

lahusega. Põhilahus valmistatakse põhiline lahustamise teel. Põhialaineteks NaOH lahuse normaalsuse määramisel võivad olla mitmesugused happed, nagu $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$, bensoehape, kaaliumvesinikfalaat. Põhialaineteks mahtanalüüsis nimetatuse aineid, mille täpse kaalutise lahustamisel ja lahuse rumala viimisel kindla suuruseni saadakse täpselt kaalutise suuruse ja lahuse rumala järgi arvutatava kontsentratsiooniga lahuse (põhilahus).

Sellest määratlusest selgub, et põhialainetena saab kasutada ainult selliseid aineid, mille koostis vastab täpselt valemile ega muutu säilitamisel.

Põhilahuse abil kindlaksmääratud lahuse normaalsustme teame alati väiksema täpsusega kui täpselt kaalutisest arvatud põhilahuse normaalsust. Seda seepärast, et lahuse valmistamisel tehtavatele vigadele (kaalumisvead jne.) lisanduvad tiitrimisvead, mis reeglina on tunduvalt suuremad.

Eespool on märgitud, et NaOH sisaldab sageli määrdavates hulkades Na_2CO_3 . Samuti sisaldab destilleeritud vesi tavaliselt küllalt palju lahustunud süsinikdioksiidi, mis NaOH lahuse valmistamisel samuti moodustab Na_2CO_3 . Viimane käitub nõrga kahehappelise alusena. Reageerimisel tugevate hapetega läheb ta esmalt üle $NaHCO_3$ -ks (ekv.-momentil $pH = 8,3$) ja edasi süsihappeks (ekv.-momentil $pH = 3,8$). Tugevate hapete tiitrimisel NaOH lahusega on pH hüppe intervall ekvivalentsumomendi läheduses $1:1$ ($0,1 N$ lahuste puhul vahemikus $4-10$). Sellisel juhul võime tiitrimise lõpetada pH väärtusel $3,5-4,0$ ilma suuremat viga tegemata. Tiitrimisel sellise pH väärtuseni NaOH lahuses leidunud Na_2CO_3 reageerib täielikult happega nii nagu kahehappeline alus ja neutraliseeritud happet hulk grammekvivalentides vastab tiitrimiseks kulutatud lahuses leidunud NaOH ja Na_2CO_3 summaarsele hulgale samades ühikutes.

Kui tiitrimise NaOH lahusega nõrka hapet, siis on ekvivalentsumomendi läheduses toimuva pH hüppe intervall suhteliselt kitsas ja langeb pH vahemikule $7-10$ või $8-10$, olenevalt happet tugevusest. Seega ka tiitrimine tuleb lõpetada

da pH väärtustel, mis on selles vahemikus. Nagu ülal näidatud, reageerib Na_2SO_3 sellisel juhul happega ainult $NaHCO_3$ tekkeni, s.t. ühehappelise alusena. Seega nõrga happet tiitrimisel Na_2SO_3 sisaldava NaOH lahusega tiitrimise lõpupoole (kui pH ületab väärtuse $4,0$) muutub toimivate reaktsioonide stöhiomeetria ning tulemus on järelkult ebatäpne. Tuleb veel märkida, et NaOH lahuse normaalsuse määramiseks kasutatavad ülalnimetatud orgaanilised happed kuuluvad kõik nõrkade hapete hulka.

Ülaltoodu põhjal on selge, et analüüsi täpsete tulemuste saamiseks ei tohi valmistatud NaOH töölahus oluliselt sisaldada Na_2CO_3 .

Seetõttu ei valmistata tavaliselt NaOH töölahust tahkest NaOH-st (mis sisaldab Na_2CO_3), vaid NaOH küllastatud lahusest ($C_{NaOH} = 50\%$; $d = 1,53$), milles Na_2CO_3 ei lahustu ning sadeneb välja.

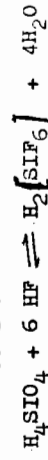
Vees lahustunud süsinikdioksiidist vabanemiseks tuleb NaOH töölahuse valmistamiseks kasutatavat vett eelnevalt ca 15 min. vältel keeta ja siis kiiresti jahutada. Et vältida õhu CO_2 neeldumist valmistatud NaOH lahuses, tuleb lahuseid hoida ainult suletud kolbides.

Märkus: Täiendavalt läbi töötada A.И. Крешков "ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ", т. 2, стр. 2, § 3-8.

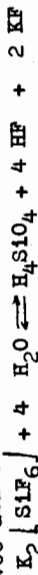
Ráni määramine silikaatses aines

Ráni fluormeetrilise määramise meetodi töötasid 1930. a. välja N.A. Tananjev ja A.K. Babko. See meetod leiab täiustatud kujul ulatuslikku kasutamist ka käesoleval ajal. Rahuldava täpsuse juures võimaldab see ráni määramisel tunduvalt aja kokkuboitu, võrreldes klassikalise kaalanalüütilise ráni määramise meetodiga.

Meetodi olemus seisneb selles, et ränihape, reageerides fluorvesinikhappetega, moodustab heksafluororänihappe:



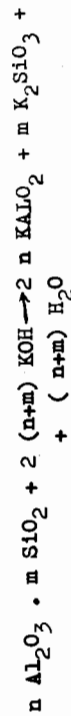
Heksafluororänihape sadestakse vähelahustuva kaaliumsoola kujul, eraldatakse filtreerimisel ja hüdrolyüsitaakse kuuma vee abil:



Eraldunud HF tiitritakse NaOH lahusega ja HF hulga kaudu arvutatakse Si kogus. Nagu reaktsiooni võrrandist nähtub, on rüni ekvivalentikaal sellel määramismeetodil 1/4 aatomkaalust.

Töö metoodika

A) Proovi lahustamine. Lähtudes ligikaudsest SiO_2 sisalduse hinnangust, võetakse analüütilistel kaaludel selline analüüsitava aine kaalutis, milles SiO_2 hulk oleks mitte alla 1,0 mg-ekv. ja sulandatakse see nikkeltiiglis umbes 8- kuni 10-kordse KOH kaalulise kogusega. Selleks puistatakse nikkeltiiglisse vajalik hulk tahket KOH, asetatakse tiigel portselankolmurgale ja kuumutatakse gaasipõleti abil seni, kuni sulanud KOH massist lõpeb veeauru mulikeste eraldumine. Siis jahutatakse tiigel ligikaudu toatemperatuurini ja puistatakse analüüsitava aine kaalutis ettevaatlikult (ilma tolmu tekitamata) hangunud KOH pinnale. Tühi kaaluklaas koos selle seintele jäänud ainekübemete kaalutakse veel kord analüütilistel kaaludel üle. Seejärel kuumutatakse tiiglit massi sulamiseni ja jätkatakse kuumutamist aine täielikuks lagundamiseks 15-20 minuti jooksul. Kui sulandamise käigus mass uuesti tahub, katkestatakse kuumutamine, lisatakse veel KOH ja jätkatakse kuumutamist. Et kiirenda kaalutise segunemist sula KOH-ga, tuleb tiiglit sulandamise algul korduvalt kallutada ühelt küljelt teisele, tõstes ettevaatlikult kord üht, kord teist portselankolmurgast traatharu. Sulandamise käigus toimuvad asendusreaktsioonid, mille tulemusena tekivad lahustuvad soolad:



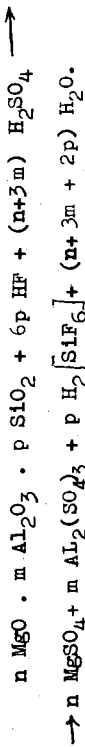
Pärast seda kui sula on muutunud täiesti ühtlaseks, lastakse sellel jahtuda toatemperatuurini. Siis valatakse mööda plastmasspulkka tiiglisse mõni cm³ dest. vett ja pulga abil segades oodatakse, kuni teatud osa massist on lahustunud. Tekkinud lahus koos hüdroksiidide suspensiooniga kallatakse tiiglist mööda pulka plastmassnõusse. Tiiglisle aga valatakse väike veeportsjon ja protsessi korratakse, kuni kogu sulatis on lahustunud. Siis loputatakse tühi tiigel korralikult dest. veega üle ja panakse ära.

B) Määramise käik. Plastmassnõus asuvalle labusele lisatakse 30 cm³ segu, mis koosneb 2 mahuosast konts. HCl-st, 1 mahuosast konts. HNO₃-st ja ühest mahuosast KCl kül- lastatud vesilahusest. Segatakse plastmasspulgaga hüdroksiidide lahustumiseni ja seejärel lisatakse aeglaselt ja segades 20 cm³ 5%-list NaF lahust. Sademel lastakse 20-30 min. vananeda, siis eraldatakse sade filtrimisel läbi tihe- da filterpaberi, mis on asetatud plastmassletrile. Sadet pestakse küllastatud KCl lahusega, kuni lehtrist tilkuva pesulahuse pH tõuseb KCl lahuse pH väärtuseni. Pestud sade asetatakse koos filtriga 250 cm³-sesse koonilisse kolbi, milles on 100 cm³ keemiseni kuumutatud dest. vett ja kolvi sisu lokutatakse energiliselt filtri lagunemiseni. Seejärel lisatakse 3-4 tilka fenoolftaleiini 0,1%-list lahust etanoolis ja eraldunud HF tiitritakse 0,1 N NaOH lahusega püsiva roosa värvuseni. Tiitrimiseks kulu- nud hulga ja normaalsuse kaudu arvutatakse SiO_2 sisaldus analüüsitava proovis.

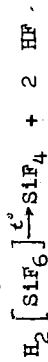
Silikaatide lagundamine fluorvesinikhappe ja perkloorhappe segu abil

Silikaatide lagundamiseks ja analüüsitava aine lahusesse viimiseks kasutatakse väga sageli analüüsiks võetud proovi kuumutamist fluorvesinikhappe ja väavelhappe või siis fluorvesinikhappe ja perkloorhappe seguga. Sellise töötlemise tulemusena rüni eraldub lenduvate ühendite

$H_2 [SiF_6]$ ja SiF_4 saadus:



Tekiv heksafluororänihappe moodustab segus oleva vee-
ga aseptroopse segu ja aurutatakse ära. SiF_4 , mis kuju-
tab enesest äärmiselt hügrokoopset gaasi, tekib ainult
vee puudumisel reaktsioonikeskkonnas või siis $H_2 [SiF_6]$ ter-
milisel lagundamisel:



Juhul, kui analüüsitava aine sisaldab tunduvas hul-
kades leelismuldmetalle, ei ole vävelhappe kasutamine
soovitav, kuna tekivad raskesti lahustuva sulfaadid. Sel-
listel juhtudel kasutatakse vävelhappe asemel perkloor-
hapet $HClO_4$.

Perkloorhappe kasutamisel tuleb meeles pidades, et see
aine on kõrgemal temperatuuril tugev oksüdeerija. Kui ana-
lüüsitava aine sisaldab tunduvas kogustes redutseerijaid
või orgaanilisi lisandeid, võib nende oksüdeerimine per-
kloorhappe mõjul toimida väga tormiliselt ja viia plahva-
tusenit. Samuti tuleb vältida perkloorhappe tilgutamist lau-
dale ja tõmbekapi puitosadele, kuna puidusse imbunud
perkloorhappe võib esile kutsuda teatud aja möödudes puidu
isesüttimise. Siilikaatide lagundamist HF ja tugeva mine-
raalhappe segu toimel kasutatakse eriti nendel juhtudel,
kui analüüsitava proovis on vaja määrata leelismetalle,
sest siis ei ole võimalik kasutada sulandamist leelisme-
tallide hüdroksiidide või karbonaatide abil. Selle meetodi
kasutamisel langeb ära ka väga tömahukas ja aeganõudev
ränihappe emaldamine, mis on vajalik pärast silikaadi
sulandamist.

Räni määramine ei ole pärast töötlemist HF ja mi-
neraalhappe seguga loomulikult võimalik, see teostatakse
vajaduse korral eri kaalutisest.

Lagundamismeetodi puuduseks on asjaolu, et pärast

proovi lahustamist tuleb fluor täielikult eemaldada, kuna
fluoriidioonid, moodustades paljude katioonidega raskes-
ti lahustuvaid fluoriide ja püsivaid kompleksühendeid, ta-
kistavad hiljem analüüsi läbiviimist. Fluori emaldamine
pärast silikaatse aine lagunemist saavutatakse H_2SO_4 või
 $HClO_4$ lissamise ja järgneva äraaurutamise, mida tuleb
korrata 2-3 korda.

Töö käik. Teflontiiqlisse kaalutakse analüütilistel
kaaludel 1-3 g analüüsitava ainet (vastavalt määratavate
komponentide arvule ja sisaldusele). Tiigel koos prooviga
asetatakse ettevaatlikult puhta 300 cm^3 -lise keeduklaasi
põhja ja lisatakse siis pipetist tilkhaaval perkloorhappe
lahust, kuni karbonaatide lagunemine ja CO_2 eraldumine lõ-
peb. Seejärel võetakse tiigel keeduklaasist välja ning
keeduklaasi sisemus loputatakse üle mõne cm^3 dest. vee-
ga, mis kallatakse seejärel tiiglisse. Nüüd asetatakse tiig-
gel asbestriididega kaetud elektripliidile ja tiigli sisu
aurutatakse kuivaks, vältides segu keemaminekut ja sel-
lega kaasevat pritsimist. Kui aurutamine on lõppenud,
lastakse tiigil jahtuda ja lisatakse sünnu 5 cm^3 50-60%-
list $HClO_4$ lahust ja 5 cm^3 40%-list HF lahust. Seejärel
asetatakse tiigel uuesti elektripliidile ja kuumuta-
takse tihedate valgete aurude ilmumiseni, vältides jälle
segu keemist. Seejuures tuleb tiigli sisu aeg-ajalt tef-
lonpulga abil segada. Kui proov on selleks momendiks täie-
likult lagunenu, siis jätkatakse tiigli kuumutamist seni,
kuni tiiglisse tekib pudrutaoline kristalne mass. Kui aga
esimeste valgete aurude ilmumise momendil on näha,
et aine ei ole veel täielikult lagunenu, x tuleb tiig-

x Aine täieliku lagunemise tunnuseks on lagundatava
aine osakeste kadumine segust. See tehakse kindlaks massi
segamisega. Segamisel ei tohi spaatli või pulga all tun-
da olla kõvu terakesi. Lahuses või soolade massis ei
tohi ka esineda heterogeenseid, lagundatava aine algvär-
vusega osakesi.

lil lasta jahtuda ja uuesti lisada 5 cm³ HF lahust. Pärast tiigli sisu esimest kokkuaurutamist pudruaolise maasini lastakse tiiglil jahtuda ja lisatakse uuesti 5 cm³ HClO₄ lahust ning korratatakse aurutamist fluoriidioonide täielikuks eemaldamiseks.

Kui fluoriidioonid on eemaldatud, siis lastakse tiig- lil jahtuda, lisatakse seejärel tiiglisse 10-15 cm³ dest. vett (umbes tiigli poole kõrguseni) ja lahustatakse jääk üles. Vajaduse korral soojendatakse. Suurema lähtekaalutise puhul on soolade lahustamine tiiglis raskest. Sellisel juhul kantakse tiiglis olev mass võimalikult väikeste dest. vee portsjonite abil kobe üle 300 cm³ kuumuskindlasse keedu- klaasi ja lahustatakse selles. Saadud lahust kantakse 300 cm³ lisse keeduklaasi. Tiigel loputatakse hoolikalt üle destil- leeritud veega. Loputusvesi valatakse samuti keeduklaasi.

Fe(III), Al, Ti(IV) ja Mn(IV) sadestamine hüdroksiididena ja nende eraldamine

Ca, Mg, Fe ja Al määramiseks silikaatseteks kivimites ja maakides on vaja eraldada Fe, Al, Ti (ja Mn) kaltsiumist ja magneesiumist, kuna need takistavad Ca ja Mg määramist. Selleks on kõige lihtsam kasutada Fe(OH)₃, Al(OH)₃ ja TiO(OH)₂ sadestamist lahjendatud ammoniaagilahuse abil ja sademe eraldamist filtrimise teel, mis aitab vabaneda ka kromaatioonide segavast mõjust Fe(III) ja Al komplek- sonomeetrilisel määramisel. Kromaatioonid jäävad lahuses- se koos Ca, Mg ja leelismetallidega.

Vaatamata ülalkirjeldatud eraldamisviisi lihtsusele ei ole see vaba mitmetest olulistest puudustest.

Esiteks on tekkiv hüdroksiidide sade tüüpilise amorf- se sademena mahukas ja väga suure pinnaga ning seetõttu suure adsorptsioonivõimega. Ulatuslikult toimuv adsorptsioon põhjustab teatud osa Ca²⁺ ja Mg²⁺ kaasaaharamise sademe poolt, kuigi Ca(OH)₂ ja Mg(OH)₂ tekiavad alles tugevalt

leeliselises keskkonnas. See muudab eraldamise ebatäieli- kuks. Küllalt täieliku eraldamise saavutamiseks tuleb filt- ritud ja pestud hüdroksiidide sade happe abil uuesti la- hustada ning hüdroksiidide sadestamist ja eraldamist kor- rata.

Et saada tihedamat ja väiksemapinnalist sadet, sades- tatakse hüdroksiidid kuumadest kontsentreeritud lahustest ja suhteliselt kiiresti. Kobe kui sade on koaguleerunud^x, alus- tatakse sademe weraldamist filtrimise teel. Kuna loodusli- kes silikaatsetes ainetes esineb sageli märgatavates hulka- des ka mangaani, mis segab Ca ja Mg kompleksomeetrilist määramist, siis on otstarbekas eraldada ka Mn koos ülalloe- letud elementide hüdroksiididega. Mn(OH)₂ sadeneb aga al- les pH vahemikus 8-10. Mn sadestamiseks koos teiste hüd- roksiididega on vaja enne filtrimist Mn(II) oksüdeerida Mn(IV)ni. Selleks lisatakse enne filtrimise algust sade- mega lahusele (pH = 6-8) kloorvett ja segatakse hoolikalt. Tekib väga vähe lahustuv MnO(OH)₂, mis haaratakse täieli- kult kaasa teiste hüdroksiidide sademega. Kloori ülehulga kõrvaldamiseks tuleb filtraati keeta ca 15 min. vältel.

Meetodi teiseks puuduseks on asjaolu, et hüdroksiidide sade oma sültja konsistentsi tõttu ummistab kergesti fil- terpaberi poore ja filtrimine on sageli väga aeganõudev toiming ning sademe pesemine samuti raskendatud. Filtri poo- ride ummistumist vähendab paberimassi lisamine sademele.

^x Hüdroksiidide sademe täieliku koaguleerimise tunnuseks on see, et sade omandab selgelt räitsakalise välimuse ning räitsakate peal olev lahust muutub täiesti läbipaistvaks. La- huse hägusus näitab ebatäieliku hüdroksiidide koagulatsiooni ja sellise lahuse filtrimisel täielikku Al, Fe ja Ti eral- damist ei saavutata. Koagulatsioon kiirendavad soojendamine ja segamine. Sageli on mittekoaguleeruva sademe tekke põh- juseks lisatud sadestusreaktiiv ebapiisav hulk või siis lii- ga suur ülehulk. Sademete koagulatsioon ja filtrimist kii- reandab paberimassi lisamine suspensioonile. Paberimass val- mistatakse tuhavaba filterpaberi tükkide peenestamisel vä- hese dest. vee koguses.