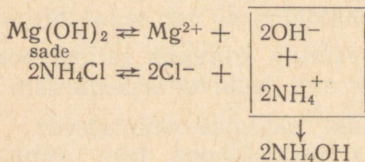
9. KÜSIMUSTE JA ÜLESANNETE VASTUSED

4.

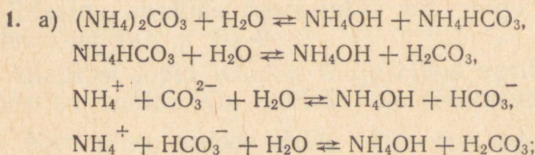
1. a) $8,4 \cdot 10^{-3}$; b) $2,6 \cdot 10^{-3}$. 2. $\alpha = 0,02$ (2%); $[H^+] = 0,0008$ g-ioon/l. 3. a) leelise lisamine; b) CH_3COONa või tugeva happe lisamine. 4. 0,814. 5. a) 0,10; b) 0,02; c) 0,06; d) 0,1. 6. 0,025. 7. a) $5,9 \cdot 10^{-3}$ g-ioon/l; b) $1,0 \cdot 10^{-11}$ g-ioon/l. 8. $6,3 \cdot 10^{-9}$ g-ioon/l. 9. 4,6. 10. 2,30. 11. $4,8 \cdot 10^{-9}$. 12. a) $8,0 \cdot 10^{-9}$; b) $3,9 \cdot 10^{-11}$. 13. $1,37 \cdot 10^{-4}$ g/l. 14. Sadet ei teki. 15. Sade tekib. 16. Soolhappe lisamisel $Mg(OH)_2$ sademele lahustub sade selle tõttu, et happe vesinikioonid ühinevad sademe hüdroksiidioonidega vähedissotsieeruvaks veeks:

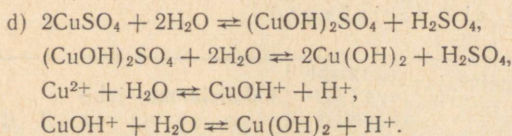
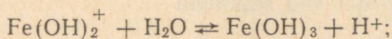
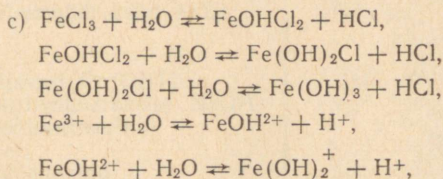
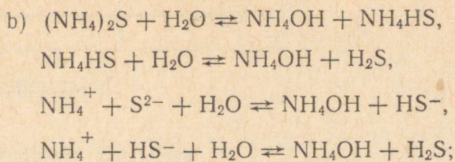


Ammooniumkloriidi lisamisel ühinevad NH_4Cl dissotsieerumisel tekkivad ammooniumioonid $Mg(OH)_2$ hüdroksiidioonidega ja moodustavad vähedissotsieeruva NH_4OH :

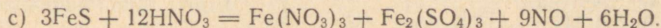
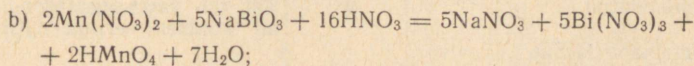
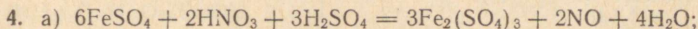
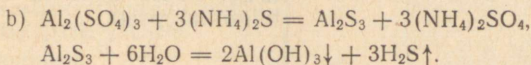
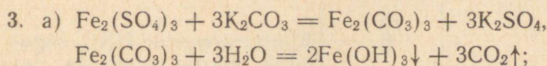


5.





2. Hüdrolüüsi tugevdamiseks kõrvaldatakse hüdrolüüsi produktid reaktsioonisfäärist. NH_4OH lisamisel $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hüdrolüüs nõrgeneb.



5. Kolloidlahuse tekke vältimiseks sadestatakse koagulaatori manusel kuumast lahusest ja sadet pestakse koagulaatori lahjendatud lahusega.

LISAD

1. Poolmikroanalüüsil kasutatavad reaktiivid

A. Hapete ja aluste lahused

Happe või aluse nimetus ja valem	Normaal- sus (ligi- kaudne)	Valmistamise juhised
1	2	3
Lämmastikhape HNO_3 kontsentreeritud (tihedus 1,4) lahjendatud	16 6	Kontsentreeritud HNO_3 segatakse võrdse mahuosa destilleeritud veega
Soolhape HCl kontsentreeritud (tihedus 1,19) lahjendatud	12 2	836 ml vett segatakse 167 ml kontsentreeritud HCl -ga
Väävelhape H_2SO_4 kontsentreeritud (tihedus 1,84) lahjendatud	36 2	945 ml veele lisatakse 55 ml kontsentreeritud H_2SO_4
Äädikhape CH_3COOH kontsentreeritud (tihedus 1,05) lahjendatud	17 2	116 ml kontsentreeritud CH_3COOH segatakse 884 ml destilleeritud veega
Ammooniumhüdrosiid NH_4OH kontsentreeritud (tihedus 0,9) lahjendatud	13 2	687 ml vett segatakse 133 ml kontsentreeritud NH_4OH -ga

1	2	3
lahjendatud	6	145 ml vett segatakse 105 ml kontsentreeritud NH_4OH -ga
Barüütvesi $\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,4	Küllastunud lahus
Kaaliumhüdrosiid KOH	2	112 g KOH lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Lubjavesi $\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,05	Küllastunud lahus
Naatriumhüdrosiid NaOH kontsentreeritud	6	250 g NaOH lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
lahjendatud	2	80 g NaOH lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini

B. Soolade ja erireaktiivide lahused

Aine nimetus ja valem	Normaalsus (ligikaudne)	Valmistamise juhised
1	2	3
Alisariinnaatriumsulfonaat $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}$	—	Küllastunud lahus 95%-lises etanoolis
Aluminoon $(\text{NH}_4)_3\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{COO})_3$	—	1 g aluminooni lahustatakse 1 liitris vees
Ammooniumatsetaat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	4	300 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Ammooniumjodiid NH_4I	1	145 g NH_4I lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Ammooniumkarbonaat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (II katioonide rühma rühmareaktiiv)	2	96 g pulbristatud $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahustatakse 1 liitris NH_4OH 2N lahuses
Ammooniumkarbonaat (reaktiiv Cl^- tõestamiseks)	2,5	140 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lahustatakse 860 ml vees
Ammooniumkloriid NH_4Cl	1	54 g NH_4Cl lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
„	2	108 g NH_4Cl lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
„, küllastunud lahus	—	290 g NH_4Cl lahustatakse 1 liitris vees ja lahus filtreeritakse

1	2	3
Ammooniummolübdaat (NH ₄) ₂ MoO ₄ , 2% vesilahus (vt. ka molübdeenvedelik)	—	50 g (NH ₄) ₂ MoO ₄ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Ammooniumnitraat NH ₄ NO ₃	2,5	200 g NH ₄ NO ₃ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Ammooniumoksalaat (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,5	35 g (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Ammooniumperoksodisulfaat (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,5	57 g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Ammooniumsulfaat (NH ₄) ₂ SO ₄	—	50 g (NH ₄) ₂ SO ₄ lahustatakse 100 ml kuumas vees. Pärast jahtumist filtreeritakse
Ammooniumsulfiid (NH ₄) ₂ S (III katioonide rühma rühma-reaktiiv)	6	200 ml NH ₄ OH kontsentreeritud lahusesse juhitakse küllastumiseni H ₂ S. Seejärel lisatakse veel 200 ml NH ₄ OH kontsentreeritud lahust ja lahjendatakse veega 1 liitrini
Ammooniumtiotsüanaat NH ₄ SCN	0,5	38 g NH ₄ SCN lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Antipüriin	—	5,0 g antipüriini lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 100 milliliitrini
Baariumkloriid BaCl ₂	0,5	61,1 g BaCl ₂ ·2H ₂ O lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Bensidiin C ₁₂ H ₈ (NH ₂) ₂	—	Küllastunud lahus 30%-lises äädikhappes
Broomivesi	—	Broomi küllastunud vesilahus
Difenüülamiin (C ₆ H ₅) ₂ NH	—	1 g difenüülamiini lahustatakse 100 ml kontsentreeritud H ₂ SO ₄ -s (tihedus 1,84)
Dinaatriumvesinikfosfaat Na ₂ HPO ₄	0,5	59,7 g Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Ditisooni C ₆ H ₅ —N=N—SC— —NH—NH—C ₆ H ₅	—	0,01 g ditisooni lahustatakse 100 ml CCl ₄ -s või CHCl ₃ -s
Höbenitraat AgNO ₃	0,1	17,0 g AgNO ₃ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
„ „, kontsentreeritud lahus	1	170 g AgNO ₃ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Hüdroksükinoliin C ₉ H ₆ NOH	—	2,5 g hüdroksükinoliini lahustatakse 100 ml 6%-lises äädikhappes

1	2	3
Joodilahus	—	1,3 g joodi ja 3 g KI lahustatakse väheses vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumbromiid KBr	0,5	59,5 g KBr lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumdikromaat $K_2Cr_2O_7$	1,5	73,8 g $K_2Cr_2O_7$ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumdivesinikantimonaat KH_2SbO_4	—	22 g KH_2SbO_4 lahustatakse soojendamisel 1 liitris vees. Keedetakse 3—5 minutit kuni soola lahustumiseni. Jahutatakse kiiresti ja lisatakse 35 ml KOH 6N lahust. Jäetakse järgmise päevani seisma. Filtreeritakse
Kaaliumheksatsüanoferraat(II) $K_4[Fe(CN)_6]$	1	105,6 g $K_4[Fe(CN)_6]$ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumheksatsüanoferraat(III) $K_3[Fe(CN)_6]$	1	109,7 g $K_3[Fe(CN)_6]$ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumjodiid KI	0,5	83,0 g KI lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumkromaat K_2CrO_4	0,5	48,5 g K_2CrO_4 lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumnitrit KNO_2	0,5	42,5 g KNO_2 lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumpermanganaat $KMnO_4$	0,5	15,8 g $KMnO_4$ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Kaaliumpermanganaat, küllastunud lahus	—	Küllastunud vesilahus
Kaaliumtiotsüanaat KSCN	—	Küllastunud lahus atsetoonis
Kipsivesi $CaSO_4$	0,03	Küllastunud vesilahus
Kloorivesi	—	Kloori küllastunud vesilahus
Koobaltnitraat $Co(NO_3)_2$	—	2 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Magnesiaalsegu $MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$	—	100 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ja 100 g NH_4Cl lahustatakse vees, lisatakse 50 ml kontsentreeritud NH_4OH ja lahjendatakse veega 1 liitrini
Magnesoon I (<i>p</i> -nitrobensool- <i>o</i> -sorsortsiiin)	—	0,001 g ainet lahustatakse 100 ml NaOH 2N lahuses

1	2	3
Mangaannitrat $Mn(NO_3)_2$	0,5	72 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Molübdeenvedelik	—	150 g $(NH_4)_2MoO_4$ lahustatakse 1 liitris destilleeritud vees ja lahus valatakse 1 liitrisse HNO_3 (tihedus 1,2) lahusesse (mitte ümberpöördu!). Seejuures eraldub algul valge sade, mis lahustub. Lahusel lastakse 48 tundi seista ja sade (kui see esineb) eraldatakse dekanteerimise teel
Naatriumatsetaat CH_3COONa	1	136,1 g CH_3COONa lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Naatriumheksanitrokobaltaat(III) $Na_3[Co(NO_2)_6]$	—	a) 21 g keemiliselt puhast $NaNO_2$ ja 29 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ lahustatakse 50 ml destilleeritud vees ja hapestatakse 1 ml 80%-lise CH_3COOH -ga. Lastakse 24 tundi seista. Filtreeritakse ja lahjendatakse veega 100 milliliitri b) 3,43 g $Na_3[Co(NO_2)_6] \cdot 1/2H_2O$ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Naatriumkarbonaat Na_2CO_3	0,5	26,5 g Na_2CO_3 lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Naatriumsulfiid Na_2S (V katioonide rühma rühma-reaktiiv)	—	480 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ ja 40 g $NaOH$ lahustatakse 1 liitris vees
Naatriumvesiniktartraat $NaHC_4H_4O_6$	1	172,1 g $NaHC_4H_4O_6$ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
α -naftüülamiin	—	0,3 g α -naftüülamiini keedetakse 20 ml veega ja lisatakse 150 ml CH_3COOH 2N lahust
Nessleri reaktiiv	—	115 g HgI_2 ja 80 g KI lahustatakse väheses vees ja lahus lahjendatakse 500 milliliitri. Lisatakse 500 ml $NaOH$ 6N lahust. Seismisel

1	2	3
		võib anuma põhja ilmuda sade
Pliiatsetaat $Pb(CH_3COO)_2$	0,5	95,0 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Raud(III)kloriid $FeCl_3$	0,5	45,0 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Sulfaniilhape	—	0,5 g sulfaniilhapet lahustatakse 150 ml CH_3COOH 2N lahuses
Tina(IV)kloriid $SnCl_2$	0,5	56,4 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ lahustatakse vees ja lahus lahjendatakse 1 liitrini
Titaankollane	—	0,05 g titaankollast lahustatakse 100 ml etanoolis
Tärkliselahus	—	1 g tärklist hõõrutakse vähesese hulga külma veega. Saadud vedel segu valatakse 100 ml keevasse vette ja keedetakse mõni minut. Jahutatakse
Vesinikperoksiid H_2O_2	—	10 ml H_2O_2 30%-list lahust lahjendatakse veega 100 milliliitrini
Vismutnitraat $Bi(NO_3)_3$	—	1 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ lahustatakse 100 ml nõrgalt hapestatud (HNO_3 -ga) vees

2. Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsiooniasemed (0,1N lahuses temperatuuril 18 °C)

Happed

HNO_3	92	H_3PO_4	26
HCl	91	H_2SO_3	20
HBr	90	HF	15
HI	90	$H_2C_4H_4O_6$	13
H_2SO_4	58	CH_3COOH	1,3
$H_2C_2O_4$	31	H_2CO_3	0,17
		H_2S	0,07
		HCN	0,007

Alused

KOH	89	NH ₄ OH	1,3
NaOH	84		

Soolad

Tüüp Me ⁺ A ⁻ , näiteks KCl, NaNO ₃	86
Tüüp Me ₂ ⁺ A ₂ ⁻ või Me ²⁺ A ₂ ⁻ , näiteks K ₂ SO ₄ , CaCl ₂	73
Tüüp Me ₃ ⁺ A ₃ ⁻ või Me ³⁺ A ₃ ⁻ , näiteks AlCl ₃ , Na ₃ PO ₄	65
Tüüp Me ²⁺ A ²⁻ , näiteks CuSO ₄	40

Märkus: 1. Tugevate elektrolüütide puhul kujutavad tabelis esitatud arvud «näilikke dissotsiatsioonistmeid», mis on määratud lahuste elektrijuhtivuse põhjal.

2. Mitmealuseliste hapete puhul vastavad esitatud arvud dissotsiatsiooni esimesele järgule.

3. Nõrkade elektrolüütide dissotsiatsioonikonstandid ja pK väärtused

Elektrolüüt	Dissotsiatsioonikonstant	Dissotsiatsiooni- konstandi arvuline väärtus (25 °C)	pK = = -log K
1	2	3	4
Ammooniumhüdri- oksiid NH ₄ OH	$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$	1,79 · 10 ⁻⁵	4,75
Fosforhape H ₃ PO ₄ 1. järk	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$	7,51 · 10 ⁻³	2,12
2. järk	$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$	6,23 · 10 ⁻⁸	7,21
3. järk	$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$	2,2 · 10 ⁻¹³	12,67

1	2	3	4
Lämmastikushape HNO ₂	$K = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]}$	4,0 · 10 ⁻⁴	3,40
Oblikhape H ₂ C ₂ O ₄ 1. järk	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$	5,9 · 10 ⁻²	1,23
2. järk	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$	6,4 · 10 ⁻⁵	4,19
Sipelghape HCOOH	$K = \frac{[H^+] \cdot [HCOO^-]}{[HCOOH]}$	1,77 · 10 ⁻⁴	3,75
Süsihape H ₂ CO ₃ 1. järk	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$	4,31 · 10 ⁻⁷	6,37
2. järk	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$	5,61 · 10 ⁻¹¹	10,25
Vesi H ₂ O	$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$	1,8 · 10 ⁻¹⁶	15,74
Vesiniksulfiidhape H ₂ S 1. järk	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]}$	5,7 · 10 ⁻⁸	7,24
2. järk	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]}$	1,2 · 10 ⁻¹⁵	14,92
Vesiniktsüaniid- hape HCN	$K = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]}$	7,2 · 10 ⁻¹⁰	9,14
Äädikhape CH ₃ COOH	$K = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	1,86 · 10 ⁻⁵	4,73

4. Raskesti lahustuvate elektrolüütide lahustuvused ja lahustuvuskorrutised toatemperatuuril

Elektrolüüt	Lahustuvus		Lahustuvus- korrutis (L)
	g/l	mool/l	
1	2	3	4
KHC ₄ H ₄ O ₆	3,2	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Mg(OH) ₂ NH ₄ MgPO ₄	$6,4 \cdot 10^{-3}$ $8,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$ $6,3 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-12}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$
BaCO ₃ BaC ₂ O ₄ BaCrO ₄ BaSO ₄	$1,76 \cdot 10^{-2}$ $9,0 \cdot 10^{-3}$ $3,9 \cdot 10^{-3}$ $2,5 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$ $4,0 \cdot 10^{-4}$ $1,55 \cdot 10^{-5}$ $1,05 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-9}$ $1,6 \cdot 10^{-7}$ $2,4 \cdot 10^{-10}$ $1,1 \cdot 10^{-10}$
SrSO ₄ SrC ₂ O ₄ SrCO ₃	$9,7 \cdot 10^{-2}$ $4,2 \cdot 10^{-2}$ $5,9 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$ $2,37 \cdot 10^{-4}$ $4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$ $5,6 \cdot 10^{-8}$ $1,6 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄ CaCO ₃ CaC ₂ O ₄	2,0 $6,9 \cdot 10^{-3}$ $6,5 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$ $6,9 \cdot 10^{-5}$ $5,07 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$ $4,8 \cdot 10^{-9}$ $2,57 \cdot 10^{-9}$
Fe(OH) ₂ Fe(OH) ₃ FeS	$4,4 \cdot 10^{-4}$ $2,0 \cdot 10^{-8}$ $5,4 \cdot 10^{-8}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$ $1,9 \cdot 10^{-10}$ $6,1 \cdot 10^{-10}$	$4,8 \cdot 10^{-16}$ $3,8 \cdot 10^{-38}$ $3,7 \cdot 10^{-19}$
Mn(OH) ₂ MnS	$1,9 \cdot 10^{-3}$ $3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$ $3,7 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-14}$ $1,4 \cdot 10^{-15}$
Zn(OH) ₂ ZnS	$1,4 \cdot 10^{-4}$ $3,4 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$ $3,5 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-17}$ $1,2 \cdot 10^{-23}$
AgCl AgBr AgI Ag ₂ CrO ₄ Ag ₂ S	$1,8 \cdot 10^{-3}$ $1,7 \cdot 10^{-4}$ $2,8 \cdot 10^{-6}$ $4,3 \cdot 10^{-2}$ $8,7 \cdot 10^{-15}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$ $8,8 \cdot 10^{-7}$ $1,2 \cdot 10^{-8}$ $1,3 \cdot 10^{-4}$ $3,5 \cdot 10^{-17}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$ $7,7 \cdot 10^{-13}$ $1,5 \cdot 10^{-16}$ $9,0 \cdot 10^{-12}$ $1,6 \cdot 10^{-49}$
PbCl ₂ PbI ₂ PbSO ₄ PbS	11,0 $6,0 \cdot 10^{-1}$ $4,5 \cdot 10^{-2}$ $7,9 \cdot 10^{-13}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$ $1,3 \cdot 10^{-3}$ $1,5 \cdot 10^{-4}$ $3,3 \cdot 10^{-15}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$ $8,7 \cdot 10^{-9}$ $2,2 \cdot 10^{-8}$ $1,1 \cdot 10^{-29}$

1	2	3	4
CuS	$8,8 \cdot 10^{-21}$	$9,2 \cdot 10^{-23}$	$8,5 \cdot 10^{-45}$
HgS	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$6,3 \cdot 10^{-27}$	$4,0 \cdot 10^{-53}$

5. Kompleksioonide ebapüsivuskonstandid
(temperatuuril $\sim 25^\circ\text{C}$)

Kompleksioonide dissotsiatsioon		$K_{\text{ebap.}}$
1		2
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = K$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = K$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$\frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = K$	$4,6 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$\frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = K$	$5 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$\frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} = K$	$5 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{SCN}^-$	$\frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^4}{[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]} = K$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$\frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4}{[\text{HgCl}_4^{2-}]} = K$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$\frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4^{2-}]} = K$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$\frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = K$	$3,5 \cdot 10^{-10}$

6. Tähtsamad pH indikaatorid

Indikaator	Pöördeala	Värvus		Indikaatorilahuse valmistamine
		happeli- ses kesk- konnas	aluselises keskkon- nas	
metüüloranž	3,1—4,4	roosa	oranž- kollane	0,035 g indikaatorit lahustatakse 100 ml vees
metüülpunane	4,4—6,2	punane	kollane	0,1 g indikaatorit lahustatakse 100 ml etüülalkoholis
fenoolftaleiin	8,0—10,0	värvusetu	punane	0,1 g indikaatorit lahustatakse 100 ml etüülalkoholis
tümoolftaleiin	9,3—10,5	värvusetu	sinine	0,5 g indikaatorit lahustatakse 100 ml etüülalkoholis

7. Normaalsed oksüdatsioonipotentsiaalid

(g. — gaas, v. — vedelik, t. — tahke aine)

Redutseerunud vorm	Elektronide arv (<i>n</i>)	Oksüdeerunud vorm	Potentsiaal E_0 (voltides)
1	2	3	4
K (t.)	1e	K ⁺	—2,92
Ca (t.)	2e	Ca ²⁺	—2,76
Na (t.)	1e	Na ⁺	—2,71
Mg (t.)	2e	Mg ²⁺	—2,34
Al (t.)	3e	Al ³⁺	—1,30
Mn (t.)	2e	Mn ²⁺	—1,10
Zn (t.)	2e	Zn ²⁺	—0,76
S ²⁻	2e	S (t.)	—0,51
Fe (t.)	2e	Fe ²⁺	—0,44
Pb (t.)	2e	Pb ²⁺	—0,13
Fe (t.)	3e	Fe ³⁺	—0,04
H ₂ (g.)	2e	2H ⁺	0,00
Sn ²⁺	2e	Sn ⁴⁺	+0,15
Cu ⁺	1e	Cu ²⁺	+0,17
SO ₃ ²⁻ + H ₂ O	2e	SO ₄ ²⁻ + 2H ⁺	+0,22

1	2	3	4
Cu (t.)	2e	Cu ²⁺	+0,34
Cu (t.)	1e	Cu ⁺	+0,52
MnO ₂ (t.) + 4OH ⁻	3e	MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O	+0,54
2I ⁻	2e	I ₂ (t.)	+0,54
AsO ₃ ³⁻ + H ₂ O	2e	AsO ₄ ³⁻ + 2H ⁺	+0,57
MnO ₄ ²⁻	1e	MnO ₄ ⁻	+0,66
H ₂ O ₂	2e	O ₂ (g.) + 2H ⁺	+0,68
Fe ²⁺	1e	Fe ³⁺	+0,77
NO ₂ (g.) + H ₂ O	1e	NO ₃ ⁻ + 2H ⁺	+0,77
Ag (t.)	1e	Ag ⁺	+0,80
Hg (v.)	2e	Hg ²⁺	+0,86
NH ₄ ⁺ + 3H ₂ O	8e	NO ₃ ⁻ + 10H ⁺	+0,87
NO(g.) + 2H ₂ O	3e	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺	+0,95
NO(g.) + H ₂ O	1e	HNO ₂ + H ⁺	+0,98
2Br ⁻	2e	Br ₂ (v.)	+1,07
2H ₂ O	4e	O ₂ (g.) + 4H ⁺	+1,23
Mn ²⁺ + 2H ₂ O	2e	MnO ₂ (t.) + 4H ⁺	+1,24
2Cl ⁻	2e	Cl ₂ (g.)	+1,36
2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	6e	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺	+1,36
Cl ⁻ + 3H ₂ O	6e	ClO ₃ ⁻ + 6H ⁺	+1,44
Pb ²⁺ + 2H ₂ O	2e	PbO ₂ (t.) + 4H ⁺	+1,46
Mn ²⁺ + 4H ₂ O	5e	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺	+1,51
2H ₂ O	2e	H ₂ O ₂ + 2H ⁺	+1,80

8. Keemiliste elementide aatommassid süsinikühikutes

Järje- number	Sümbol	Aatommass	Järje- number	Sümbol	Aatommass
1	2	3	4	5	6
1	H	1,00797	11	Na	22,9898
2	He	4,0026	12	Mg	24,312
3	Li	6,939	13	Al	26,9815
4	Be	9,0122	14	Si	28,086
5	B	10,811	15	P	30,9738
6	C	12,01115	16	S	32,064
7	N	14,0067	17	Cl	35,453
8	O	15,9994	18	Ar	39,942
9	F	18,9984	19	K	39,102
10	Ne	20,183	20	Ca	40,08

1	2	3	4	5	6
21	Sc	44,956	63	Eu	151,96
22	Ti	47,90	64	Gd	157,25
23	V	50,942	65	Tb	158,924
24	Cr	51,996	66	Dy	162,50
25	Mn	54,9380	67	Ho	164,930
26	Fe	55,847	68	Er	167,26
27	Co	58,9332	69	Tu	168,934
28	Ni	58,71	70	Yb	173,04
29	Cu	63,54	71	Lu	174,97
30	Zn	65,37	72	Hf	178,49
31	Ga	69,72	73	Ta	180,948
32	Ge	72,59	74	W	183,85
33	As	74,9216	75	Re	186,2
34	Se	78,96	76	Os	190,2
35	Br	79,909	77	Ir	192,2
36	Kr	83,80	78	Pt	195,09
37	Rb	85,47	79	Au	196,967
38	Sr	87,62	80	Hg	200,59
39	Y	88,905	81	Tl	204,37
40	Zr	91,22	82	Pb	207,19
41	Nb	92,906	83	Bi	208,980
42	Mo	95,94	84	Po	[209]
43	Tc	[97]	85	At	[210]
44	Ru	101,07	86	Rn	[222]
45	Rh	102,905	87	Fr	[223]
46	Pd	106,4	88	Ra	[226]
47	Ag	107,870	89	Ac	[227]
48	Cd	112,40	90	Th	232, 038
49	In	114,82	91	Pa	[231]
50	Sn	118,69	92	U	238, 03
51	Sb	121,75	93	Np	[237]
52	Te	127,60	94	Pu	[244]
53	I	126,9044	95	Am	[243]
54	Xe	131,30	96	Cm	[247]
55	Cs	132,905	97	Bk	[247]
56	Ba	137,34	98	Cf	[251]
57	La	138,91	99	Es	[254]
58	Ce	140,12	100	Fm	[257]
59	Pr	140,907	101	Md	[256]
60	Nd	144,24	102	No	[255]
61	Pm	[145]	103	Lw	[257]
62	Sm	150,35	104	Ku	[260]

SISUKORD

Eessõna	3
1. Sissejuhatus	5
2. Kvalitatiivse analüüsi põhiprintsiibid	7
2.1. Kvalitatiivse analüüsi meetodid	7
2.2. Analüütilised reaktsioonid ja nende teostamise viisid	11
2.3. Kvalitatiivsete reaktsioonide tundlikkus ja spetsiifilisus	12
2.4. Ositianalüüs ja süstemaatiline analüüs	13
2.5. Katioonide analüütiline klassifikatsioon ja rühmareak- tiivid	13
3. Kvalitatiivse poolmikroanalüüsi vahendid ja tehnika	17
3.1. Vahendid ja tehnika	17
3.2. Töötamise kord kvalitatiivse analüüsi laboratooriumis	24
4. Katioonide I ja II analüütiline rühm	26
Teoreetilised küsimused	26
4.1. Massitoimeseadus ja selle rakendamine homogeensete süs- teemide puhul	26
Massitoimeseadus	26
Dissotsiatsiooniaste	28
Dissotsiatsioonikonstant	29
Ioonide tasakaalu nihkumine	31
Aktiivsustegur ja lahuse ioontugevus	32
Vee dissotsiatsioon ja vesinikueksponent (<i>pH</i>)	35
Puhverlahused	38
4.2. Massitoimeseaduse rakendamine heterogeensete süsteemide puhul	40
Lahustuvuskorruptis	40
Sademete moodustumise tingimused	43
Sademete lahustumise tingimused	44
Küsimusi ja ülesandeid	46
Reaktsioonid ja analüüsi käik	47
4.3. I rühma üldisloomustus	47
4.4. I rühma katioonide tõestamise reaktsioonid	48
K ⁺ reaktsioone	48
Na ⁺ reaktsioone	50

NH ₄ ⁺ reaktsioone	52
Mg ²⁺ reaktsioone	54
4.5. I rühma kationide segu analüüs	56
4.6. II rühma üldiseloostus	60
4.7. Rühmareaktiivi toime	61
4.8. II rühma kationide tõestamise reaktsioonid	62
Ba ²⁺ reaktsioone	62
Sr ²⁺ reaktsioone	64
Ca ²⁺ reaktsioone	65
4.9. II ja I rühma kationide segu analüüs	66
5. Kationide III analüütiline rühm	72
Teoreetilised küsimused	72
5.1. Soolade hüdroolüüs	72
5.2. Amfoteersed hüdroksiidid ja nende sadestamine	74
5.3. Redoksreaktsioonid	76
5.4. Kolloidlahused	79
5.5. Kompleksühendid	82
Küsimusi ja ülesandeid	85
Reaktsioonid ja analüüsi käik	85
5.6. III rühma üldiseloostus ja jaotus alarühmadeks	85
5.7. Rühmareaktiivi toime	88
5.8. III rühma kationide tõestamise reaktsioonid	89
Al ³⁺ reaktsioone	89
Fe ³⁺ reaktsioone	92
Fe ²⁺ reaktsioone	93
Mn ²⁺ reaktsioone	94
Zn ²⁺ reaktsioone	95
5.9. III—I rühma kationide segu analüüs	97
6. Kationide IV ja V analüütiline rühm	105
6.1. IV ja V rühma üldiseloostus	105
6.2. Rühmareaktiivide toime	107
6.3. IV ja V rühma kationide tõestamise reaktsioonid	112
Ag ⁺ reaktsioone	112
Pb ²⁺ reaktsioone	113
Hg ₂ ²⁺ reaktsioone	115
Hg ²⁺ reaktsioone	116
Cu ²⁺ reaktsioone	117
Arseeni ionide reaktsioone	118
6.4. V—I rühma kationide segu analüüs	120
7. Anioonid	125
7.1. Anioonide klassifikatsioon	125
7.2. Anioonide tõestamise reaktsioonid	126
SO ₄ ²⁻ reaktsioone	127
CO ₃ ²⁻ reaktsioone	127
SiO ₃ ²⁻ reaktsioone	129
PO ₄ ³⁻ reaktsioone	130
Cl ⁻ reaktsioone	132
Br ⁻ reaktsioone	132
I ⁻ reaktsioone	134

Analüüsi kõik Cl^- , Br^- ja I^- koosesinemisel	135
NO_3^- reaktsioone	136
NO_2^- reaktsioone	138
7.3. Anioonide segu analüüs	139
Eelkatsed	140
Üksikute anioonide tõestamine	140
8. Aine analüüsi üldkäik (tahke aine analüüs)	142
8.1. Aine ettevalmistamine analüüsiks	142
Eelkatsed	142
Tahke aine lahustamine	144
8.2. Katioonide tõestamine	145
8.3. Katioonide tõestamine fosfaatioonide manuluse korral	146
8.4. Anioonide tõestamine. Soodaleotis	147
9. Küsimuste ja ülesannete vastused	150
Lisad	152
1. Poolmikroanalüüsil kasutatavad reaktiivid	152
2. Hapete, aluste ja soolade dissotsiatsiooniastmed	157
3. Nõrkade elektrolüütide dissotsiatsioonikonstandid ja pK väärtused	158
4. Raskesti lahustuvate elektrolüütide lahustuvused ja lahustuvuskorrutised toatemperatuuril	160
5. Kompleksioonide ebapüsivuskonstandid	161
6. Tähtsamad pH indikaatorid	162
7. Normaalsed oksüdatsioonipotentsiaalid	162
8. Keemiliste elementide aatommassid süsinikuühikutes	163

Владимир Тали. ПРАКТИКУМ ПО КАЧЕСТВЕННОМУ ПОЛУМИКРОАНАЛИЗУ. Пятое, переработанное издание. На эстонском языке. Художественное оформление Э. Тали. Издательство «Валгус». Таллин, Пярнуское шоссе, 10.

Toimetajad T. Tomson ja R. Toming. Kunstiline toimetaja R. Tungla. Tehniline toimetaja E. Ainla. Korrektorid M. Pall ja H. Kull. Laduda antud 18. XII 1968. Trükkida antud 2. VII 1969. Kohila Paberivabriku trükipaber nr. 2, 54×84/16. Trükipoognaid 10,5+1 lisa. Tingtrükipoognaid 8,03. Arvestuspoognaid 9,2. Trükiarv 2000. Tellimuse nr. 7495. Hans Heidemanni nim. Trükkoda. Tartu, Ülikooli 17/19. II

Hind 41 kop.

~~A~~

30029

5126620

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00512662 0