

VILNIAUS UNIVERSITETAS

VILMA OLŠAUSKAITĖ

ANALIZĖS CHEMINIAIS METODAIS LABORATORINIAI DARBAI

1 dalis

Kokybinė analizė

Mokomoji priemonė



Vilnius, 2015

TURINYS

PRATARMĖ	4
SAUGAUS DARBO CHEMIJOS LABORATORIJOJE TAISYKLĖS	5
REIKALAVIMAI LABORATORINIO DARBO APRAŠUI	9
ANALIZINĖS CHEMIJOS OBJEKTAS	11
KOKYBINĖ CHEMINĖ ANALIZĖ	14
Indai ir priemonės.....	14
Analizinių reakcijų ir operacijų atlikimas.....	20
Analizės reagentų klasifikavimas.....	29
Sisteminė ir nesisteminė analizė.....	30
Katijonų ir anijonų analizinis grupavimas.....	33
1. <i>Laboratorinis darbas</i> . I ir II grupės katijonų analizė.....	42
2. <i>Laboratorinis darbas</i> . III ir IV grupės katijonų analizė.....	50
3. <i>Laboratorinis darbas</i> . V ir VI grupės katijonų analizė.....	58
4. <i>Laboratorinis darbas</i> . Anijonų analizė.....	65
5. <i>Laboratorinis darbas</i> . Nežinomos sudėties druskos analizė.....	71
NAUDOTA LITERATŪRA	74

Apsvarstė ir rekomendavo publikuoti Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto taryba
(2015 m. balandžio 10 d. protokolo Nr. 6)

Recenzavo:

Prof. Vida Vičkačkaitė

(Vilniaus universitetas Chemijos fakultetas)

Prof. Audrius Padarauskas

(Vilniaus universitetas Chemijos fakultetas)

PRATARMĖ

Būtinybė atlikti cheminę analizę iškyla sprendžiant įvairiausias problemas. Egzistuoja optimalus kiekvieno analizinio uždavinio sprendimas. Rasti šį sprendimą – pagrindinis tyrėjo tikslas. Todėl jis privalo gerai išmanyti įvairius analizės metodus ir sugebėti pasirinkti tinkamiausius konkrečiu atveju. Šių dienų mokslo pažanga suteikia vis daugiau galimybių medžiagos kokybinei ir kiekybinei cheminei sudėčiai nustatyti pritaikyti įvairaus veikimo principo atrankius, sparčius, jautrius instrumentinius analizės metodus. Suprasti modernių šiuolaikinių analizės metodų teorinius pagrindus, suvokti analizės metu tiriamajame objekte vykstančius cheminius, fizikinius procesus, neturint neorganinės, organinės, fizikinės chemijos žinių, sudėtinga. Tačiau klasikinių analizės metodų, kurie dar ir šiandien nepraranda vertės ir, palyginti su instrumentiniais, turi tam tikrų pranašumų, praktiniai naudojimo įgūdžiai įgyjami nesunkiai. Istoriskai susiklostė, kad kokybinė ir kiekybinė medžiagos sudėtis pirmiausia buvo nustatoma cheminiais metodais, pagrįstais būdingųjų savybių junginių susidarymu cheminės sąveikos metu. Klasikiniai cheminės analizės metodai ypač tinkami neorganinės sudėties medžiagoms tirti. Būdingosiomis jonų atpažinimo reakcijomis, titrimetrijos metodu galima nustatyti pačių įvairiausių medžiagų kokybinę ir kiekybinę sudėtį. Tačiau tirti šiais metodais būna gana sudėtinga, kai analizės metu nustatomąjį komponentą reikia atskirti nuo kitų arba kai medžiagoje nustatomojo komponento yra tik pėdsakai. Prie šių analizės metodų trūkumų priskiriamas ir nedidelis metodų jautris, nors analizės tikslumas yra pakankamas. Tačiau klasikiniai metodai nereikalauja didelių finansinių išteklių (pakanka turėti reagentų, cheminių indų, tikslias svarstyklės, biurečių), yra nesudėtingi, naudotis jais gali ir specialių chemijos žinių neturintis tyrėjas.

Mokomoji priemonė skirta Vilniaus Universiteto Gamtos mokslų fakulteto geografijos, geologijos, meteorologijos ir hidrologijos I kurso bakalauro studijų pakopos studentams, studijuojantiems Chemijos kursą. Chemija, kaip mokslas, remiasi eksperimentais. Todėl norint suvokti kursą, būtini laboratoriniai darbai. Laboratoriniai darbai yra sudėtinė Chemijos kurso dalis. Jie papildo paskaitas, leidžia praktiškai patikrinti bei perprasti teorinius klasikinės cheminės analizės metodų teiginius, ugdo cheminio mąstymo, eksperimento bei jo rezultatų įvertinimo matematinės statistikos metodais įgūdžius. Studentai darbų metu susipažįsta su darbų chemijos laboratorijoje sauga, indų, įrangos paskirtimi bei naudojimu. Mokomosios priemonės paskirtis – padėti pasiruošti analizinės chemijos laboratoriniams darbams ir pagal pateiktas metodikas juos atlikti. Mokomosios priemonės 1 dalyje pateikti trumpi kokybinės analizės jonų atpažinimo reakcijomis metodo teoriniai pagrindai bei laboratorinių darbų metodiniai nurodymai.

SAUGAUS DARBO CHEMIJOS LABORATORIJOJE TAISYKLĖS

Nemažai chemijos laboratorijoje vartojamų medžiagų yra degios, nuodingos ir pavojingos. Cheminės medžiagos gali užsiliepsnoti, sugadinti aprangą, stipriai nudeginti veido, rankų odą. Nerūpestingai elgiantis su cheminėmis medžiagomis galima pakenkti ne tik sau, bet ir šalia dirbantiems. Nelaimingiems atsitikimams chemijos laboratorijoje išvengti privaloma laikytis saugaus darbo taisyklių.

1. Bendroji dalis

1.1. Laboratorinius darbus leidžiama atlikti tik tiems studentams, kurie išklausė saugaus darbo instruktažą, susipažino su gaisro gesinimo priemonėmis, pirmosios pagalbos vaistinėle ir pasirašė darbo saugos žurnale.

1.2. Visi laboratoriniai darbai atliekami individualiai.

1.3. Studentui leidžiama atlikti laboratorinius darbus tik pagal nustatytus darbų aprašymus.

1.4. Apie įvykusius nelaimingus atsitikimus studentas nedelsdamas privalo pranešti laboratoriniams darbams vadovaujančiam dėstytojui.

1.5. Visi studentai turi mokėti suteikti pirmąją pagalbą nukentėjusiajam.

2. Pavojingi, kenksmingi ir kiti rizikos veiksniai, jų poveikis sveikatai. Būtinios saugos priemonės

2.1. Pavojingi veiksniai – koncentruotų rūgščių skiedimas, ypač sieros rūgšties (H_2SO_4), natrio šarmo (NaOH) granuliu smulkinimas, cheminis ir terminis nudegimas.

2.2. Koncentruotų rūgščių, amoniako (NH_3) garai.

2.3. Elektros įrenginiai.

2.5. Studentams reikalingi specialūs drabužiai (darbo chalatas) bei individualios apsaugos priemonės (akiniai).

3. Veiksmai prieš darbo pradžią

3.1. Susipažinti su laboratorinio darbo aprašymu, naudojamų reagentų, indų, prietaisų paskirtimi bei darbo su jais tvarka.

3.2. Pašalinti nuo darbo stalo visus nereikalingus daiktus.

3.3. Apžiūrėti naudojamus laboratorinio darbo indus, prietaisus, jei sudužę ar sugadinti – prašyti laboranto pakeisti.

4. Veiksmai darbo metu

4.1. Dirbti ramiai, susikaupus, garsiai nekalbant.

4.2. Atidžiai sekti bandymo eigą, laikytis laboratorinio darbo aprašyme nurodytų reikalavimų bandymui atlikti.

4.3. Nenaudoti įskilusių, aplūžinėjusiais kraštais indų.

4.4. Visos reikalingos priemonės ir nedidelės koncentracijos reagentai yra laikomi darbo vietoje, koncentruotos rūgštys, amoniakas, kai kurie didesnių koncentracijų specialiųjų reagentų tirpalai, sausi reagentai – traukos spintoje. Koncentruotų reagentų talpų, specialiųjų reagentų tirpalų negalima neštis į darbo vietas. Reikalingi tūriai matuojami traukos spintoje esančiais matavimo cilindrais, pipetėmis.

4.5. Privalu taupiai naudoti reagentus, atsargiai elgtis su indais, prietaisais.

4.6. Indą, iš kurio buvo pilamas bandymui reikalingas reagentas, pastatyti į vietą.

4.7. Negalima užteršti reagentų. Juos matuoti reikia tik švariais indais. Jei tuo pačiu indu reikia pamatuoti kelių skysčių tūrį, po kiekvieno matavimo indą reikia gerai išplauti. Negalima sukeisti reagentų butelių kamščių. Įpylus didesnį reagento kiekį, perteklius į butelį atgal nepilamas.

4.8. Sausus reagentus imti tik švariu sausu šaukšteliu.

4.9. Pilant skysčius iš butelio, atsargiai pilti atokiau nuo savęs.

4.10. Bandymus su degiomis, nemalonaus kvapo, lakiomis medžiagomis (koncentruotos rūgštys, amoniakas) atlikti traukos spintoje.

4.11. Skiedžiant, koncentruotą rūgštį (ypač H_2SO_4) maža srovele pilti į vandenį, bet ne atvirkščiai, ir gerai maišyti.

4.13. Rūgščių tirpalus neutralizuojant šarmais arba atvirkščiai, dirbti labai atsargiai, nes vykstant egzoterminei reakcijai, tirpalas išyla ir gali net ištikšti. Indą laikyti toliau nuo savęs ir reagentą pilti pamažu nedideliais kiekiais.

4.14. Draudžiama traukti skystį į pipetę burna. Skystį traukti galima tik guminiu siurbtuku.

4.15. Maišant, pilant ir šildant skysčius, indą laikyti toliau nuo savęs (nepasilenkti virš indo), nes skysčio lašeliai gali aptaškyti veidą. Negalima žiūrėti į kaitinamo indo turinį iš viršaus.

4.16. Kietus hidroksido gabalėlius smulkinti grūstuvėje tik užsidėjus akis apsaugančius akinius. Net mažiausias kieto hidroksido gabalėlis patekęs į akį gali ją pažeisti.

4.17. Mėgintuvėliai su skysčiais šildomi tik vandens vonioje.

4.18. Tirpalai šildomi tik karščiui atsparaus stiklo induose, o garinami porceliano lėkštelėse ar tigliuose.

4.18. Nepalikti šildomų skysčių be priežiūros.

4.19. Lakias dujines, skystas medžiagas uostyti ne tiesiai iš indo, bet rankos mostu nukreipiant orą nuo indo kaklelio į save.

4.20. Sugedusių elektros šildomųjų prietaisų remontuoti neleidžiama.

4.21. Matavimo induose negalima vykdyti cheminių reakcijų, draudžiama juos šildyti bei pilti į juos karštus skysčius.

4.22. Nereikalingas medžiagas (atliekas) pilti tik į joms skirtus indus, bet ne į praustuvę.

4.23. Laboratorijoje draudžiama gerti, valgyti, rūkyti, nes cheminės medžiagos į žmogaus organizmą gali patekti per plaučius (įkvepiant), odą (liečiant), per burną (valgant ir geriant).

4.24. Visas operacijas, kurių metu gali būti pažeistos akys, atlikti su apsauginiais akiniais.

5. Pagrindinės grėsmės ir atsargumo priemonės norint išvengti susižalojimo dirbant su stiklo indais

5.1. Pavojus susižeisti kyla:

5.1.1. Darbo su stikliniais indais metu naudojant fizinę jėgą, pavyzdžiui, stipriai maunant skysčio įsiurbėją ant pipetės, pipetė gali lūžti ir sužaloti rankas.

5.1.2. Valant nuskilusio arba suskilusio paviršiaus indą.

5.1.3. Skylant stiklui dėl staigaus temperatūros pokyčio.

5.2. Pavojų mažina:

5.2.1. Prieš naudojimą patikrinti, ar indai neturi įtrūkimų, nuskilimų, kitų indo tikslumą mažinančių defektų. Pažeisti indai turi būti pakeisti.

5.2.2. Stiklinės, kolbos, kiti indai turi būti laikomi paguldyti arba pastatyti dugnu į apačią.

5.2.3. Pipetės, biuretės visada turi būti laikomos ir saugomos specialiuose stovuose.

5.2.4. Nesistengti sugauti krintančių indų.

5.2.5. Sudužus indui praustuvėje, duženas surinkti pincetu, žnyplėmis.

5.2.6. Nemauti skysčio įsiurbėjo ant pipetės jėga ir jo nestumti delnu.

5.2.7. Vengti stiklinių indų stuktelėjimo į praustuvės kraštą ar vandens čiaupą – daugelis indų sudūžta tokiu būdu.

5.2.8. Plaunant indus, mūvėti apsaugines pirštines, kad būtų išvengta kontakto su plovimo tirpalais (vanduo, detergentai, rūgštys, organiniai tirpikliai) ir cheminių medžiagų likučiais.

5.2.9. Siekiant išvengti stiklo paviršiaus įbrėžimų, indams plauti nenaudoti šepečių su nusidėvėjusiais šereliais, atviru, ypač metaliniu, kotu

5.2.10. Išplautus indus palikti džiūti ore. Indus džiovininti specialiose tam skirtose džiovinimo lentose. Lentose, norint išvengti indų pažeidimo, vengti kabančių indų tarpusavio lietimosi.

6. Veiksmai ypatingais atvejais

6.1. Susižeidus naudotis pirmosios pagalbos vaistinėle.

6.2. Termiškai nusideginus arba apsiplikius, odą plauti šaltu vandeniu, po to apiplauti 2-3 % kalio permanganato (KMnO₄) tirpalu ir patepti tepalu nuo nudegimo. Truputį nusideginus, uždedama etilo alkoholiu suvilgyta vata ir palaikoma 2-3 min.

6.3. Nusideginus koncentruotomis rūgštimis iš pradžių reikia odą sausai nuvalyti skudurėliu arba filtro popieriaus gabalėliu, ilgai plauti tekančiu šaltu vandeniu, po to – 2 % valgamosios sodos (NaHCO₃) tirpalu ir patepti vazelinu.

6.4. Patekus ant odos šarmams, plauti tekančiu vandeniu tol, kol oda pasidarys neslidi, po to perplauti 2 % acto rūgšties (CH_3COOH) tirpalu ir patepti vazelinu.

6.5. Įtiškus į akį rūgšties, akį gerai plauti vandeniu, po to - 2 % NaHCO_3 tirpalu. Įtiškus šarmo, taip pat plauti vandeniu, po to - 2 % boro rūgšties (H_3BO_3) tirpalu ir įlašinti lašą ricinos. Kreiptis į gydytoją.

6.6. Susižeidus, žaizdos kraštus patepti 3-10 % jodo (I_2) tirpalu, aprišti.

6.7. Sudužus termometrui, gyvsidabrij reikia surinkti ir atiduoti laborantui, o vietą, kur jis buvo pasklidęs, apdoroti geležies trichlorido (FeCl_3) tirpalu, cinko (Zn) ar vario (Cu) milteliais. Gyvsidabrio negalima išpilti į šiukšlių dėžę, atliekų indą ar praustuvę. Gyvsidabrio garai yra labai nuodingi.

6.8. Apsinuodijus, gerti kuo daugiau vandens, stengtis sukelti vėmimą.

6.9. Kilus gaisrui, pirmiausia išjungti dujas bei elektros prietaisus, iš gaisro vietos išnešti degias medžiagas.

6.10. Nedidelius ugnies židinius, išskyrus atvejus kai kenkia vanduo, galima gesinti šlapiu skuduru.

6.11. Degantiems žmogaus drabužiams gesinti tinka gesinimo antklodės.

6.12. Vandeniui negalima gesinti įjungtų elektros prietaisų, šarminių metalų, su vandeniu nesimaišančių ir už jį lengvesnių skysčių.

6.13. Anglies dioksido (CO_2) ugnies gesintuvais galima gesinti beveik visus nedidelio ploto gaisrus, net ir neišjungtus elektros prietaisus, išskyrus šarminius metalus bei degančius žmogaus drabužius.

7. Veiksmai baigus darbą

7.1. Išjungti elektros prietaisus, užsukti vandentiekio čiaupus.

7.2. Sutvarkyti darbo vietą: išplauti naudotus indus, reagentus ir indus sudėti į jiems skirtas vietas, nušluostyti laboratorinius stalus.

7.3. Švariai nusiplauti rankas.

REIKALAVAVIMAI LABORATORINIO DARBO APRAŠUI

Kiekvienas laboratorinis darbas aprašomas ant vienodų rašomojo A4 formato popieriaus lapų užpildant žemiau nurodytas laboratorinių darbų aprašų formas. Rašoma vienoje lapo pusėje. Kiekviename aprašyme turi būti tokios dalys:

- 1) laboratorinio darbo eilės numeris,
- 2) darbą atliko (vardas, pavardė, studijų programa),
- 3) data,
- 4) darbo pavadinimas,
- 5) teorinė dalis (trumpai pateikiami atliekamo laboratorinio darbo teoriniai aspektai: tiriamų jonų savybės, nurodomas grupinis reagentas, dėsniai (jei jie yra), apibūdinamas titravimo metodas ir pan.),
- 6) darbo tikslas (jis paaiškėja perskaičius temos šaltinius ir darbo metodiką),
- 7) priemonės ir reagentai (nurodomos darbui atlikti reikalingos priemonės, cheminės medžiagos, tirpalai),
- 8) darbo rezultatai (parašomos reikalingos reakcijos, stebėjimai, lakoniškai savais žodžiais aprašoma nežinomos sudėties tirpalo ar sausos druskos analizė, užrašoma titravimo reakcijos lygtis, pirminiai titravimo duomenys, atlikti nuoseklūs skaičiavimai, užpildomos pateiktos formos lentelės).
- 9) išvados (tyrimų rezultatai ir išvados – ne tas pats. Išvados – tai tiesioginis atsakymas į su darbo tikslu susijusius klausimus: turėjome tokį tikslą ir kokias išvadas darome remdamiesi savo tyrimo rezultatais. Išvados pateikiamos trumpa, griežtai suformuluota forma).

Teisingai galima atlikti tik iki mažiausių smulkmenų apmąstyta užduotį. Tik kruopščiai pasiruošus eksperimentiniam darbui galima gauti tikslius rezultatus. Todėl būtina savarankiškai ruošti cheminės analizės laboratoriniams darbams. Tam padės ši papildoma literatūra:

1. Kreivėnienė, N., Krylova, V. Cheminė analizė. Kaunas: Technologija, 2009.
2. Daukšas, K., Barkauskas, J. Daukšas, V. ir kt. Chemijos terminų aiškinamasis žodynas. Vilnius: Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas, 2003.

Kokybinės analizės laboratorinio darbo aprašo forma

LABORATORINIO DARBO APRAŠAS**DARBO EILĖS NUMERIS****DARBAŲ ATLIKO****DATA****DARBO PAVADINIMAS****TEORINĖ DALIS****DARBO TIKSLAS****PRIEMONĖS IR REAGENTAI****1 lentelė.** _____ grupių katijonų pavienės reakcijos

Analitė	Reagentas	Jono atpažinimo reakcija	Analizinis signalas

2 lentelė. Nežinomos sudėties katijonų mišinio analizė

Darbo eiga, operacijos	Analitė	Analizinis signalas

TYRIMO IŠVADA

ANALIZINĖS CHEMIJOS OBJEKTAS

Mokslo šaka, kuri kuria ir taiko metodus, prietaisus bei strategiją informacijai apie medžiagų cheminę sudėtį ir struktūrą gauti vadinama *analizine chemija*. Analizinės chemijos objektas yra analizės metodų kūrimas, jų teorinių pagrindų tyrimas bei praktinis analizės atlikimas. Analizės metodas – fizikos, chemijos teorijomis bei matematiniu principu pagrįstas tyrimo būdas, kuriuo nustatomos tiriamųjų objektų tam tikros parametrų vertės.

Pagrindinis analizinės chemijos uždavinys – nustatyti cheminę medžiagos sudėtį, t. y. atsakyti į klausimus, kokie elementai ar jų junginiai ir koku kiekybiniu santykiu yra analizuojamojoje medžiagoje. Priklausomai nuo analizės uždavinių skiriamos dvi analizės rūšys: *kokybinė ir kiekybinė*. Kokybinės analizės tikslas – nustatyti, iš kokių elementų arba jų junginių sudaryta medžiaga, kiekybinės analizės – nustatyti, koku kiekybiniu santykiu medžiagoje yra jos komponentai arba koks vieno ar kelių komponentų kiekis. *Kokybinės analizės metodai* įgalina pažinti ir identifikuoti cheminius individus, kurių kiekiai tiriamoje medžiagoje nustatomi *kiekybinės analizės metodais*. Cheminė analizė turi didelę reikšmę praktinėje žmonių veikloje. Žaliavų vertė, įvairiausių technologinių procesų kontrolė ir gaminių tinkamumas yra tos problemos, kurias sėkmingai sprendžia cheminė analizė. Nesudegusių angliavandenilių, azoto oksidų, anglies monoksido nustatymas automobilių išmetimuose leidžia spręsti apie variklių būklę. Aplinkos apsauga reikalauja nuolatinės atmosferos, vandens, dirvožemio ir kitų objektų analizinės kontrolės. Tik tikslūs analizės duomenys gali padėti tinkamai kontroliuoti taršą ir ją valdyti. Baltymų azoto, angliavandenių ir riebalų nustatymas įvairiuose maisto produktuose leidžia apskaičiuoti jų maistinę vertę. Operatyvi cheminė analizė metalurgijoje leidžia koreguoti procesą ir gauti norimų savybių metalų lydinius. Be analizinės chemijos negali išsiversti įvairios mokslo sritys: geologija, maisto technologija, medicina, farmacija, fizika, aplinkotyra, aplinkosauga ir daugelis kitų. Praktikoje ne visuomet reikia atlikti visų medžiagos komponentų cheminę analizę, neretai apsiribojama 2–4 komponentais, nuo kurių priklauso medžiagos kokybė, technologinės charakteristikos ir pan.

Medžiagos cheminę analizę sudaro šios svarbiausios stadijos:

- 1) ėminio atrinkimas,
- 2) mėginio iš ėminio paėmimas,
- 3) mėginio paruošimas analizei (ardymas, tirpinimas, nustatomos medžiagos ar priemaišų atskyrimas, koncentravimas),
- 4) analizės atlikimas (sistemos kokio nors fizikinio dydžio matavimas),
- 5) analizės rezultatų apskaičiavimas ir jų patikimumo įvertinimas.

Kiekviena šių stadijų yra svarbi ir pasižymi didele įvairove, nes atliekamų tyrimų pobūdis priklauso nuo to, kokią analizinę informaciją norima gauti.

Cheminės analizės metodai klasifikuojami įvairiai. Pagal analizei paimto mėginio kiekį analizės metodai skirstomi į makroanalizę (tiriamos medžiagos masė 0,5-1,0 g), pusiau mikroanalizę (tiriamos medžiagos masė 0,05 g), mikroanalizę (tiriamos medžiagos masė 10^{-2} – 10^{-3} g), ultramikroanalizę (tiriamos medžiagos masė 10^{-6} g). Pagal mėginio būseną cheminės analizės metodai skirstomi į dujų, skysčių ar kietų kūnų analizę, pagal analizuojamosios medžiagos kilmę – neorganinę ir organinę analizę, pagal tikslą ir paskirtį – elementinę (atskirų elementų nustatymas tiriamojoje medžiagoje), fazinę (atskirų fazių tiriamojoje medžiagoje nustatymas, pavyzdžiui, pliene anglis gali būti grafito ir karbidų pavidale; fazinės analizės uždavinys – nustatyti, kiek anglies yra grafito ir kiek karbidų pavidale), joninę (jonų ar jų kiekių aptikimas ir nustatymas tiriamojoje medžiagoje), molekulinę (įvairių junginių molekulių nustatymas tiriamojoje medžiagoje) ar funkcinę analizę (organinių junginių funkcinių grupių nustatymas molekulėse, pavyzdžiui, $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$ ir kt.).

Bet kurios tiriamosios medžiagos cheminės sudėties nustatymo principas yra tas pats: medžiagos cheminė sudėtis yra nustatoma pagal jos savybes. Visos medžiagos viena nuo kitos skiriasi: jos esti skirtingos sudėties, skirtingos struktūros, turi individualių, tik joms būdingų, savybių. Nustačius nežinomas medžiagos savybes, galima šias savybes sulyginti su žinomos medžiagos savybėmis ir tokiu būdu atpažinti tiriamąją medžiagą. Tokiai *kokybinei analizei* pakanka ištirti keletą būdingų tiriamosios medžiagos ar jos reakcijos produktų savybių. Svarbiausia yra tai, kad daugelis medžiagos savybių gali būti lengvai panaudotos gauti signalams, kurie išskiria šią medžiagą iš kitų medžiagų. Analizės metu yra nustatomas tam tikras *analizinis signalas*, t. y. signalas, kuris tam tikromis sąlygomis informuoja apie medžiagą. Pavyzdžiui, analizinis signalas yra tiriamos medžiagos virimo ar lydymosi temperatūra, nuosėdų susidarymas, lakumas, elektromagnetinių spindulių sugertis arba emisija, radioaktyvumas ir pan. Tiriamosios medžiagos *kiekis* nustatomas remiantis tuo, kad tarp tiriamosios medžiagos skleidžiamo signalo stiprio ir jos koncentracijos visuomet yra tam tikra priklausomybė. Žinant šią priklausomybę, pagal analizinio signalo stiprį galima nustatyti tiriamosios medžiagos koncentraciją. Tačiau praktikoje ne viskas taip paprasta. Tiriamajame mėginyje dominanti medžiaga yra greta kitų daugiau ar mažiau panašių medžiagų. Tokiu atveju mus dominančios medžiagos analiziniai signalai gali susilieti su greta esančių medžiagų signalais. Reikalingam signalui gauti elgiamasi įvairiai. Dažniausiai naudojamas būdas – atskyrimas. Tiriamasis komponentas atskiriamas nuo kitų komponentų (jis tarsi išgryninamas). Tačiau visi atskyrimo procesai remiasi pusiausvyriniais vyksmais ir visiškai atsiriboti nuo priemaišų neįmanoma. Pašaliniams signalams nustatyti naudojamas tuščias mėginys. Su šiuo mėginiu, turinčiu visus komponentus, išskyrus

nustatomąjį, atliekami visų analizės stadijų veiksmai. Gautas tokio mėginio signalas atimamas iš suminio signalo. Be abejo, idealaus tuščio mėginio paruošti neįmanoma; galima padaryti tiktai panašų.

Visi cheminės analizės metodai remiasi analizinio signalo gavimu ir jo intensyvumo matavimu. Todėl analizės metodai pirmiausia yra klasifikuojami pagal tai, koks vyksmas sukelia analizinį signalą. Šiuo pagrindu analizės metodus galima suskirstyti į *cheminius ir fizikinius*. *Cheminiams analizės metodais* vadinami metodai, besiremiantys elementų, jonų ar molekulių cheminėmis savybėmis. Šie metodai pagrįsti chemine atomų, jonų, molekulių sąveika su kitais atomais, jonais ar molekulėmis. Cheminiai analizės metodai, savo ruožtu, gali būti skirstomi pagal tai, kam panaudojama cheminė reakcija (gravimetrija, titrimetrija), pagal vykdomos reakcijos tipą (neutralizacijos, oksidacijos-redukcijos, nusodinimo ar kompleksometrijos metodai), pagrįsti reakcijos greičio matavimu (kinetiniai analizės metodai). Cheminiams analizės metodams (jie dar vadinami *klasikiniais analizės metodais*) priskiriami tie metodai, kurių pagrindą sudaro cheminės reakcijos, o stebimas analizinis signalas yra nuosėdų susidarymas/ištirpimas, tirpalo spalvos pasikeitimas, dujų išsiskyrimas, būdingos formos kristalų susidarymas, matuojamas dydis, yra *masė* (gravimetrija) arba *tūris* (titrimetrija). *Fizikiniams analizės metodais* vadinami tokie metodai, kuriais galima nustatyti tiriamosios medžiagos kokybinę ir kiekybinę sudėtį nesinaudojant cheminėmis reakcijomis. Šie metodai pagrįsti įvairių medžiagos fizikinių parametrų matavimu, pavyzdžiui, spinduliuotės (spektrinė analizė), radioaktyvumo (radiometrinė, radiocheminė analizė), analizuojamos medžiagos kokio nors fizikinio parametro priklausomybės nuo temperatūros nustatymu (terminė analizė) ir kt. Fizikiniuose analizės metoduose būtinai naudojamas koks nors matavimo prietaisas ar instrumentas, todėl šie metodai dažnai vadinami *instrumentiniais analizės metodais*. Yra ir daugiau analizės metodų, pavyzdžiui, augalų virusų diagnostikai taikomi antikūno-antigeno sąveika pagrįsti imunologiniai analizės metodai. Pastaruoju metu vis plačiau naudojami mišrūs analizės metodai, kuriuos sudaro dviejų ar daugiau metodų darinys. Pavyzdžiui, chromatografija-masių spektrometrija, kuri apima ir chromatografiją, ir masių spektrometriją.

Šiuo metu pasaulyje leidžiama daug analizinei chemijai skirtų žurnalų. Analizinė chemija sėkmingai vystosi, kuriami nauji ir tobulinami seniai žinomi analizės metodai. Elektrotechnikos ir mikroelektronikos pasiekimai leido sukurti naujus, žymiai tobulesnius, tikslesnius matavimo prietaisus, automatizuoti daugelį analizinių operacijų, taip pritaikant jas rutininėms analizėms. Daugelis šiuolaikinių prietaisų atlieka svarbiausių savo sistemų patikrinimą. Jeigu kuri nors sistema funkcionuoja blogai, ekrane atsiranda klaidos pranešimas ir prietaisas neatlieka matavimų tol, kol gedimas nebus pašalintas. Tokiu būdu išvengiama klaidingų matavimų rezultatų.




I. KOKYBINĖ CHEMINĖ ANALIZĖ






1.1. Indai ir priemonės






Labiausiai paplitusi cheminių indų medžiaga yra stiklas. Jis atsparus daugumai cheminių medžiagų, aukštai temperatūrai, pakankamai tvirtas ir skaidrus, todėl galima stebėti cheminius procesus, vykstančius reakcijų induose. Pagrindinis stiklo trūkumas – jo neatsparumas smūgiams ir staigiam temperatūros pokyčiui. Stiklas – trapi, lengvai lūžtanti, dūžtanti medžiaga, todėl dirbti su stikliniais indais reikia labai atsargiai. Porcelianiniai indai yra termiškai atsparesni ir mechaniškai patvaresni už stiklinius, atlaiko kaitinimą iki 1200°C

Atliekant kokybinę analizę pusiaumikro metodu, naudojami indai ir priemonės išvardinti ir apibūdinti 1.1. lentelėje.

1.1. lentelė. Indai ir priemonės, naudojami kokybinei analizei atlikti







Vaizdas	Pavadinimas, trumpas aprašymas, paskirtis
Stiklo indai	
	<p><i>Stovas su reagentų rinkiniu</i></p> <p>Reakcijoms atlikti skirtiems reagentų tirpalams laikyti.</p>
	<p><i>Buteliukas su pipete</i></p> <p>Indas skysčiams, reagentų tirpalams laikyti ir lašinti lašais.</p>
	<p><i>Plačiakaklis butelis</i></p> <p>Indas sausiems reagentams laikyti.</p>

	<p><i>Lašintuvas su pipete arba ilgu plonu snapeliu</i></p> <p>Indas skysčiams, reagentų tirpalams laikyti ir lašinti lašais.</p>
	<p><i>Indas su dozatoriumi</i></p> <p>Indas skysčiams, reagentų tirpalams laikyti bei greitai apytiksliam skysčių tūriui paimti.</p>
	<p><i>Centrifuginiai mėgintuvėliai</i></p> <p>Indas reakcijoms atlikti ir tirpalams su nuosėdomis centrifuguoti. Būna cilindro ir kūginio dugno. Kūginio mėgintuvėlio siaura apatinė dalis leidžia pamatyti labai mažą susikaupusių nuosėdų kiekį.</p>
	<p><i>Lazdelė</i></p> <p>Tirpalui mėgintuvėlyje maišyti, lašams ant objekcinio stiklelio sujungti, kristalizacijai sukelti.</p>
	<p><i>Kapiliarinė (Pastero) pipetė</i></p> <p>Tirpalui iš vieno indo į kitą perkelti, dekantavimui atlikti.</p>

	<p><i>Objektiniai stikleliai</i></p> <p>Mikrokristaloskopinėms reakcijoms atlikti.</p>
	<p><i>Plačiakaklis saugojimo indas</i></p> <p>Indas cheminių medžiagų atliekoms laikyti.</p>
<p>Porceliano indai</p>	
	<p><i>Tiglis</i></p> <p>Kaitinimo indas. Naudojamas medžiagoms iškaitinti, sulydyti aukštoje temperatūroje. Galima kaitinti tiesiogiai degiklio liepsna arba ant kaitinimo plytelės. Gali būti žemas arba aukštas, būna įvairių dydžių. Galima panaudoti kai kurioms spalvotų tirpalų reakcijoms atlikti.</p>
	<p><i>Piesta ir grūstuvus</i></p> <p>Piesta - indas medžiagoms grūsti, smulkinti. Grūstuvus – įrankis, kuriuo smulkinama medžiaga.</p>
	<p><i>Lėkštelė</i></p> <p>Indas tirpalams garinti iki sausos liekanos, drėgnoms medžiagoms džiovinti. Būna įvairių dydžių.</p>

	<p><i>Lašų plokštelė</i></p> <p>Indas spalvotų lašų testui atlikti.</p>
	<p><i>Stiklinė</i></p> <p>Indas maišymo lazdelėms ir kapiliarinėms pipetėms laikyti.</p>
Kitos priemonės	
	<p><i>Mikrocentrifuginiai mėgintuvėliai</i></p> <p>Indas reakcijoms atlikti ir tirpalams su nuosėdomis centrifuguoti.</p>
	<p><i>Plovyklė (plastikas)</i></p> <p>Indas distiliuotam vandeniui laikyti. Naudojamas laboratoriniams indams plauti, tirpalams ruošti.</p>
	<p><i>Stovas (plastikas)</i></p> <p>Mėgintuvėliams, kuriuose atliekamos reakcijos, laikyti.</p>

	<p><i>Mentelė</i> (metalas)</p> <p>Sausoms medžiagoms paimti.</p>
	<p><i>Chromonikelio lydinio vielutė su kilpa</i></p> <p>Liepsnos reakcijoms atlikti. Lydinys atsparus oksidacijai, korozijai, $t_{\text{lyd.}} 1400^{\circ}\text{C}$.</p>
	<p><i>Žnyplės</i> (metalas)</p> <p>Karštiesiems tigiams paimti.</p>
	<p><i>Mikroskopas</i> (x25-100)</p> <p>Mikrokristaloskopinių reakcijų kristalams stebėti.</p>
	<p><i>Centrifuga</i></p> <p>Tirpalams su nuosėdomis centrifuguoti, nuosėdoms nuo tirpalo atskirti.</p>

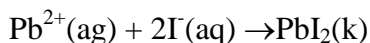
 A white and blue water bath thermostat with a digital display and control buttons on the front panel. The brand name 'BOEAN' is visible at the bottom.	<p>Vandens vonia-termostatas ($t_{\max} = 100^{\circ}\text{C}$)</p> <p>Mėgintuvėliams su reakcijos mišiniu šildyti.</p>
 A white and black heating plate with a circular black top and two control knobs on the front.	<p><i>Kaitinimo plytelė</i></p> <p>Tigliams, objektiniams stikleliams su tirpalais šildyti.</p>
 A Bunsen burner with a blue flame, mounted on a metal base with a gas inlet tube on the left.	<p><i>Bunzeno degiklis</i></p> <p>Liepsnos reakcijoms atlikti, tirpalams kaitinti, išgarinti.</p>
 Three brushes of different sizes and colors (white, black, and blue) with metal handles, used for cleaning test tubes.	<p><i>Šepetėlis</i></p> <p>Mėgintuvėliams plauti.</p>
 A single white feather with a dark quill, used for cleaning test tubes.	<p><i>Plunksna</i></p> <p>Mėgintuvėliams plauti.</p>
 A stack of white, circular filter papers, used for filtration.	<p><i>Filtro popierius</i></p> <p>Lašų reakcijoms atlikti.</p>

	<p><i>Indikatoriniai popierėliai</i></p> <p>Tirpalo apytikslei pH vertei nustatyti.</p>
	<p><i>Kamščiai (guma)</i></p> <p>Mėgintuvėliams užkimšti.</p>
	<p><i>Mėlynas (kobalto) stiklas</i></p> <p>K^+ jonų liepsnos reakcijai stebėti.</p>

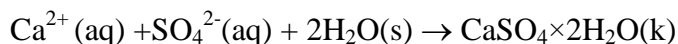
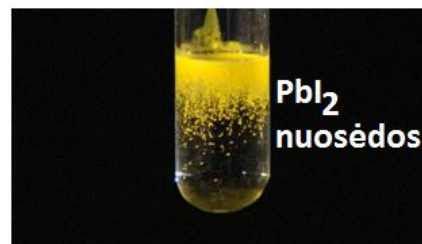
1.2. Analizinių reakcijų ir operacijų atlikimas

Kokybinė analizė supažindina su cheminių medžiagų kokybinės sudėties nustatymo būdais. Neorganinės medžiagos tirpaluose būna jonų pavidalu, todėl kokybinė analizė skirstoma į katijonų ir anijonų. Jonai identifikuojami remiantis jų analizinėmis savybėmis. Tai jonui būdingos ir skiriančios jį nuo kitų jonų fizikinės ir cheminės savybės. Cheminiai analizės metodai pagrįsti chemine medžiagų sąveika, t. y. įvairūs cheminiai elementai bei jų junginiai gali būti atrasti pagal jų chemines savybes: pagal polinkį reaguoti su rūgštimis, bazėmis, druskomis, oksidatoriais, reduktoriais ir pan. Komponentas, nustatomas mėginyje, vadinamas *analite*. Analizinės reakcijos - cheminės reakcijos, iš kurių analizinių požymių sprendžiama apie analizuojamojo jono buvimą. Atliekant kokybinę analizę cheminiais metodais, ieškomas komponentas tikslingai chemine reakcija paverčiamas koku nors nauju tik jam būdingų savybių turinčiu junginiu. Medžiagos, naudojamos šioms reakcijoms sukelti, vadinamos *reagentais*. Kokybinei analizei tinka tik lengvai pastebimu išoriniu efektu pasižyminčios reakcijos. Išorinis efektas, tam tikromis sąlygomis informuojantis apie ieškoma komponentą, vadinamas *analiziniu signalu*. Išoriniu efektu gali būti:

1) būdingos spalvos ar kristalų formos nuosėdų susidarymas



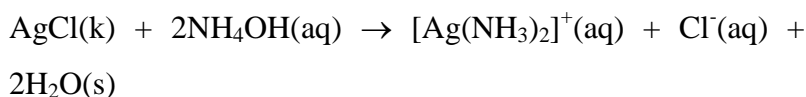
Jei į tiriamąjį tirpalą įpylus reagento jodido (I^{-}) tirpalo iškrenta ryškiai geltonos spalvos švino jodido (PbI_2) nuosėdos, daroma išvada apie Pb^{2+} jonų buvimą tirpale.



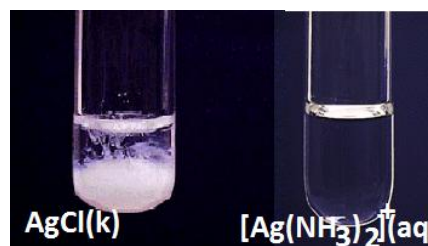
Jei tiriamojo tirpalo laše, įpylus reagento sieros rūgšties (H_2SO_4) tirpalo, iškrenta būdingos formos $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalai, daroma išvada apie Ca^{2+} jonų buvimą analizuojamame tirpale.



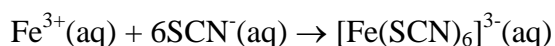
2) nuosėdų ištirpimas



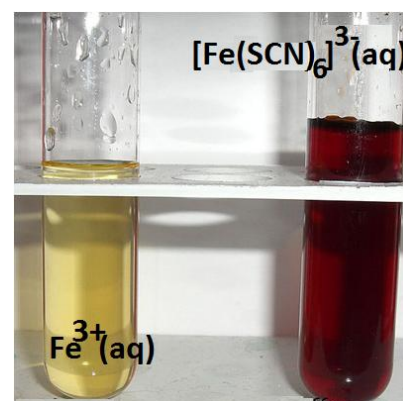
Baltos sidabro chlorido (AgCl) nuosėdos ištirpsta veikiant amonio hidroksido (NH_4OH) tirpalu.



3) tirpalo spalvos pasikeitimas



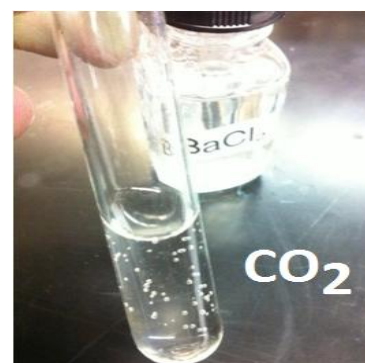
Atsiradusi raudona tiriamojo tirpalo spalva įpylus tiocianato (KSCN) tirpalo, yra analizinis signalas, rodantis Fe^{3+} jonų buvimą tiriamajame tirpale.



4) bekvapių ar būdingo kvapo bei spalvos dujų išsiskyrimas



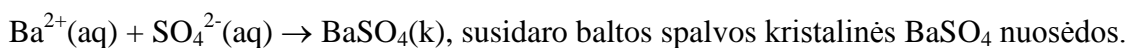
Išsiskyrusios CO_2 dujos (burbuliukai) yra analizinis signalas, rodantis CO_3^{2-} jonų buvimą tiriamajame tirpale.



Kokybinė cheminė analizė gali būti atliekama dviem būdais:

- 1) sausuoju – tiriamoji medžiaga analizuojama neištirpinta;
- 2) šlapiuoju – tiriamoji medžiaga pirmiausia ištirpinama ir tik po to tiriama jos sudėtis.

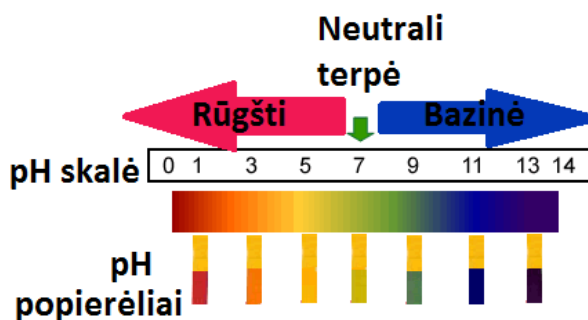
Neorganinių junginių analizinės reakcijos dažniausiai atliekamos vandeniniuose tirpaluose. Neorganinių medžiagų (druskų, bazių, rūgščių) tirpalus - sudaro šių medžiagų elektrolitinės disociacijos vandenyje produktai – jonai. Todėl tirpaluose atliekamos medžiagų identifikavimo reakcijos yra reakcijos tarp jonų. Elektrolitų vandeniniuose tirpaluose tarp jonų vyksta dviejų tipų reakcijos: jonų mainų ir oksidacijos – redukcijos. Reakcijos atliekamos pridedant į tiriamąjį tirpalą tam tikrų reagentų, sudarančių su ieškomuoju jonu būdingus reakcijos produktus, todėl šios reakcijos vadinamos jono būdingosiomis arba jono aptikimo reakcijomis. Pavyzdžiui, Ba^{2+} jonus galime atpažinti reakcija:



Ši reakcija vadinama Ba^{2+} jonų atpažinimo reakcija, analizė - Ba^{2+} jonai, būdingasis reagentas – tirpios SO_4^{2-} jonų turinčios medžiagos, analizinis signalas – baltos spalvos vandenyje, rūgštyse, šarmuose netirpios $BaSO_4$ nuosėdos.

Atliekant kokybinę cheminę analizę labai svarbu palaikyti optimalias reakcijos vykimo sąlygas. Teoriškai turinti vykti reakcija netinkamomis sąlygomis praktiškai gali ir neįvykti. Negavus analizinio signalo dėl netinkamų reakcijos vykdymo sąlygų, būtų daroma klaidinga išvada apie ieškomo jono buvimą tirpale. Sėkmingą reakcijos vykimą lemia šie veiksniai: reakcijos mišinio pH, reakcijos mišinio temperatūra, ieškomo komponento koncentracija tirpale.

1. *Reakcijos terpės pH.* Nuosėdos, tirpstančios rūgštyse, nesusidarys rūgščiame tirpale, o nuosėdos, tirpstančios šarmuose, nesusidarys šarminiame tirpale. Jei nuosėdos tirpios ir rūgštyse, ir šarmuose, tai jos gali susidaryti tik neutralioje terpėje. Apytikslė reakcijos terpės pH vertė nustatoma pH indikatoriais įmirkytų specialaus filtro popierėlių juostelėmis, vadinamaisiais indikatoriniais popierėliais: lakmusu arba universaliuoju indikatoriumi.



Indikatorių spalva kinta priklausomai nuo reakcijos terpės pH vertės. Reakcijos tirpalu suvilgyto indikatorinio popierėlio spalva lyginama su jo etalonine spalvos priklausomybės nuo pH skale.

Reakcijos terpės pH keitimo būdai:

a) rūgšti terpė neutralizuojama arba šarminama lašinant į analizuojamąjį tirpalą šarminių medžiagų, pavyzdžiui, NaOH, NH₄OH, Na₂CO₃, CH₃COONa tirpalų;

b) bazinė terpė neutralizuojama arba rūgštinama lašinant į analizuojamą tirpalą HCl, HNO₃, CH₃COOH rūgščių tirpalus. Galima naudoti rūgščių terpę turinčių NH₄Cl, NH₄NO₃ druskų tirpalus.

Terpės neutralizavimui pasirenkami tų šarmų, druskų tirpalai, kurie netrukdo aptikti joną pavyzdžiui, identifikuojant Na⁺ jonus, negalima neutralizavimui naudoti NaOH, Na₂CO₃, CH₃COONa – reagentų, turinčių Na⁺ jonų.

2. *Reakcijos mišinio temperatūra.* Vienos reakcijos vyksta žemoje temperatūroje, kitos – tik aukštoje temperatūroje. Reakcijos greitis priklauso nuo temperatūros, todėl yra tik aukštesnėje temperatūroje vykstančių reakcijų, t. y. kai kada analizuojamasis tirpalas turi būti šildomas. Jei reakcijos metu susidarančių nuosėdų (analizinio signalo) tirpumas keliant temperatūrą didėja, tai šiltame tirpale nuosėdos neiškris, tokios reakcijos atliekamos kambario temperatūroje.

3. *Ieškomo komponento koncentracija tirpale.* Labai svarbi reakcijos vyksmo sąlyga yra ieškomo jonų koncentracija analizuojamajame tirpale. Jei ieškomo jono kiekis analizuojamajame tirpale labai mažas, tai reakcija arba visai nevyks, arba nebus pastebimi reakcijos išoriniai požymiai. Jei susidarančio netirpaus junginio (nuosėdų) tirpumas mažas, tai nuosėdos iškris esant nedidelei ieškomo jono koncentracijai tirpale. Jei susidarančio junginio tirpumas didelis, tai šis junginys iškris nuosėdomis tik esant pakankamai didelei ieškomo jono koncentracijai tirpale. Jonų koncentracija tirpale padidinama nugarinant tirpalą.

Analizinės reakcijos atliekamos įvairiais būdais:

- 1) reakcijos mėgintuvėliuose,
- 2) mikrokristaloskopinės reakcijos,
- 3) lašų reakcijos,
- 4) liepsnos reakcijos.

Reakcijos mėgintuvėliuose. Tai įprastinis reakcijų atlikimo būdas. Tiriant mėgintuvėliuose, į analizuojamojo tirpalo mėginį pridedamas tam tikras kiekis reagento ir stebimas sąveikos su juo rezultatas: tirpalo spalvos pasikeitimas, nuosėdų susidarymas ar ištirpimas, dujų išsiskyrimas. Analizinių operacijų mėgintuvėliuose atlikimo technika:

Šildymas ir garinimas. Kai kurios reakcijos vyksta aukštesnėje nei kambario temperatūroje. Mišiniam šildyti naudojami dujų degikliai, elektrinės kaitinimo plytelės. Dažniausiai tirpalai šildomi įleidžiant mėgintuvėlius į karšto vandens vonią. Reikia sekti, kad analizuojamasis tirpalas

mėgintuvėlyje tik šiltų, bet ne virtų. Negalima šildyti tirpalų kūginiuose mėgintuvėliuose tiesiai virš degiklio liepsnos, nes tirpalas gali ištikšti. Norint tirpalą sukcentruoti (sumažinti jo tūrį), mėgintuvėlis taip pat įleidžiamas į karšto vandens vonią ir tirpalas kurį laiką garinamas.

Tirpalams šildyti, sausai išgarinti naudojami ir porceliano tigliai arba porceliano lėkštelės. Lėkštelė ar tiglio su šildomuoju tirpalu statomi ant trikojo su specialiu tinkleliu ir kaitinami degiklio liepsna arba tiesiogiai ant plytelės. Išgarinant tirpalas garinamas iki sausos liekanos. Šildyti nustojama dar visiškai neišgaravus skysčiui, nuosėdos pamaišomos lazdele, kad nepradėtų tikšti.

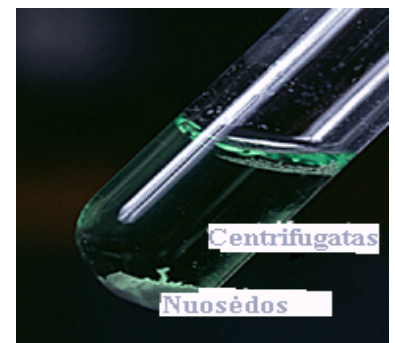
Nuosėdų gavimas. Taikant pusiau mikroanalizę, jonai nusodinami kūginiuose mėgintuvėliuose, kurie laikomi statūs specialiame stove. Kartais nuosėdos gaunamos ant objektinio stiklelio. Nuosėdos būna kristalinės ir amorfinės. Kristalinės nuosėdos (BaSO_4 , MgNH_4PO_4) žiūrint plika akimi atrodo smulkiagrūdės arba stambiagrūdės, o pro mikroskopą matyti būdingos formos kristalai. Kristalinės nuosėdos dažnai susidaro ne iš karto supylus reaguojančių medžiagų tirpalus, o tik po tam tikro laiko, pavyzdžiui, CaSO_4 . Pūtant tirpalą mėgintuvėlyje arba trinant stikline lazdele mėgintuvėlio sienelės, galima nuosėdų susidarymą paspartinti. Kristalinės nuosėdos greitai nusėda ant dugno ir yra lengvai centrifuguojamos. Amorfinės nuosėdos paprastai išsiskiria tučtuojau, tačiau jos lėtai sėda ir sunkiai atskiriamos centrifuguojant. Šildant nuosėdų susidarymas paspartėja.

Mėgintuvėliuose atliekamas nusodinimas norint atpažinti tam tikrą joną arba norint atskirti jį nuo kitų tirpale esančių jonų. Nusodinimo reakcija atliekama laikantis nurodytų reakcijos atlikimo sąlygų. Norint atpažinti, į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo, sudaroma reikiamos pH vertės terpė (rūgšti, neutrali ar bazinė). Terpės pH patikrinamas indikatoriaus popierėliu: analizuojamasis tirpalas pamaišomas stikline lazdele ir šios lazdelės galu paliečiamas popierėlis. Jei lakmuso popierėlis parausvėja – terpė rūgšti, jei pamėlynuoja – bazinė. Paskui pipete įlašinami 1-2 lašai reagento tirpalo, mėgintuvėlio turinys išmaišomas stikline lazdele ir, esant reikalui, 3-5 min. šildomas vandens vonioje. Nuosėdoms leidžiama nusėsti arba jos centrifuguojamos. Norint jonus nuosėdomis atskirti nuo kitų tirpale esančių jonų, į kūginį mėgintuvėlį įpilama 0,5-2,0 ml tiriamojo tirpalo, nusodinant reagento pilama tiek, kad jonai, sudarydami mažai tirpius junginius, visiškai išsiskirtų iš tirpalo, t. y. visiškai nusėstų. Po kiekvieno pridėto reagento lašo mėgintuvėlio turinys gerai išmaišomas stikline lazdele, nuosėdoms leidžiama nusėsti arba jos centrifuguojamos. Jeigu dar pridėjus reagento tirpalo lašą virš nuosėdų esantis skaidrus tirpalas nesusidrumscia, ieškomi jonai yra visiškai nusodinti. Gautų nuosėdų tirpumą sumažina nedidelis reagento perteklius. Stambesnių kristalinių nuosėdų susidarymą skatina temperatūra, todėl daugeliu atveju nusodinimo reakcijos atliekamos šiltuose tirpaluose. Kartais tirpalas virš nuosėdų, ypač metalų hidroksidų, halogenidų, lieka drumstas net ilgai jį centrifuguojant. Drumstumo priežastis – susidaręs koloidinis tirpalas. Koloidinių dalelių koaguliacijai paspartinti mėgintuvėlį su tirpalu reikia pašildyti vandens vonioje. Po to tirpalas centrifuguojamas iš naujo.

Centrifugavimas ir nuosėdų plovimas. Nuosėdos nuo tirpalo atskiriamos centrifuguojant. Dirbant elektrine centrifuga reikia laikytis šių reikalavimų:

1. Elektrinė centrifuga turi būti įžeminta.
2. Nuosėdos, kurios bus centrifuguojamos, turi būti gautos kūginiame mėgintuvėlyje.
3. Mėgintuvėliai į centrifugos lizdus įstatomi simetriškai, vienas prieš kitą. Jeigu centrifuguojamų mėgintuvėlių skaičius nelyginis, pusiausvyrai palaikyti į priešpriešinį indelį įstatomas mėgintuvėlis su tokiu pačiu vandens kiekiu.
4. Centrifugoje esantys mėgintuvėliai turi būti vienodos masės. Todėl mėgintuvėlius reikia naudoti vienodų matmenų ir juose esančių tirpalų tūriai taip pat turi būti vienodi.
5. Į mėgintuvėlį įpilti tirpalo tiek, kad jo paviršius būtų apie 1,0 cm žemiau krašto.
6. Jeigu tuo pačiu metu centrifuguojami keli tirpalai, reikia atsiminti, kuriame lizde įstatytas mėgintuvėlis su konkrečiu tirpumu.
7. Prieš įjungiant elektrinę centrifugą, uždaromas jos dangtis ir tik tada įjungiama.

Centrifugavimo trukmė priklauso nuo nuosėdų pobūdžio, paprastai centrifuguojama 1-2 min. Po centrifugavimo nuosėdos nusėda mėgintuvėlio dugne, o tirpalas tampa skaidrus. Šis tirpalas vadinamas centrifugatu.



Įsitikinus, kad nusodinimas baigtas, centrifugatas nusiurbiamas pipete arba nupilamas (dekantacija), stengiantis jo nesudrumsti.

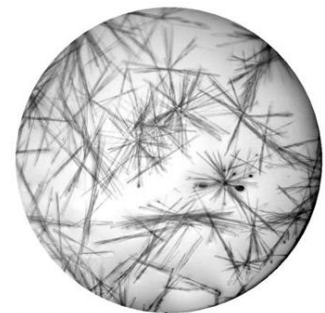
Nuosėdose gali likti kitų jonų ir analizės rezultatai bus netikslūs. Todėl nuo tirpalo atskirtas nuosėdas dažnai reikia perplauti. Nuosėdos plaunamos ant jų į mėgintuvėlį užpilant plaunančiojo skysčio, dažniausiai vandens, gerai sumaišant stikline lazdele ir centrifuguojant, kol nuosėdos vėl nusės ant mėgintuvėlio dugno. Centrifugatas (plovimo skystis) išpilamas. Nuosėdos perplaunamos 2-3 kartus naudojant vis naują plaunančiojo skysčio porciją.

Nuosėdų tirpinimas. Dažnai tenka iš tirpalo išskirtas nuosėdas vėl tirpinti. Į mėgintuvėlį su nuosėdomis, atskyrus jas nuo tirpalo, lėtai maišant pilama tirpinimui reikalingo reagento, mėgintuvėlio turinys gerai išmaišomas stikline lazdele. Jei nuosėdos nevisiškai ištirpsta, mišinys pašildomas įstatant mėgintuvėlį su nuosėdomis į karšto vandens vonią. Maišoma lazdele, kol nuosėdos visiškai ištirps. Jei ištirpo ne visos nuosėdos, tirpalas centrifuguojamas, centrifugatas nupilamas, ant likusių nuosėdų vėl

užpilama tirpiklio. Maišoma, šildoma ir stebima, ar nuosėdų nemažėja. Sumažėjus jų kiekiui, operacija kartojama. Jei nuosėdos ir toliau nevysiškai ištirpsta, daroma išvada, kad tirpiklis šių nuosėdų netirpina.

Mikrokristaloskopinės reakcijos. Tai jonų analizės metodas, kuriuo jie mikroskopu atpažįstami pagal susidariusių kristalų pavidalą. Atliekant šias reakcijas, tiriamojo tirpalo lašas sumaišomas su reagento lašu ant objektinio stiklelio. Susidarę kristalai stebimi mikroskopu. Didžiausi ir būdingesnių formų kristalai susidaro lėtai besimaišančiuose nedidelės koncentracijos tirpaluose. Tam tikslui lašai ant objektinio stiklelio lašinami vienas šalia kito, kad jie ne iš karto susimaišytų, ir sujungiami stikline lazdele. Tada objektinis stiklelis paliekamas kambario temperatūroje pastovėti. Norint paspartinti kristalų susidarymą, tirpalą galima labai lėtai nugarinti.

Mikrokristaloskopinės reakcijos yra labai jautrios, t. y. galima aptikti labai mažus ieškomo jono kiekius, tačiau jų atlikimui dažnai trukdo pašalinės medžiagos, iškraipiančios reakcijos metu susidarančių kristalų formą, t. y. tos pačios medžiagos kristalai, priklausomai nuo jų susidarymo sąlygų, koncentracijos, kristalizacijos greičio, pašalinių druskų buvimo, pH vertės gali būti skirtingos struktūros.

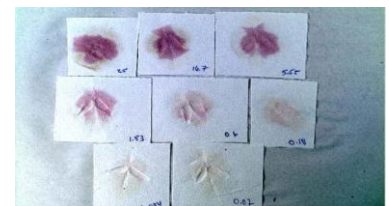


$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ kristalai praskiestame tirpale

Pašalinės medžiagos dažnai apsunkina ieškomos medžiagos tipinės kristalų formos atpažinimą. Geriausia identifikuojamų kristalų formą lyginti su tos pačios chemiškai grynos medžiagos kristalais, gautais tomis pačiomis sąlygomis kaip ir atliekant tiriamo tirpalo analizę.

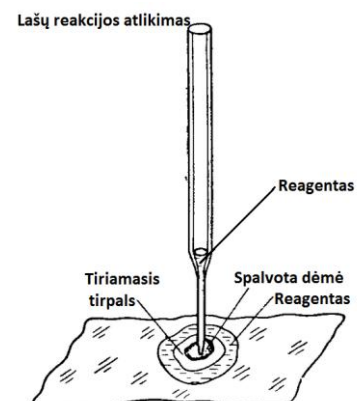
Lašų reakcijos. Lašų reakcijos atliekamos ant specialaus filtravimo popieriaus.

Geriausiai tinka vidutinio tankio arba tankūs filtrai. Tiriamasis ir reagento tirpalai lašinami kapiliaru ar pipete, kurioje tirpalo turi būti tiek, kad lašas nekabotų ir nekristų ant popieriaus, bet į jį įsigertų iš priglauto kapiliaro.



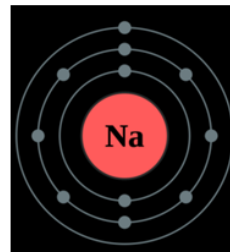
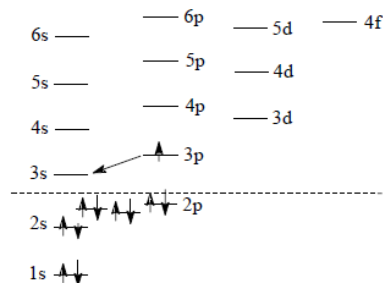
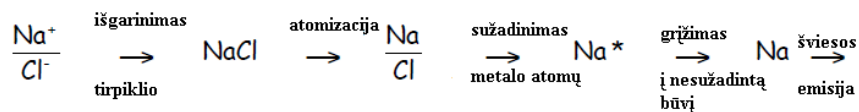
Kapiliaras, priglautas prie popieriaus laikomas tiek, kad atsirastų 2-3 mm dėmė.

Reagentas lašinamas į dėmės centrą. Lašinant reagento lašą, dėmė plečiasi. Apie tai, ar yra tirpale vienu ar kitų jonų, sprendžiama iš gautos filtravimo popieriuje dėmės spalvos. Filtravimo popierius medžiagas adsorbuoja nedideliame plote, todėl, atliekant lašų reakcijas, gaunamos ryškių spalvų dėmės. Lašinimo tvarka dažnai turi didelę reikšmę dėmių ryškumui, todėl atliekant lašų reakcijas, reikia griežtai laikytis nurodytos tirpalų lašinimo tvarkos.



Liepsnos reakcijos. Tai vizualus kai kurių elementų identifikavimas pagal bespalvės degiklio liepsnos nudažymą tiems elementams būdinga spalva. Liepsnos spalvos atsiradimą paaiškina elektronų elgesys elemento atome. Esant aukštai temperatūrai, elektronai absorbuoja energiją ir peršoka į aukštesnės energijos lygmenį – sužadunami. Paprastai, šiame lygmenyje elektronas išbūna labai trumpai (10^{-8} s) – jis grįžta į žemesnės energijos lygmenį išspinduliuodamas įgytą energiją tam tikro bangos ilgio šviesa. Pavyzdžiui, natrio dažo liepsną geltona spalva; liepsnoje vykstančius fizikocheminius procesus galima apibūdinti taip:

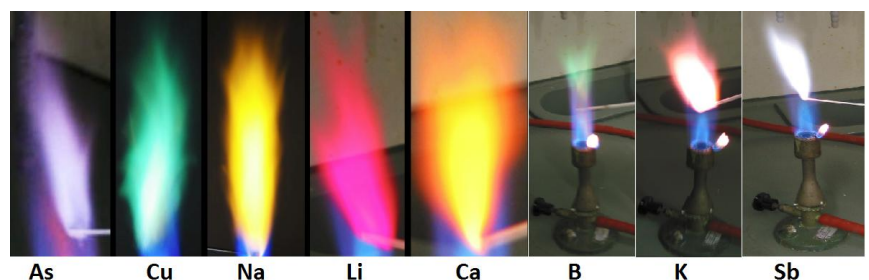
- 1) išgarinamas natrio druskos, pavyzdžiui, natrio chlorido (NaCl), tirpalas,
- 2) NaCl dalelės skyla į atomus,
- 3) termiškai sužadinti Na atomų išorinio sluoksnio (3s) elektronai peršoka į aukštesnės energijos lygmenį (3p),
- 4) elektronai akimirksniu sugrįžta iš energetiškai nestabilios sužadintos būsenos į nesužadintą, išspinduliuodami tam tikro ilgio spindulius. Jei išspinduliuojami regimosios spektro dalies bangos ilgio elektromagnetiniai spinduliai, bespalvė degiklio liepsna įgyja tam tikram elementui būdingą spalvą.



Na ($3p \rightarrow 3s$) = 589 nm **geltona šviesa**

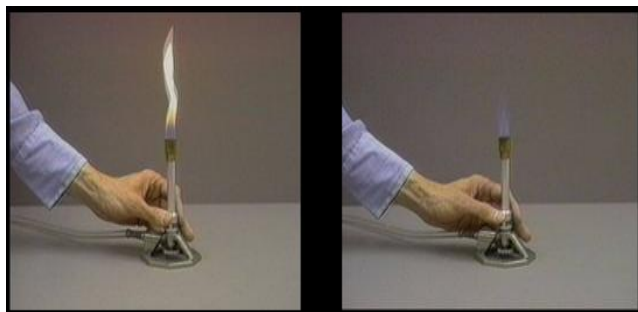
Na atomo elektroninė konfigūracija

Veikiant žemos temperatūros dujų liepsnai, šviesą išspinduliuoja tik nedaugelis elementų. Tai šarminiai, žemės šarminiai, kai kurie pereinamieji elementai pusmetaliai.

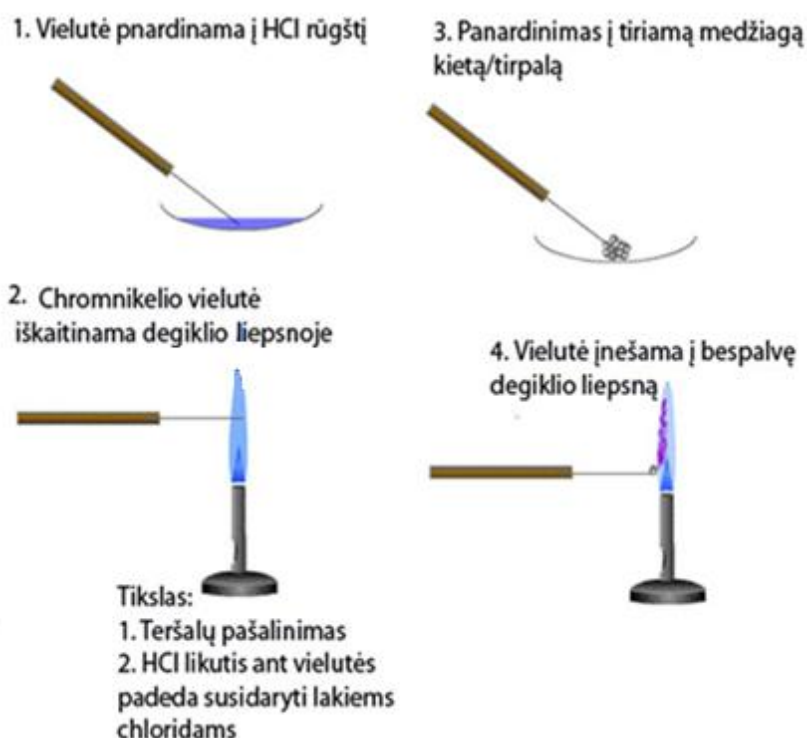


Sužadavimo temperatūra priklauso ir nuo anijonų, liepsnos reakcijoms geriausiai tinka chloridai. Nelakūs silikatai, fosfatai, boratai, prieš įnešant juos į liepsną, pervedami į lakius chloridus: suvilgomi koncentruota druskos rūgštimi (HCl). Tiriamoji medžiaga kaitinama bespalvėje degiklio liepsnoje.

Bespalvė liepsna gaunama leidžiant į degiklį pakankamai oro. Degiklio liepsnos temperatūrą (tuo pačiu spalvą) galima reguliuoti jame esančiomis oro padavimo skylutėmis. Jei skylutės uždarytos, liepsna - geltonos spalvos ir šaltesnė negu melsva, kuri būna, kai skylutės yra atviros.



Medžiagai paimti naudojama platinos arba chromonikelio lydinio viela, kurios vienas galas įlydytas į stiklinę lazdelę, o kitas baigiasi kilpele. Prieš atliekant reakciją, viela panardinama į koncentruotą druskos rūgštį ir palaikoma bespalvėje degiklio liepsnoje. Jei viela dažo liepsną, ji kartotinai merkiama į rūgštį ir kaitinama, kol nustoja dažyti. Reakcija atliekama tik nedažančia liepsnos viela. Vielos galas panardinamas į tiriamąjį tirpalą arba paimama HCl suvilgytos sausos tiriamosios medžiagos ir kaitinama bespalvės liepsnos viršutinėje dalyje.



Dujų išsiskyrimo reakcijos. Reakcijos, kurių metu išsiskiria dujos, atliekamos mėgintuvėlyje, užkimštame kamščiu su įkištu piltuvėliu. Ant piltuvėlio uždedamas sudrėkintas indikatorinis popierėlis arba filtravimo popierėlis, suvilgytas su išsiskiriančiomis dujomis reaguojančiu tirpalu. Pavyzdžiui, išsiskiriančioms CO_2 dujoms nustatyti galima naudoti $\text{Ba}(\text{OH})_2$ tirpalu sudrėkintą filtro popierėlį, ant

kurio susidaro BaCO₃ nuosėdos, NH₃ dujoms – distiliuotu vandeniu sudrėkintą indikatorinį popierėlį, kurio spalva pasikeičia į mėlyną, arba fenolftaleino tirpalu sudrėkintą filtro popierėlį, kuris įgyja aviečių raudonumo spalvą.

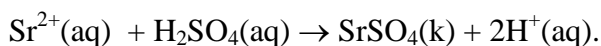
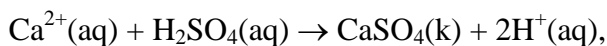
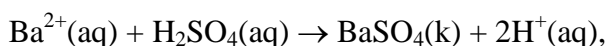
1.3. Analizės reagentų klasifikavimas

Analizinės reakcijos gali būti specifinės, atrankiosios ir grupinės. Specifinėmis vadinamos reakcijos, kai analizinis požymis būdingas tik vienam jonui ar junginiui. Atrankiosiomis vadinamos reakcijos, kai analizinis požymis būdingas keliems jonams ar junginiams. Grupinėmis vadinamos reakcijos, kai analizinis požymis būdingas panašių savybių jonų grupei. Medžiaga, sukelianti ieškomo komponento cheminį virsmą, t. y. cheminę reakciją, vadinama cheminiu reagentu. Reagentai yra skirstomi į specifinius, atrankiuosius ir grupinius.

1. Reagentas, kuris tam tikromis sąlygomis reaguoja tik su vienu mišinio jonu, vadinamas *specifiniu*. Specifiniai reagentai leidžia joną atpažinti kitų į jį panašių jonų mišinyje. Pavyzdžiui, NH₄⁺ jonui specifinis reagentas yra kalio šarmas (KOH) arba natrio šarmas (NaOH), dėl kurio susidaro NH₃ dujos. Specifinių reagentų, duodančių analizinį signalą tik su vienos rūšies jonais, yra nedaug.

2. Reagentas, reaguojantis su ribotu jonų skaičiumi, vadinamas *atrankiuoju*. Reakcijos atrankumas tuo didesnis, kuo mažesnei jonų grupei ji būdinga. Reagentas laikomas atrankiu, jei jis panašius reakcijos produktus sudaro su 2-3 jonais. Pavyzdžiui, sidabro nitratas (AgNO₃) panašiai reaguoja su Cl⁻, Br⁻, J⁻, SCN⁻, CN⁻ ir kitais jonais, todėl jis nėra atrankus. Atrankesnis yra Na₃[Co(NO₂)₆] reagentas, nes jis reaguoja tik su dviem - K⁺ ir NH₄⁺ - jonais, su abiem sudarydamas geltonos spalvos nuosėdas.

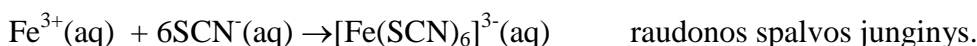
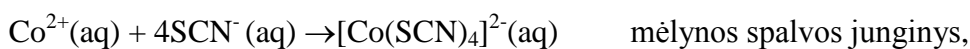
3. Reagentas, reaguojantis su jonų grupe, vadinamas *grupiniu*. Grupiniai reagentai sudaro analogiškų savybių junginius su panašias savybes turinčia jonų grupe. Pavyzdžiui, Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ jonai su H₂SO₄ sudaro vandenyje, rūgštyse ir šarmuose netirpius sulfatus:



Jei, pridėjus į tiriamąjį tirpalą grupinio regento, reakcija nevyksta, tai rodo, kad šios grupės jonų tirpale nėra.

Grupinių reagentų panaudojimas palengvina analizę. Šie reagentai naudojami analizuojant daug jonų turintį tirpalą. Grupinių reagentų paskirtis – atskirti vienos grupės jonus nuo kitų analizuojamajame tirpale esančių jonų. Naudojant grupinius reagentus, sumažinamas kitų tirpale esančių jonų trukdantis poveikis ieškomo jono atpažinimo reakcijai.

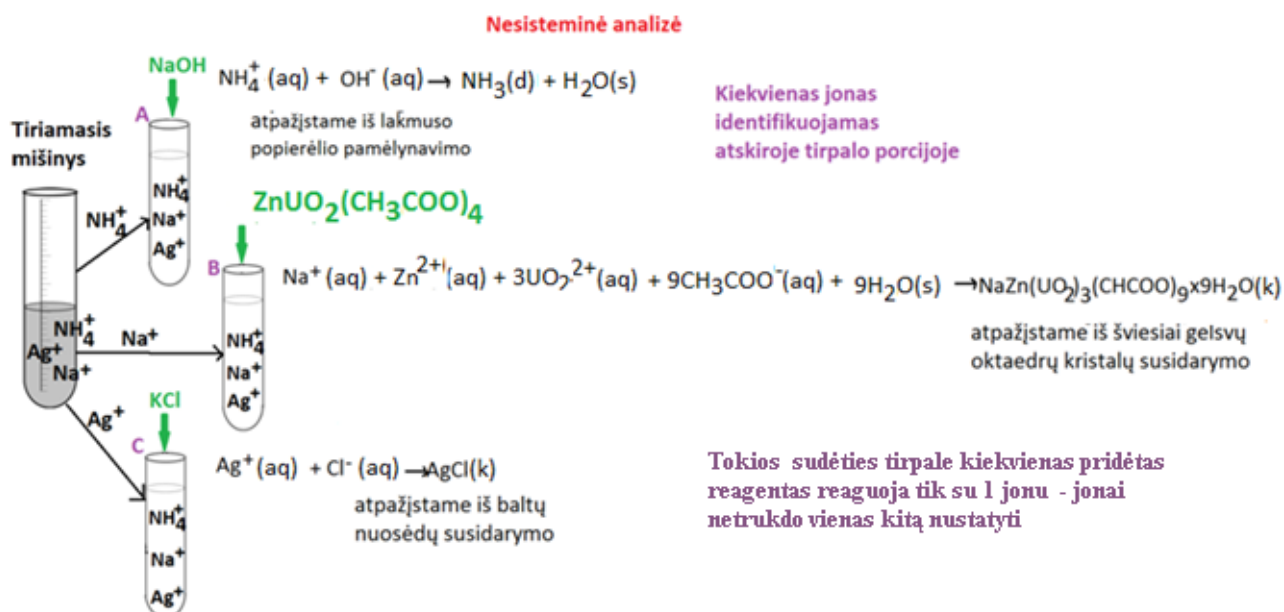
Dažnai tirpale esantys pašaliniai jonai trukdo aptikti ieškomąjį joną: patys reaguoja su reagentu arba jungiasi su ieškomais jonais, neleidami pastariesiems reaguoti su reagentu. Pašaliniai jonai reaguodami su pridėdamu reagentu sukelia pašalines nepageidaujamas reakcijas, kurių produktai keičia tirpalo ar nuosėdų spalvą, mažina reakcijos jautrį. Trukdantį nepageidaujamų jonų poveikį galima pašalinti atliekant analizinį maskavimą. Tai reakcijos, kuriomis trukdantys jonai paverčiami neaktyviais kompleksiniais arba kitokiais junginiais, nepašalinant jų iš tiriamojo tirpalo. Neorganiniais maskavimo reagentais naudojami šarminių metalų ar amonio CN^- , SCN^- , F^- , PO_4^{3-} druskos, organiniais - vyno rūgštis ($\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6$), citrinų rūgštis ($\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7$), oksalo rūgštis ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), trilonas B. Pavyzdžiui, Fe^{3+} jonai trukdo aptikti Co^{2+} jonus su NH_4SCN :



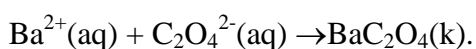
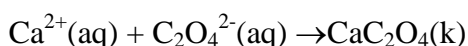
Reakcijoje susidarancio $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ intensyvi raudona spalva paslepia $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ mėlyną spalvą. Trukdantys Fe^{3+} jonai gali būti pašalinti pridėdant natrio fluorida (NaF), kuris sujungia Fe^{3+} jonus į patvarų kompleksinį anioną $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

1.4. Sisteminė ir nesisteminė analizė

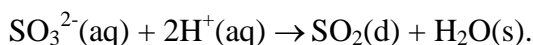
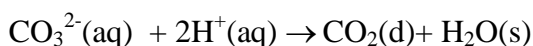
Analizinės reakcijos atliekamos makro-, pusiau mikro- ir mikro- metodais nesisteminiu ar sisteminiu būdu. Patogiausias ir greičiausias analizės metodas būtų toks, kuris leistų visus tirpale esančius jonus aptikti naudojant vien tik specifinius reagentus, nekreipiant dėmesio į tai, kokie kiti jonai yra tirpale. Metodas, kai tiriamojo tirpalo porcijos tiesiogiai veikiamos jautriais specifiniais reagentais, leidžiančiais aptikti atskirus jonus nesilaikant specialios jonų radimo sekos, vadinamas nesisteminė analize.



Tačiau tokių specifinių reakcijų, kuriomis bet kokiame jonų mišinyje būtų galima aptikti bet kurį joną, žinoma labai nedaug. Sudėtingą jonų mišinį išanalizuoti nesisteminės analizės būdu neįmanoma. Daugeliu atvejų tas pats į analizuojamą mišinį pridėdamas reagentas reaguoja ne su vienu, bet keliais tiriamajame mišinyje esančiais jonais, sudarydamas panašių savybių junginius, todėl reakcijos metu gautas analizinis signalas, pavyzdžiui, baltos nuosėdos arba išsiskyrusios dujos, neleidžia nustatyti konkretaus jono. Pavyzdžiui, jei tirpale yra Ca^{2+} ir Ba^{2+} jonų, tai pridėjus reagento natrio oksalato ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), susidarys tiek kalcio, tiek bario oksalatų baltos nuosėdos. Todėl joms iškritus, negalima pasakyti, kokie būtent jonai – kalcio ar bario - yra analizuojamame tirpale:



Pridėjus į CO_3^{2-} ir SO_3^{2-} tirpalą HCl tirpalo, išsiskiria dujos (matomi burbuliukai). Tačiau pasakyti kurie anijonai – karbonato ar sulfito - yra analizuojamame tirpale negalima, nes dujos skiriasi esant tirpale tiek karbonato, tiek sulfito jonams:



Todėl sudėtingi jonų mišiniai analizuojami atliekant sistemine mišinio analizę. Jos esmė – kiekvienas ieškomas jonas specifine reakcija identifikuojamas tik tada, kai kiti tirpale esantys ir jo aptikimui trukdantys jonai prieš tai identifikuojami ir pašalinami iš tirpalo. Sistemine analizė – jonų mišinio analizė, kai tirpale esančių jonų ieškoma nuosekliai, laikantis nustatytos jonų radimo tvarkos, naudojant grupinius ir specifinius reagentus. Atliekant sistemine analizę, siekiama analizuojamajame tirpale esančius jonus kiek įmanoma labiau atskirti vienus nuo kitų. Todėl atliekamas jonų suskirstymas į analizes grupes, remiantis atskiros grupės jonų savybių panašumu arba skirtumu grupinių reagentų atžvilgiu. Tuo tikslu analizuojamas tirpalas paeiliui veikiamas keliais grupiniais reagentais, paverčiančiais dalį jonų tam tikrais junginiais, kuriuos galima atskirti nuo kitų, analizuojamą medžiagą sudarančių jonų. Tokiu būdu, visi tiriamame tirpale esantys jonai, panaudojant grupinius reagentus, atskiriami į mažesnes analizes grupes ir kiekviena grupė analizuojama specialia sisteminės analizės eiga. Jonai skirstomi į analizes grupes remiantis jų cheminėmis savybėmis.

Katjonų mišinio sisteminės analizės
schemos pavyzdys

Tiriamasis
mėginys

Sisteminė analizė



Kurių grupių jonai yra?

Grupinių reagentų įpylimo seka

I grupė:

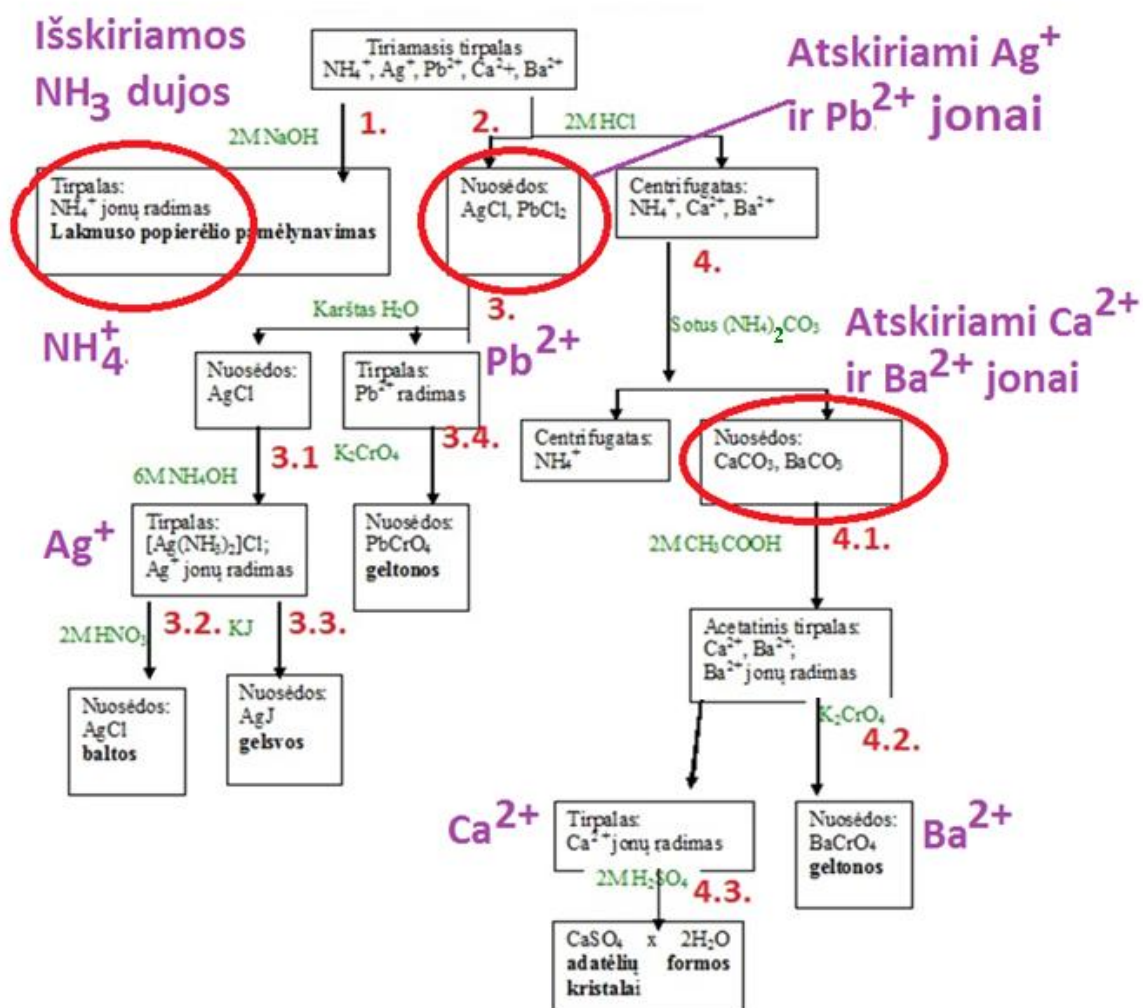
NH_4^+ - nėra grupinio reagento;

III grupė:

Ag^+ ir Pb^{2+} - grupinis reagentas HCl tirpalas

II grupė:

Ca^{2+} ir Ba^{2+} - grupinis reagentas H_2SO_4 tirpalas



1.4. Katijonų ir anijonų analizinis grupavimas

Atliekant jonų mišinio sisteminę analizę, grupiniais reagentais atskiriamos panašių savybių jonų grupės, o po to daroma šios grupės jonų analizė. Grupiniai reagentai – apibrėžtomis sąlygomis su katijonų ar anijonų grupe reaguojantys ir panašių savybių junginius sudarantys reagentai.

1.2. lentelė. Katijonų analizinės grupės ir jų savybės

Analizinė grupė, jos pavadinimas	Katijonai	Grupinis reagentas	Su grupiniu reagentu sudaro	Grupės junginių apibūdinimas
I, tirpioji	NH_4^+ , Na^+ , K^+	Nėra	-	Chloridai, sulfatai, karbonatai, hidroksidai tirpūs vandenyje.
II, sulfatinė	Ca^{2+} , Ba^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sotus arba $2\text{M H}_2\text{SO}_4$	CaCO_3 , BaCO_3 CaSO_4 , BaSO_4	Baltos spalvos karbonatų nuosėdos, netirpios vandenyje, tačiau tirpios rūgštyse. Baltos spalvos sulfatų nuosėdos, netirpios vandenyje ir rūgštyse.
III, chloridinė	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	2M HCl	AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2	Baltos spalvos chloridų nuosėdos, netirpios šaltame vandenyje, praskiestose rūgštyse.
IV, amfoterinė	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}	NaOH perteklius	$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	Baltos spalvos $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ir žalsvos spalvos $\text{Cr}(\text{OH})_3$ hidroksidai netirpūs vandenyje, tirpūs šarmuose, rūgštyse. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ jonų tirpalai žalsvai violetinės spalvos.
V, hidroksidinė	Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}	2M NaOH arba NH_4OH koncentruotas	$\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Hidroksidai netirpsta vandenyje, šarmuose, amonio hidrokside, bet tirpsta rūgštyse. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – rudos spalvos nuosėdos, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – baltos spalvos nuosėdos, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – baltos spalvos nuosėdos, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ jonų tirpalai gelsvos spalvos
VI, amoniakinė	Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}	NH_4OH koncentruotas arba $6\text{M NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Hidroksidai netirpsta vandenyje, šarmuose, tirpsta amonio hidroksido pertekliuje, rūgštyse. Amonio hidroksido pertekliuje susidaro spalvoti kompleksiniai jonai: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ - alyvų spalvos, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - pilkai rožinės spalvos ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ - pilkšvai geltonos spalvos), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - ryškiai mėlynos spalvos. Šios grupės katijonų tirpalai yra spalvoti: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - žalios spalvos, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - rožinės spalvos, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - žydros spalvos.

Analizinė grupė – su grupiniu reagentu reaguojanti katijonų arba anijonų grupė. Grupiniai reagentai palengvina ir pagreitina analizę. *Jei į tiriamąjį tirpalą įpylus grupinio reagento reakcija neįvyksta, vadinasi šios grupės jonų tirpale nėra.*

Sisteminė analizė dažniausiai taikoma katijonų mišiniams analizuoti, kadangi dauguma katijonų neturi specifinių reagentų. Sudėtingo tiriamojo mišinio katijonai į atskiras analizines grupes skirstomi rūgščių-bazių metodu. Šiuo metodu katijonai suskirstomi į šešias analizines grupes (1.2. lentelė). Kiekviena grupė turi savo grupinį reagentą, kuris sudaro panašių savybių junginius su visais grupės katijonais. Išimtį sudaro pirmoji grupė. Katijonai grupuojami pagal jų sąveiką su rūgštimis (HCl ir H₂SO₄), susidarant netirpioms druskoms, bazėmis (NaOH ir NH₄OH), susidarant tipiškiems arba amfoteriniams hidroksidams bei amoniaku (NH₃), susidarant kompleksiniams junginiams. *Katijonus nuosekliai suskirstyti į analizines grupes galima tik griežtai laikantis nurodytos darbo eigos. Nesilaikant nuoseklumo arba nekreipiant dėmesio į reakcijos vykimo sąlygas (terpės pH, temperatūra, maišymas), gaunami klaidingi rezultatai.* Vietoj laukiamų jonų, gali nusėsti ir tie, kurie turėtų likti tirpale.

Katijonų klasifikacija siejama su elementų atomų sandara ir jų padėtimi periodinėje elementų sistemoje. Katijonų sąveika su rūgštimis ir bazėmis priklauso nuo elementų atomų išorinio ir priešpaskutinio lygmens elektronų, dalyvaujančių jungčių susidaryme. Analizinės grupės siejamos su gamtinėmis izomorfinėmis V. I. Vernadskio atrastomis (1910) jonų eilėmis. Tos pačios analizinės grupės elementams būdingos izomorfinės savybės, t. y., jonai jų kristaluose gali būti pakeisti kitais tos grupės jonais. Izomorfinis vienu jonų pakeitimas kitais galimas tik esant panašioms jonų savybėms - tam pačiam cheminės jungties tipui, artimam jonų spinduliui, panašiai poliarizacinei galiai, esant tam pačiam krūviui ir kristalinės gardelės tipui.

I analizinę katijonų grupę sudaro šarminių metalų ir amonio jonai (Na⁺, K⁺, NH₄⁺). Grupinio reagento, nusodinančio visus jonus nėra, nes šios grupės katijonų druskos (chloridai, sulfatai, karbonatai ir kt.) ir hidroksidai gerai tirpsta vandenyje, todėl ši grupė vadinama tirpiąja. KOH ir NaOH hidroksidai – šarmai, NH₄OH – silpna bazė. Šarminių metalų silpnų rūgščių druskos (karbonatai, sulfidai ir kt.) hidrolizuoja, jų vandeniniai tirpalai yra baziniai (pH > 7). Amonio druskos taip pat hidrolizuoja, jų vandeniniai tirpalai yra rūgštūs (pH < 7). NH₄⁺ druskos, skirtingai nei K⁺ ir Na⁺ druskos, kaitinamos skyla. Ši amonio druskų savybė panaudojama amonio jonams iš tiriamosios medžiagos pašalinti. I grupės katijonų junginiai ir jų druskų vandeniniai tirpalai bespalviai. Spalvotos tik tos druskos, kurioms spalvą suteikia anijonai (chromatai, dichromatai, manganatai, permanganatai, heksacianoferatai (II ir III) ir heksanitrokobaltatai (III)). K⁺ ir Na⁺ jonai turi pastovų oksidacijos laipsnį, todėl jiems nebūdingos oksidacijos-redukcijos reakcijos. NH₄⁺ - sudėtinis jonas, savybėmis panašus į K⁺ jonus, stiprūs oksidatoriai amonio jonus gali oksiduoti iki laisvo azoto.

K^+ ir Na^+ jonai priklauso periodinės elementų sistemos IA grupei (s^1 -elementai) ir sudaro tą pačią izomorfinę eilę. Spinduliu NH_4^+ jonas labai panašus į K^+ jonus, jo druskos gerai tirpsta vandenyje, todėl NH_4^+ priskiriamas tai pačiai analizinei grupei. Kitų grupių jonai trukdo aptikti I grupės katijonus, todėl jų ieškoma tik atskyrus kitų grupių katijonus.

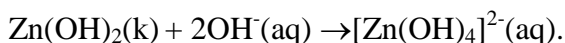
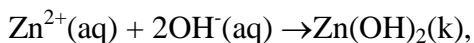
II analizinei katijonų grupei priklauso s^2 -elementų jonai (Ca^{2+} , Ba^{2+}), sudarantys mažai tirpius sulfatus. Šios grupės katijonai – šarminiai žemės metalai, esantys periodinės elementų sistemos IIA grupėje. Ca^{2+} , Ba^{2+} jonai turi patvarią aštuonių elektronų išorinio elektronų sluoksnio konfigūraciją. Ba^{2+} chemiškai aktyvesnis už Ca^{2+} jonus. Grupinis reagentas – H_2SO_4 . Sulfatų tirpumas vandenyje didėja $BaSO_4$ ($K_s = 2,5 \times 10^{-10}$ ($22^\circ C$)) < $CaSO_4$ ($K_s = 1,1 \times 10^{-5}$ ($22^\circ C$))). Kadangi $CaSO_4$ tirpumas kambario temperatūroje palyginti didelis, Ca^{2+} jonai grupiniu reagentu iš tirpalo nusodinami nepilnai. Ca^{2+} jonai pilnai nusodinami H_2SO_4 tik įpylus į tirpalą etanolio arba acetono. Kalcio ir bario sulfatai netirpsta praskiestose rūgštyse, šarmuose. Švino sulfatas ir šarminiai žemės metalai yra izomorfiniai, todėl švino sulfatas nusėda kartu su II grupės sulfatais. Vandenyje netirpsta taip pat II grupės katijonų karbonatai, fosfatai ir sulfitai, menkai tirpūs – hidroksidai. Pastarieji yra stiprios bazės, kurių stiprumas didėja $Ca(OH)_2$ < $Ba(OH)_2$. II grupės katijonai nelinkę sudaryti kompleksinių junginių, hidrolizuotis, nepasižymi oksidacinėmis-redukcinėmis savybėmis.

II grupės katijonų vandeniniai tirpalai bespalviai, druskų spalva priklauso nuo anijonų.

III analizinę katijonų grupę sudaro jonai (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}), kurių chloridai netirpūs šaltame vandenyje. Grupinis reagentas – HCl . Iš chloridų tirpiausias – $PbCl_2$. Todėl Pb^{2+} jonai gali būti nusodinami nepilnai. $PbCl_2$ tirpsta karštame vandenyje, o vėsinant vėl išsiskiria adatėlių pavidalo $PbCl_2$. Visi III grupės chloridai tirpsta koncentruotos HCl pertekliuje, sudarydami nepatvarius kompleksinius junginius $[AgCl_3]^{2-}$, $[PbCl_4]^{2-}$, $[Hg_2Cl_4]^{2-}$, kurie skiedžiant tirpalą suyra ir vėl išsiskiria nuosėdomis. $AgCl$ tirpsta amoniako, amonio karbonato, natrio tiosulfato tirpaluose. Reaguodamas su amoniaku, $PbCl_2$ sudaro netirpų švino hidroksidą, o Hg_2Cl_2 – gyvsidabrio amido chlorido nuosėdas ir metalinį gyvsidabrį. Šios grupės katijonai periodinės elementų sistemos IB, IIB ir IVA grupių p- ir d-elementai. Šių elementų atomuose visiškai užpildytas (18 elektronų) priešpaskutinio lygmens d-palygmuo. Daugelis III grupės katijonų druskų netirpsta vandenyje (išskyrus nitratus). Sidabro hidroksidas ($AgOH$) nepatvarus ir skyla į tamsiai rudos spalvos sidabro oksidą (Ag_2O), švino hidroksidui ($Pb(OH)_2$) būdingos amfoterinės savybės. III grupės katijonai hidrolizuojasi, linkę sudaryti kompleksinius junginius, oksidacijos-redukcijos reakcijose Pb^{2+} oksidacijos laipsnis gali kisti į Pb^{4+} . Jeigu tirpale yra oksidatorių, tai Hg_2^{2+} virsta Hg^{2+} jonu, o dėl reduktorių poveikio – metaliniu gyvsidabriu.

III grupės katijonų vandeniniai tirpalai yra bespalviai. III analizinės grupės katijonų junginiai, ypač gyvsidabrio ir švino, yra toksiški, todėl su jais reikia elgtis atsargiai.

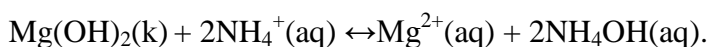
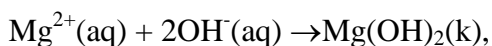
IV analizinę katijonų grupę sudaro jonai (Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}), kurių hidroksidai netirpsta vandenyje, tačiau tirpsta rūgštyse ir šarmuose, t. y. pasižymi amfoterinėmis savybėmis, o tirpios druskos lengvai hidrolizuojasi. Grupinis reagentas – NaOH. Veikiant grupiniu reagentu, IV grupės katijonai nusodinami vandeniniuose tirpaluose amfoteriniais hidroksidais $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, kurie ištirpsta NaOH pertekliuje sudarydami akvakompleksus:



Ši savybe naudojama IV katijonų grupę atskirti nuo V ir VI katijonų grupių. Amfoteriniai hidroksidai tirpsta rūgštyse, sudarydami druskas, ir šarmų pertekliuje, sudarydami kompleksinius anijonus. Tirpimas rūgštyse rodo bazinės hidroksidų savybes, o tirpimas šarmuose – rūgštines. $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ netirpsta NH_4OH , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ lengvai ištirpsta NH_4OH pertekliuje ir sudaro kompleksinį junginį $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Šia savybe Zn^{2+} jonai yra panašūs į VI grupės katijonus. IV grupės katijonų chloridai, sulfatai, nitratai gerai tirpsta vandenyje. IV katijonų grupės druskos vandenyje hidrolizuojasi. Ši savybė ypač būdinga aliuminio ir chromo junginiams. Aliuminio ir chromo sulfidai, karbonatai hidrolizuojasi visiškai, todėl šio druskos vandeniniuose tirpaluose neegzistuoja. Zn^{2+} ir Al^{3+} jonų oksidacijos laipsnis pastovus, Cr^{3+} - kintamas, todėl jis gali būti reduktorius ir dalyvauti oksidacijos-redukcijos reakcijose (veikiamas vandenilio peroksido (H_2O_2) oksiduojasi iki CrO_4^{2-}).

Al^{3+} ir Zn^{2+} jonų tirpalai yra bespalviai, Cr^{3+} - mėlynai žalios ar violetinės spalvos. Šios grupės katijonus jungia savybių panašumas pagal įstrižainę periodinėje elementų sistemoje (d-ir p-elementai).

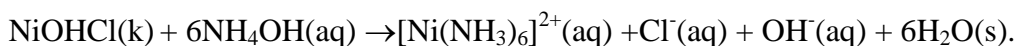
V analizinės katijonų grupės jonai (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}) turi nepilnai užpildytą priešpaskutinio lygmens elektronų sluoksnį, todėl jiems būdingos oksidacinė-redukcinės savybės. Grupinis reagentas – koncentruotas NH_4OH tirpalas arba praskiestas NaOH tirpalas. Veikiant grupiniu reagentu, V grupės katijonai vandeniniuose tirpaluose nusodinami hidroksidais $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Hidroksidai netirpsta vandenyje, šarmų ir amonio hidroksido pertekliuje (priešingai nei IV grupės jonų hidroksidai). Hidroksidai tirpsta praskiestose mineralinėse ir acto rūgštyse. Gerai tirpsta vandenyje geležies, mangano, magnio nitratai, chloridai ir sulfatai. Vandenyje netirpsta šios grupės karbonatai, fosfatai, vandenilio fosfatai. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ir $\text{Mn}(\text{OH})_2$ tirpsta koncentruotuose amonio druskų tirpaluose:



V grupės katijonai linkę sudaryti kompleksinius junginius, Fe^{3+} , Mn^{2+} dalyvauja oksidacijos-redukcijos reakcijose. V grupės jonų stiprių rūgščių tirpių druskų vandeniniai tirpalai dėl hidrolizės yra rūgštūs.

Fe^{3+} druskų tirpalai yra geltonos spalvos, Mn^{2+} - bespalviai arba šviesiai rožinės spalvos, Mg^{2+} - bespalviai.

VI analizinės katijonų grupės jonai (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) yra dvikrūviai jonai. Jie sudaro mažai tirpius sulfidus ir patvarius, gerai vandenyje tirpstančius amoniakatus. Grupinis reagentas – koncentruotas (25%) NH_4OH tirpalo perteklius. Veikiami grupiniu reagentu, VI grupės katijonai vandeniniuose tirpaluose nusodinami bazinėmis druskomis (CuOHCl , CoOHCl , NiOHCl), kurios ištirpsta NH_4OH pertekliuje susidarant amoniakiniam kompleksams $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



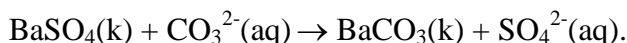
Ši savybė leidžia atskirti VI grupės katijonus nuo kitų grupių, todėl amonio hidroksido tirpalas yra VI grupės grupinis reagentas. Amoniakinių kompleksų tirpalai patvarūs, išskyrus pilkai gelsvos spalvos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, kuris palaipsniui oksiduojasi oro deguonimi susidarant $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, ir tirpalo spalva keičiasi į pilkai rožinę. Esant tirpale oksidatoriams, ši reakcija įvyksta akimirksniu. Cu^{2+} ir Ni^{2+} reaguodami su šarmais sudaro amorfinės $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nuosėdas, Co^{2+} - mėlynos spalvos tirpią bazinę druską CoOHCl , kuri šarmo pertekliuje virsta rožiniu hidroksidu $\text{Co}(\text{OH})_2$. Veikiamas oro deguonimi, $\text{Co}(\text{OH})_2$ palaipsniui rusvėja ir virsta rudu $\text{Co}(\text{OH})_3$. Šios grupės katijonų hidroksidai netirpsta vandenyje, NaOH , KOH pertekliuje, tačiau tirpsta mineralinėse rūgštyse, NH_4OH pertekliuje. Cu^{2+} ir Co^{2+} turi kintantį oksidacijos laipsnį, todėl jiems rasti taikomos ir oksidacijos-redukcijos reakcijos.

Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} tirpalai dėl susidariusių akvakompleksų turi charakteringą spalvą: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - žalios spalvos, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - rožinės spalvos, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - žydros spalvos. Visi šios grupės katijonai yra d-elementai (nuo d^7 iki d^{10}) ir dėsningai išdėstyti periodinėje elementų sistemoje pagal vertikale ir horizontale.

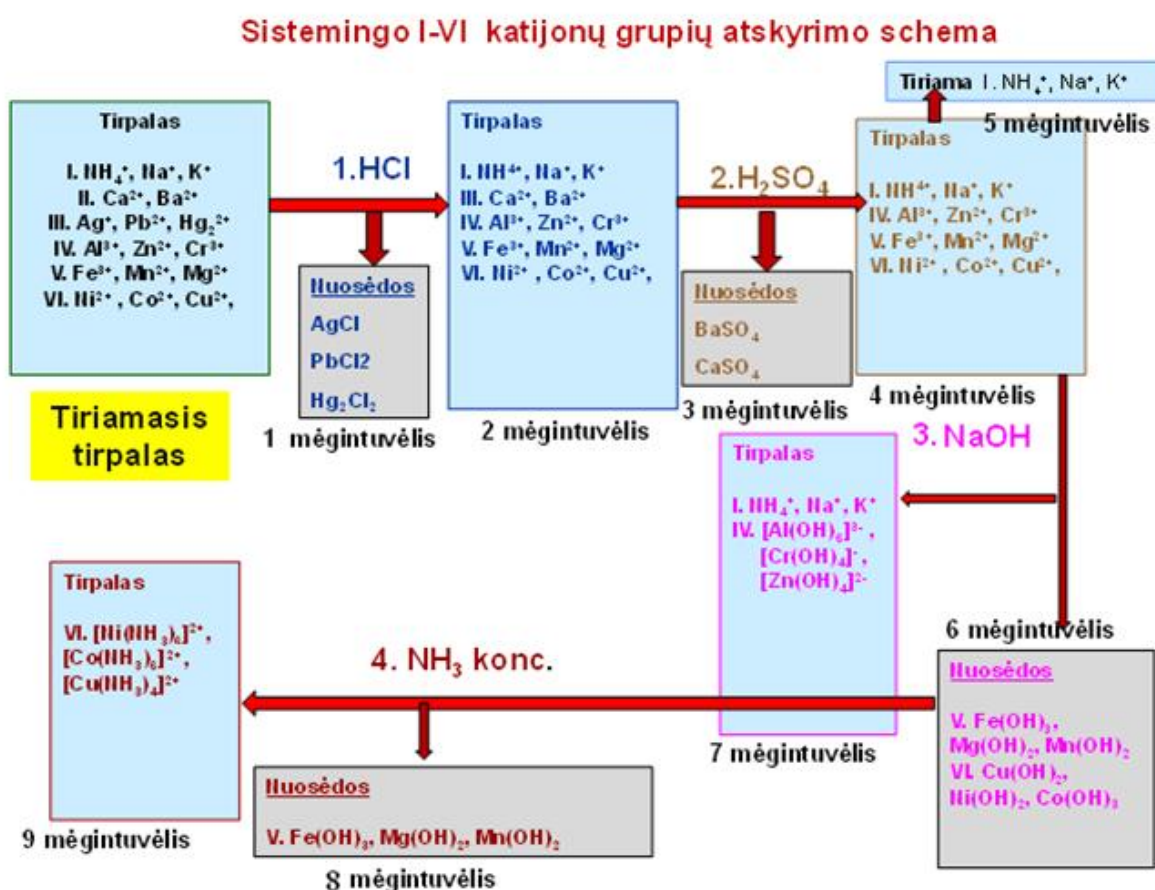
Atliekant sisteminę katijonų analizę rūgščių – bazių metodu, iš pradžių 2M HCl rūgšties tirpalu atskiriami mažai tirpūs chloridai (III grupės katijonai), toliau, pašalinus iš tirpalo chloridų nuosėdas, 2M H_2SO_4 tirpalu – mažai tirpūs sulfatai (II grupės katijonai). Atskiroje likusio tirpalo dalyje analizuojami I grupės katijonai. Toliau tirpale 2M NaOH tirpalo pertekliumi (arba 6M NaOH tirpalu) nusodinami mažai tirpūs hidroksidai (V ir VI grupės katijonai). Tirpale lieka šarmuose ištirpę hidroksidai (IV grupė katijonai) ir I grupės katijonai. V ir VI grupių hidroksidų nuosėdas veikiant koncentruoto NH_4OH tirpalu (arba 6 M NH_4OH tirpalo perteklius + NH_4Cl tirpalas) atskiriami tirpūs amoniakatai (VI grupės katijonai), o netirpūs V grupės katijonų hidroksidai lieka nuosėdų pavidalu tirpale. Toliau tiriamos atskirtos analizinės katijonų grupės.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ tirpsta amonio druskų tirpaluose, todėl, veikiant NH_4OH + NH_4Cl , Mg^{2+} jonai gali pereiti į tirpalą kartu su VI grupės katijonų amoniakiniais kompleksais. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ taip pat tirpsta

amonio druskų tirpaluose, tačiau ore veikiamas deguonies Mn(II) oksiduojasi iki Mn(IV), kurio hidroksidas amonio druskų tirpaluose yra netirpus. Netirpių CaSO_4 , BaSO_4 pavidale esantys II grupės kationai į tinkamą analizei formą pervedami virinant sulfatus su koncentruotu sodos (Na_2CO_3) tirpalu:



Gautos BaCO_3 ir CaCO_3 nuosėdos atskiriamos nuo tirpalo, iš jų, plaunant vandeniu, pašalinami SO_4^{2-} jonai, tirpinamos CH_3COOH rūgštyje ir gautas tirpalas analizuojamas.



Jei atliekant sisteminę analizę grupiniais reagentais aptikti tik vienos grupės kationai, tai jie atskiriami grupiniu reagentu, nuosėdos nucentrifuguojamos, atliekant šios grupės sisteminę analizę, nustatoma, kokių yra kationų. Jeigu panaudojant grupinius reagentus, aptiktos kelios kationų grupės, kiekviena grupė analizuojama atskirai sisteminės analizės būdu.

Nustačius kationus ieškoma anijonų. Daugelis elementų vandeniniuose tirpaluose būna anijonų pavidalo. Anijonai – elementų atomai ar atomų grupės, turinčios neigiamą krūvį. Anijonai egzistuoja vandeniniuose ir nevandeniniuose tirpaluose, lydiniuose bei joninę gardelę turinčiose kristalinėse medžiagose. Anijonus sudaro tik p- ir rečiau d-elementai, kurių poliarizuojančios savybės, palyginti su s-elementais, žymiai stipresnės. Todėl dauguma anijonų – tai elementų kompleksai su deguonimi. Vieni anijonai sudaryti tik iš vieno atomo: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} (nedeguninių rūgščių anijonai), kiti – iš

kelių atomų: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- (deguoninių rūgščių anijonai), SCN^- (kitų rūgščių anijonai) ir t. t. Anijonams surasti dažnai tinka tos pačios, kaip ir katijonams, reakcijos, pavyzdžiui, ieškant Ba^{2+} katijonų, Ba^{2+} jonai veikiami SO_4^{2-} anijonais. Susidaro vandenyje netirpus BaSO_4 . Ir atvirkščiai, SO_4^{2-} anijonai gali būti atpažįstami Ba^{2+} jonais. Sisteminė anijonų analizė yra sudėtinga, todėl retai atliekama anijonams atpažinti. Anijonai dažniausiai analizuojami nesisteminio būdu specifinėmis reakcijomis arba kelių reakcijų nesudėtingais deriniais skirtingose analizuojamojo tirpalo porcijose. Anijonų radimas grindžiamas tokiu pačiu principu kaip ir katijonų - kiekviena anijonų rūšis su tam tikrais reagentais sudaro cheminius junginius, kuriuos galima lengvai atpažinti pagal jų išorinius požymius. Ir katijonams, ir anijonams rasti taikomos specifinės ir grupinės reakcijos. Analizės pagreitinimui anijonai taip pat grupuojami į analizes grupes. Grupiniai reagentai anijonų analizėje naudojami ne anijonams sugrupuoti ir atskirti, bet anijonų grupei aptikti. Jei naudojant grupinį reagentą, nestebimi tai grupei būdingi analiziniai požymiai, daroma išvada, kad tos grupės anijonų tirpale nėra. Anijonų skirstymas į grupes nėra toks griežtas, kaip katijonų, nes nėra reagentų, leidžiančių suskirstyti visus anijonus į analizes grupes. Dažniausiai anijonai grupuojami, atsižvelgiant į jų patvarumą rūgščių poveikiui, bario bei sidabro druskų tirpumą ir oksidacines-redukcinės savybes.

Atsižvelgiant į patvarumą rūgštims, bario ir sidabro druskų tirpumą, anijonai skirstomi į keturias analizes grupes.

I anijonų grupei priskiriami CO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , NO_2^- jonai, kuriems reaguojant su mineralinėmis rūgštimis (HCl , H_2SO_4), išsiskiria dujiniai reakcijos produktai. Šios grupės anijonai, kaip ir II grupės, nusodinami BaCl_2 iš neutralių ar silpnai šarminių tirpalų (pH 7–9). Susidariusių bario druskų tirpumas rūgštyse yra skirtingas:

- a) CO_3^{2-} , S^{2-} bario druskos tirpsta praskiestose mineralinėse ir acto rūgštyse;
- b) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , NO_2^- bario druskos tirpsta praskiestose mineralinėse rūgštyse.

I grupės anijonų sidabro druskos netirpios vandenyje, bet, skirtingai nuo III grupės anijonų, tirpios praskiestoje HNO_3 rūgštyje. I grupės anijonų švino druskos netirpios vandenyje.

II anijonų grupei priskiriami jonai SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, kurie nusodinami BaCl_2 iš neutralių ar silpnai šarminių tirpalų (pH 7–9). Susidariusių bario druskų tirpumas rūgštyse yra skirtingas:

- a) BaSO_4 netirpsta praskiestose mineralinėse ir acto rūgštyse;
- b) PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ bario druskos tirpsta praskiestose mineralinėse ir acto rūgštyse;
- c) F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ bario druskos tirpsta praskiestose mineralinėse rūgštyse.

II grupės anijonų sidabro druskos netirpios vandenyje, bet, skirtingai nuo III grupės anijonų, tirpios praskiestoje HNO_3 rūgštyje. Ag_2SO_4 nuosėdos iškrenta tik iš koncentruotų tirpalų. II grupės anijonų švino druskos netirpios vandenyje.

III anijonų grupei priskiriami jonai Cl^- , I^- , Br^- , SCN^- , kurie nusodinami AgNO_3 . Šių anijonų sidabro druskos netirpsta praskiestoje HNO_3 rūgštyje. III grupės anijonų bario druskos, skirtingai nuo I ir II grupės anijonų, tirpios vandenyje. III grupės anijonų švino druskos netirpios vandenyje.

IV anijonų grupei priskiriami jonai NO_3^- , CH_3COO^- , ClO_4^- , kurių bario ir sidabro druskos tirpios vandenyje.

1.3. lentelė. Anijonų klasifikacija remiantis dujų bei mažai tirpių druskų susidarymu

Analizinė grupė	Anijonai	Grupinis reagentas	Grupės apibūdinimas
I	CO_3^{2-} (karbonatas), S^{2-} (sulfidas), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (tiosulfatas), SO_3^{2-} (sulfitas), NO_2^- (nitritas)	2M HCl arba 2M H_2SO_4	Išsiskiria dujos: CO_2 be spalvos ir kvapo, H_2S nemalonaus kvapo, SO_2 (stovint ir šildant skiriasi S), SO_2 aštraus kvapo, $\text{NO}+\text{NO}_2$ raudonai rudos dusinančios
II	SO_4^{2-} (sulfatas), PO_4^{3-} (fosfatas), $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (boratas), F^- (fluoridas), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (oksalatas)	BaCl_2 neutralioje arba silpnai šarminėje terpėje	BaSO_4 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaB_4O_7 , BaF_2 , BaC_2O_4 . Baltos spalvos druskos netirpsta vandenyje, tačiau tirpsta HCl rūgštyje, išskyrus BaSO_4
III	Cl^- (chloridas), I^- (jodidas), Br^- (bromidas), SCN^- (tiocianatas).	$\text{AgNO}_3 + 2\text{M HNO}_3$	AgCl – baltos spalvos nuosėdos, AgI – šviesiai geltonos spalvos nuosėdos, AgBr – blyškiai gelsvos spalvos nuosėdos, AgSCN – baltos spalvos nuosėdos. Ag druskos netirpsta vandenyje ir 2M HNO_3 rūgštyje
IV	NO_3^- (nitratas), CH_3COO^- (acetatas), ClO_4^- (perchloratas)	Nėra	Sidabro ir bario druskos tirpsta vandenyje

Atsižvelgiant į sąveiką su oksidatoriais ir reduktoriais, anijonai skirstomi į tris analizes grupes.

I anijonų grupę sudaro jonai oksidatoriai: NO_2^- , NO_3^- , ClO_4^- . Grupinis reagentas – kalio jodido (KI) tirpalas rūgščioje terpėje, kurį anijonai oksiduoja iki jodo (I_2), atpažįstamo krakmolo kleisteriu (mėlyna spalva) arba iš pamėlynavusio krakmolo popierėlio, laikomo virš mėgintuvėlio, ar organiniais tirpikliais (chloroformu, benzenu).

II anijonų grupei priskiriami jonai reduktoriai: S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- , $C_2O_4^{2-}$, Cl^- , I^- , Br^- , SCN^- . Grupinis reagentas - $KMnO_4$ tirpalas rūgščioje terpėje, kuris išblunka dėl redukcijos su anijonais. Kai kurie anijonai (S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}) gali redukuoti ir jodo I_2 tirpalą.

III anijonų grupei priklauso jonai, neturintys oksidacinių-redukcinių savybių: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $B_4O_7^{2-}$, CH_3COO^- , F^- . Jie nereaguoja nei su $KMnO_4$ ar I_2 tirpalu, nei su KI tirpalu.

Grupiniais reagentais nustatoma grupė, kuriai priklauso analizuojamos medžiagos anijonai, tada atliekamos šiems anijonams būdingos atpažinimo reakcijos

1.4. lentelė. Anijonų klasifikacija atsižvelgiant į oksidacines-redukcinės savybes

Analizinė grupė	Anijonai	Grupinis reagentas	Grupės apibūdinimas
I	NO_2^- , $*NO_3^-$, ClO_4^-	$KI + 6M H_2SO_4$	Anijonai oksidatoriai
II	a) S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} b) S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , NO_2^- , $**C_2O_4^{2-}$, $***Cl^-$, I^- , Br^- , SCN^-	a) I_2 b) $KMnO_4 + 6M H_2SO_4$	Anijonai reduktoriai
III	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $B_4O_7^{2-}$ CH_3COO^- , F^-	Nėra	Indiferentiniai anijonai

* NO_3^- jonas silpnai rūgščioje terpėje nereaguoja su KI ,

** $C_2O_4^{2-}$ jonas blukina $KMnO_4$ tik šildant,

*** Cl^- jonas labai lėtai reaguoja su $KMnO_4$.

1.1. Laboratorinis darbas. I, II GRUPĖS KATIJONŲ ANALIZĖ

Darbo tikslas – išmokti atpažinti I ir II grupės katijonus.

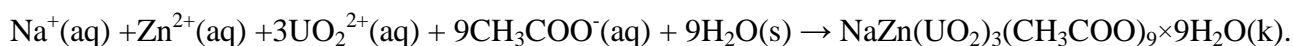
Darbo eiga – pirmiausia išmokite atpažinti jonus atlikdami atpažinimo reakcijas su katijonų standartų tirpalais. Įsidėmėkite reakcijos produktų spalvą, kristalų formą, tirpumą ir pan. Sąsiuvinyje pasižymėkite pastabas apie reakcijos eigą, sąlygas. Tai pirmoji darbo dalis. Antroji dalis – remdamiesi pateikta metodika, įgyta patirtimi, identifikuokite jonus tirti gautame nežinomos sudėties mišinyje. Dirbkite susikaupę, apgalvodami kiekvieną operaciją. Būkite atidūs pasirinkdami reikalingus reagentus bei savuosius reakcijų medžiagų mišinius mėgintuvėliuose. Neužmirškite, indai kiekvienai naujai reakcijai privalo būti švarūs! Reakcijoms atlikti ir indams perplauti naudojamas tik distiliuotas vanduo! Svarbu – atliekant reakcijas mėgintuvėliuose, būtina reakcijos mišinį išmaišyti stikline lazdele ir tik tada vertinti analizinį signalą! Jei neaišku, ar yra mėgintuvėlyje nuosėdų arba kokia nuosėdų spalva – reakcijos mišinį centrifuguokite. Taip lengviau įvertinti mėgintuvėlio dugne susikaupusias nuosėdas. Atminkite, kad dideli charakteringos formos kristalai mikrokristaloskopinių reakcijų metu susidaro lėtai besimaišančiuose nedidelės koncentracijos tirpaluose, be to, kristalams susiformuoti reikia laiko. Nesusidarant būdingiems kristalams, tiriamąjį tirpalą 2-3 kartus praskieskite vandeniu ir pakartokite reakciją su lašu skiesto tirpalo. Kristalizaciją paspartina reakcijos mišinio šildymas (ant kaitinimo plytelės) bei objekcinio stiklelio trynimasis lazdele lašo dugne. Taip pat mikrokristaloskopinę reakciją galima atlikti su sausai ant objekcinio stiklelio išgarintu tiriamojo tirpalo lašu.

I analizinė katijonų grupė (Na⁺, K⁺, NH₄⁺)

Na⁺ jonų reakcijos

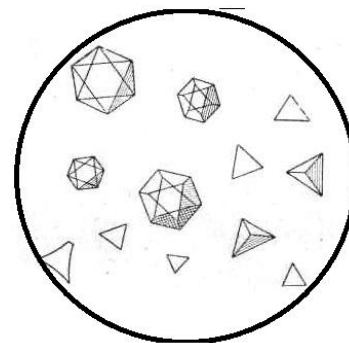
1. Mikrokristaloskopinė reakcija

Neutralūs ar acto rūgštimi parūgštinti natrio druskų tirpalai su zinko uranilo acetatu sudaro charakteringus žalsvai gelsvus kristalus:



K⁺ jonai su šiuo reagentu gali sudaryti adatos formos KZn(UO₂)₃(CH₃COO)₉ × 9H₂O kristalus. Atlikite reakciją ir palyginkite KZn(UO₂)₃(CH₃COO)₉ × 9H₂O ir NaZn(UO₂)₃(CH₃COO)₉ × 9H₂O kristalų pavidalą!

Reakcijos atlikimas. Ant objektinio stiklelio dedamas tiriamojo tirpalo lašas, šalia – reagento $(\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8)$ lašas. Lašai lėtai sujungiami stikline lazdele. Pro mikroskopą matomi žalsvai geltoni tetraedrai ir oktaedrai.



$\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kristalai

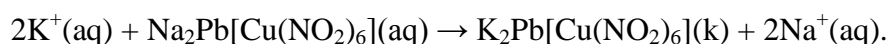
2. Liepsnos reakcija

Atlikimas. Chromonikelio viela suvilgoma koncentruotu HCl tirpalu ir kaitinama, kol pranyksta geltona liepsnos spalva. Na^+ radimo reakcija atliekama tik nedažančia liepsnos viela. Nuvalyta viela panardinama į tiriamąjį tirpalą arba sausos tiriamosios medžiagos miltelius ir kaitinama viršutinėje bespalvės degiklio liepsnos dalyje. Viela į tirpalą merkiama negiliai, kad neužsiterštų visas jos paviršius. Geltona keletą sekundžių išsilaikanti liepsnos spalva rodo, kad tirpale yra natrio jonų. Reakcija labai jautri, todėl geltona liepsnos spalva gali atsirasti net tada, jei tiriamasis tirpalas yra tik užterštas natrio junginiais.

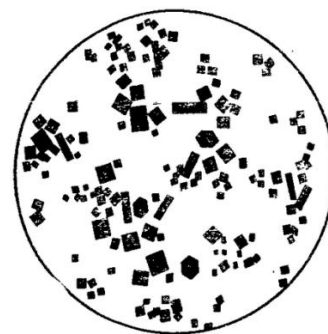
K^+ jonų reakcijos

1. Mikrokristaloskopinė reakcija

Reakcijos atlikimas. Ant objektinio stiklelio užlašinamas lašas tiriamojo tirpalo, šalia – lašas natrio-švino-vario-nitrito tirpalo. Lašus sujungus lazdele, po 1-2 min. susidaro pro mikroskopą matomi juodi ar tamsiai rudi kubai:



Atminkite, NH_4^+ jonai trukdo reakcijai – su šiuo reagentu sudaro identiško pavidalo kristalus. Išbandykite!



$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ kristalai

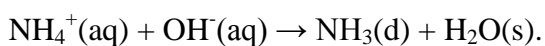
2. Liepsnos reakcija

Kalio junginiai nudažo bespalvę liepsną violetine spalva. Jeigu tiriamajame tirpale yra natrio, į liepsnos spalvą reikia žiūrėti per mėlynos spalvos filtrą (kobalto turintį stiklą ar indigotino tirpalo prizmę), kuris absorbuoja natrio skleidžiamus geltonus spindulius, o violetinius praleidžia.

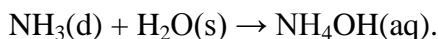
NH_4^+ jonų reakcijos

1. Dujinio amoniako susidarymo reakcija

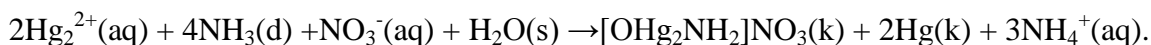
Stiprūs šarmai išstumia iš amonio druskų tirpalų dujinį amoniaką:



Reakcijos atlikimas. Truputis tiriamosios sausos medžiagos arba 3-4 lašai tirpalo įpilami į mėgintuvėlį ir pridedami 3-4 lašai 6 M KOH arba NaOH šarmo tirpalo. Ant mėgintuvėlio uždedama vandeniui sudrėkinta raudona lakmuso arba universalus indikatorius juostelė (galima panaudoti ir fenolftaleino tirpalu suvilgytą filtravimo popieriaus gabalėlį) ir mėgintuvėlis atsargiai šildomas vandens vonelėje. Nuo susidariusio amonio hidroksido indikatorinio popierėlio juostelė pamėlynuoja, o bespalvis filtravimo popierėlis nusidažo aviečių spalva:

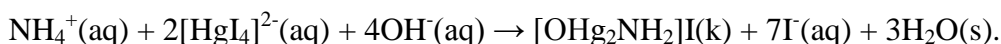


Vietoj indikatorinio popierėlio taip pat galima imti gyvsidabrio nitrato ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$) tirpalu suvilgytą filtravimo popierėlį, kuris pajuosta nuo išsiskiriančio amoniako poveikio susidarančio metalinio gyvsidabrio:



2. Neslerio reakcija

Neslerio reagentas ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) amonio druskų tirpaluose išskiria rausvai rusvas oksidimerkuramido nuosėdas, o jei yra labai mažai amonio jonų, tirpalas nusidažo geltonai:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinamas 1 lašas amonio druskos tirpalo ir 2-3 lašai Neslerio reagento, atsiranda rausvai rusvos nuosėdos.

Reakcija turi būti atliekama šarminėje terpėje, nes rūgštys suardo Neslerio reagentą ir išskiria raudonas HgI_2 nuosėdas, spalva panašias į $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{I}$ nuosėdas. Tokiu būdu, nesant analizuojamajame tirpale amonio jonų, galima apsirikti.

Reakcijai kliudo kitų grupių katijonai, kurie suardo Neslerio reagentą su KOH sudarydami netirpius hidroksidus. Kai tirpale yra kitų grupių metalų jonų, jiems atskirti, į tirpalą papildomai įlašinama pora lašų KOH, išsiskyrusios nuosėdos atskiriamos centrifuguojant ir tirpale atliekama Neslerio reakcija.

1.5. lentelė. I analizinės grupės katijonų sąveika su įvairiais reagentais

Reagentai	Jonai		
	K^+	Na^+	NH_4^+
$\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$	$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ Juodos kristalinės nuosėdos (pro mikroskopą – juodi kubai)	-	$(\text{NH}_4)_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ Juodos kristalinės nuosėdos (pro mikroskopą – juodi kubai)
$\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$	$\text{KZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \times 9\text{H}_2\text{O}$ Samanų spalvos kristalinės nuosėdos (pro mikroskopą – adatos)	$\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \times 9\text{H}_2\text{O}$ Samanų spalvos kristalinės nuosėdos (pro mikroskopą – tetraedrai ir oktaedrai)	-

			1.5. lentelės tęsinys
$K_2[HgI_4] + KOH$	-	-	$[OHg_2NH_2]I$ Rausvai rudos nuosėdos
NaOH	-	-	NH_3 dujos kaitinant
Liepsnos spalva	Violetinė	Geltona	-

II analizinė katijonų grupė (Ca^{2+} , Ba^{2+})

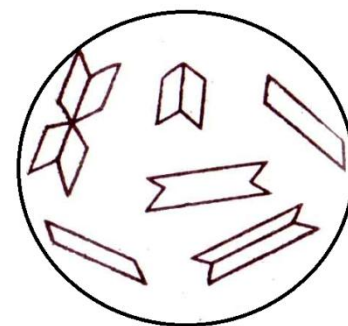
Ca^{2+} jonų reakcijos

1. Mikrokristaloskopinė reakcija

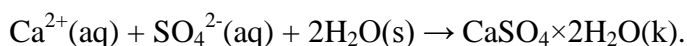
Reakcijos atlikimas. Ant objektinio stiklelio užlašinamas tiriamojo tirpalo lašas, šalia – lašas 2M H_2SO_4 tirpalo. Lašai sujungiami stikline lazdele. Silpnai pašildžius, išsiskiria ilgos gipso adatėlės, o jei kalcio daugiau, susidaro rombai:



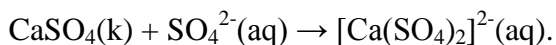
$CaSO_4 \times 2H_2O$ kristalai,
gauti iš praskiestų tirpalų



$CaSO_4 \times 2H_2O$ kristalai,
gauti iš koncentruotų tirpalų



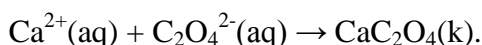
Susidaręs $CaSO_4$ tirpsta amonio sulfate $(NH_4)_2SO_4$:



Ši mikrokristaloskopinė reakcija tinka Ca^{2+} nustatyti, esant tirpale Ba^{2+} , nes Ba^{2+} jonai su SO_4^{2-} jonais sudaro smulkius $BaSO_4$ kristalus, besiskiriančius nuo gipso adatėlių. Išbandykite! $BaSO_4$ netirpsta amonio sulfato tirpale.

2. Reakcija su amonio oksalatu

Amonio oksalatas neutraliuose arba acto rūgštimi parūgštintuose tirpaluose išskiria baltas kristalines nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse, bet netirpstančias acto rūgštyje:

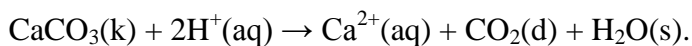
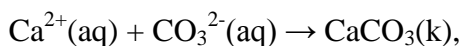


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo ir 2-3 lašai 2 M $(NH_4)_2C_2O_4$ tirpalo. Nuosėdos gali iškristi ne iš karto.

Reakcijai trukdo Ba^{2+} jonai, sudarantys su amonio oksalatu analogiškas nuosėdas.

3. Reakcija su amonio karbonatu

Amonio karbonatas ((NH₄)₂CO₃) kalcio druskų tirpaluose išskiria baltas kalcio karbonato nuosėdas, tirpstančias acto ir mineralinėse rūgštyse:



Reakcijai trukdo Ba²⁺ jonai, sudarantys analogiškas nuosėdas su (NH₄)₂CO₃.

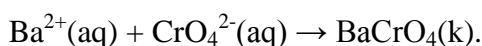
4. Liepsnos reakcija

Lakieji kalcio junginiai, ypač chloridas, nudažo bespalvę liepsną plytų raudonumo spalva. Kalcio liepsnai būdingi trumpi žybtelėjimai.

Ba²⁺ jonų reakcijos

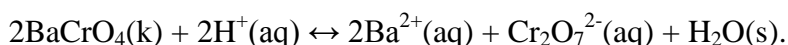
1. Reakcija su kalio chromatu arba dichromatu

Kalio chromatas (K₂CrO₄) neutraliuose arba acto rūgštimi parūgštintuose tirpaluose sudaro geltonas kristalines bario chromato nuosėdas:

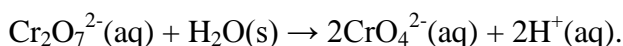


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo ir 1-2 lašai K₂CrO₄ tirpalo.

Bario chromato nuosėdos netirpsta vandenyje ir praskiestoje acto rūgštyje, skirtingai nei CaCrO₄, bet tirpsta mineralinėse rūgštyse;

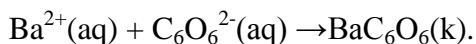


Dichromatai (K₂Cr₂O₇) iš bario tirpalų taip pat išskiria BaCrO₄ nuosėdas, nes hidrolizuodamasis dichromatas sudaro chromatą:



2. Reakcija su natrio rodizonatu

Reakcijos atlikimas. Ant filtravimo popieriaus gabalėlio užlašinamas neutralaus (!) tiriamojo tirpalo lašas. Dėmė paveikiama natrio rodizonato (Na₂C₆O₆) tirpalu. Dėl susidariusių BaC₆O₆ nuosėdų dėmė įgyja raudonai rudą spalvą:

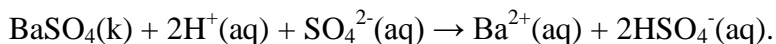
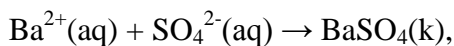


Paveikta 1 lašu 0,5 M HCl tirpalu, dėmė tampa ryškiai raudona.

Ca²⁺ su natrio rodizonatu reaguoja tik esant šarminei terpei, susidaro violetinės spalvos Ca₂C₆O₆ nuosėdos.

3. Reakcija su sieros rūgštimi

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį su 1-2 lašais tiriamojo tirpalo įlašinama 2 M H₂SO₄. Išsiskiria baltos smulkios kristalinės nuosėdos, netirpstančios praskiestose mineralinėse rūgštyse, bet šiek tiek tirpstančios koncentruotoje H₂SO₄:



Sočiajame kalio permanganato (KMnO₄) tirpale Ba²⁺ jonai su sieros rūgštimi sudaro violetines BaSO₄ nuosėdas, kurių spalvos neišblukina reduktoriai, nes kalio permanganatas ir bario sulfatas yra izomorfiniai ir sudaro mišrius kristalus.

Reakcijos atlikimas. Mėgintuvėlyje 2-3 lašai bario druskos sumaišoma su 3-4 lašais sočiojo KMnO₄ tirpalo ir 2-3 lašais 2M H₂SO₄. Mišinys pašildomas iki virimo, centrifuguojamas, nupilamas tirpalas. Nuosėdos suplakamos su reduktoriumi (oksalo rūgšties (H₂C₂O₄) arba natrio sulfito (Na₂SO₃)₂ tirpalu), pakaitinama iki virimo ir centrifuguojama. Tirpalas netenka spalvos, o nuosėdos išlieka violetinės spalvos. Šiai reakcijai Ca²⁺ jonai netrukdo.

4. Liepsnos reakcija

Lakieji bario junginiai, ypač chloridas, nudažo bespalvę liepsną geltonai žalia spalva.

1.6. lentelė. II analizinės grupės katijonų sąveika su įvairiais reagentais

Reagentai	Jonai	
	Ca ²⁺	Ba ²⁺
H ₂ SO ₄	CaSO ₄ Baltos kristalinės nuosėdos, tirpstančios (NH ₄) ₂ SO ₄	BaSO ₄ Baltos kristalinės nuosėdos, tirpstančios koncentruotoje H ₂ SO ₄
(NH ₄) ₂ CO ₃	CaCO ₃ Baltos kristalinės nuosėdos, tirpstančios acto ir mineralinėse rūgštyse	BaCO ₃ Baltos kristalinės nuosėdos, tirpstančios acto ir mineralinėse rūgštyse
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄ Baltos nuosėdos, netirpstančios acto ir tirpstančios mineralinėse rūgštyse	BaC ₂ O ₄ Baltos nuosėdos, netirpstančios acto ir tirpstančios mineralinėse rūgštyse
K ₂ CrO ₄	-	BaCrO ₄ Geltonos nuosėdos, tirpstančios mineralinėse rūgštyse.

I ir II grupės katijonų mišinio sisteminės analizės eiga

Tirti gautame nežinomos sudėties tirpale gali būti bet koks skaičius bet kurių I, II grupių katijonų. Todėl sisteminės analizės būdu patikrinamas kiekvieno jono buvimas tirpale.

Analizė pradedama NH₄⁺ jonų buvimo patikrinimu

nurodytomis reakcijomis. Po to ieškomi Na⁺ jonai. Jei amonio jonų yra, K⁺ jonai identifikuojami tik pašalinus NH₄⁺.

1. NH_4^+ jonų identifikavimas

1-2 lašai tiriamojo tirpalo kaitinami mėgintuvėlyje įpylus 2-4 lašus 2 M NaOH. Ant mėgintuvėlio uždedamas vandeniui sudrėkintas indikatorinis popierėlis. Amonio jonų buvimas tikrinamas ir su Neslerio reagentu.

2. Na^+ jonų identifikavimas

Ant objektinio stiklelio dedamas lašas tiriamojo tirpalo ir atliekama mikrokristaloskopinė reakcija su cinko uranilo acetatu.

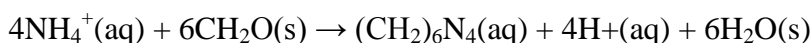
3. K^+ jonų identifikavimas

a) jei amonio jonų nėra

Ant objektinio stiklelio užlašinamas lašas tiriamojo tirpalo ir atliekama mikrokristaloskopinė reakcija su $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

b) jei amonio jonų yra

Jei buvo rasti NH_4^+ jonai, juos reikia pašalinti iš tirpalo, nes amonio jonai trukdo aptikti K^+ jonus. Tam į mėgintuvėlį įlašinami 5-7 lašai tiriamojo tirpalo ir pridedama 10-13 lašų formaldehido CH_2O tirpalo. Amonio jonai surišami į urotropiną:

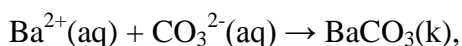
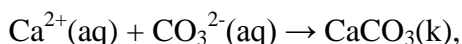


Pašalinus amonį, lašas tirpalo užlašinamas ant objektinio stiklelio ir atliekama mikrokristaloskopinė reakcija su $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

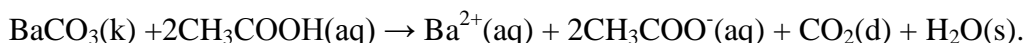
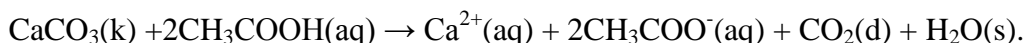
Ca^{2+} jonų buvimą galima patikrinti pradinio tiriamojo tirpalo laše mikrokristaloskopine reakcija. Tačiau šiai reakcijai gali trukdyti Ba^{2+} jonai. Tokiu atveju grupinio reagento $(NH_4)_2CO_3$ tirpalu kalcio ir bario jonai atskiriami nuo I grupės katijonų netirpių karbonatų nuosėdomis.

4. Nusodinimas grupiniu reagentu

Į mėgintuvėlį įlašinama 10-20 lašų tiriamojo I, II grupės katijonų tirpalo ir lašinamas sotus $(NH_4)_2CO_3$ tirpalas, kol nustoja skirtis $CaCO_3$ ir $BaCO_3$ nuosėdos:



Mišinys išmaišomas, centrifuguojamas. Nuosėdos atskiriamos nuo tirpalo. Centrifugatas išpilamas. Karbonatų nuosėdos ištirpinamos šildant nedideliame 2 M CH_3COOH kiekyje:



5. Ba^{2+} jonų identifikavimas

Gautame acetatiniame tirpale atliekama Ba^{2+} jonų radimo reakcija. Į atskirą mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai acto rūgštimi parūgštinto tirpalo, įlašinama po porą lašų K_2CrO_4 tirpalų. Jei yra Ba^{2+} , išsiskiria geltonos $BaCrO_4$ nuosėdos.

6. Ca^{2+} jonų identifikavimas

Aptikus barį, į visą likusį acto rūgštimi parūgštintą Ca^{2+} ir Ba^{2+} tirpalą lašinamas K_2CrO_4 tol, kol tirpalas virš susidariusių $BaCrO_4$ nuosėdų tampa geltonas. Susidariusios bario chromato nuosėdos centrifuguojamos, ir, įlašinus į centrifugatą papildomą lašą K_2CrO_4 , įsitikinama, ar visiškai nusėdo Ba^{2+} . Nusodinus, nuosėdos išmetamos ir analizė toliau tęsiama su centrifugatu.

Atskyrus bario chromatą, tirpalas lieka geltonos spalvos. Tai trukdo surasti kalcį ir stebėti susidariusių nuosėdų spalvą. Chromato jonams pašalinti kalcio jonai verčiami karbonatais, veikiant juos sočiuoju $NaCO_3$ arba $(NH_4)_2CO_3$ tirpalu. Tirpalas nuo gautų nuosėdų atskiriamas centrifuguojant. Centrifugatas išpilamas, o likusios nuosėdos plaunamos distiliuotu vandeniu (gerai išmaišykite!), centrifuguojamos ir tirpinamos 2 M CH_3COOH . Ant objektinio stiklelio užlašinamas gauto tirpalo lašas ir atliekama mikrokristaloskopinė reakcija su 2M H_2SO_4 . Galima atlikti Ca^{2+} jonų radimo reakciją su 2 M $(NH_4)_2C_2O_4$ tirpalu.

1.2. Laboratorinis darbas. III, IV GRUPĖS KATIJONŲ ANALIZĖ

Darbo tikslas – išmokti atpažinti III ir IV grupės katijonus.

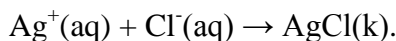
Darbo eiga – pirmiausia išmokite atpažinti jonus atlikdami atpažinimo reakcijas su katijonų standartų tirpalais. Įsidėmėkite reakcijos produktų spalvą, kristalų formą, tirpumą ir pan. Sąsiuvinyje pasižymėkite pastabas apie reakcijos eigą, sąlygas. Tai pirmoji darbo dalis. Antroji dalis – remdamiesi metodika, įgyta patirtimi, identifikuokite jonus tirti gautame nežinomos sudėties mišinyje.

III analizinė katijonų grupė (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+})

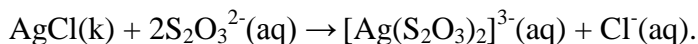
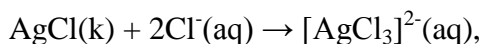
Ag^+ jonų reakcijos

1. Reakcija su druskos rūgštimi

Ag^+ jonai su chloridais sudaro baltos spalvos nuosėdas:



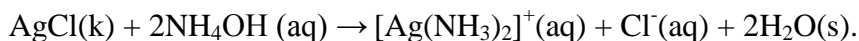
Nuosėdos tirpsta koncentruotoje HCl, amonio hidroksido (NH_4OH), natrio tiosulfato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ir amonio karbonato ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) tirpaluose:



Hidrolizuojantis $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ susidaro amonio hidroksidas, kuris tirpina sidabro chlorido nuosėdas:



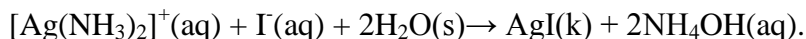
Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai Ag^+ jonų tirpalo ir 3-5 lašai 2 M HCl. Susidaro baltos nuosėdos. Nuosėdos atskiriamos nuo tirpalo centrifuguojant. Ant nuosėdų užlašinami 3-6 lašai 6 M NH_4OH arba 3-5 lašai koncentruoto NH_4OH tirpalo, reakcijos mišinys išmaišomas ir šildomas vandens vonioje. Nuosėdos ištirpsta, susidaro sidabro amoniakinis kompleksas:



Į dalį gauto tirpalo iki rūgščios terpės (tikrinkite indikatorinio popierėlio juoste) įlašinami keli lašai 2 M HNO_3 . Azoto rūgštis lengvai suardo amoniakinius sidabro junginius ir susidaro baltos AgCl nuosėdos:

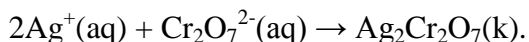
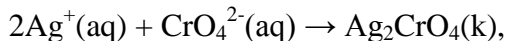


Į likusį amoniakinį tirpalą įlašinami keli lašai kalio jodido KI tirpalo, iškrenta gelsvos sidabro jodido nuosėdos:



2. Reakcija su kalio chromatu arba kalio dichromatu

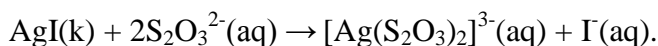
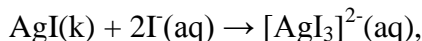
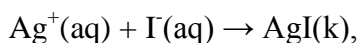
Neutraliame ar silpnai rūgščiame tirpale kalio chromatas (K_2CrO_4) nusodina plytų raudonumo spalvos sidabro chromato, o kalio dichromatas ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – rausvai raudonos spalvos sidabro dichromato nuosėdas, tirpstančias NH_4OH ir HNO_3 :



Stipriai rūgščioje terpėje nuosėdų nesusidaro. Reakcijai trukdo Pb^{2+} , Hg_2^{2+} katijonai, sudarantys nuosėdas su CrO_4^{2-} jonais, taip pat reduktoriai, kurie CrO_4^{2-} paverčia Cr^{3+} jonais.

3. Reakcija su kalio jodidu

Jodidai išskiria gelsvą sidabro jodidą, tirpstantį jodidų pertekliuje ir tiosulfatų tirpaluose:

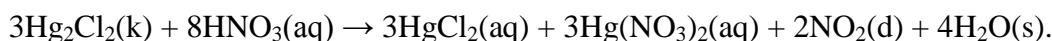
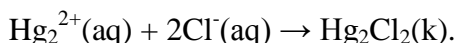


Sidabro halogenidai netirpsta HNO_3 tirpale, todėl šios reakcijos gali būti atliekamos HNO_3 terpėje.

Hg_2^{2+} jonų reakcijos

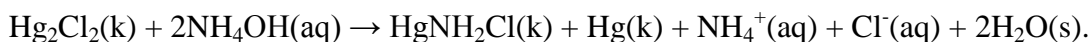
1. Gyvsidabrio (I) chlorido (kalomelio) susidarymo reakcija

Chlorido jonas nusodina baltas gyvsidabrio (I) chlorido nuosėdas, tirpstančias šiltoje koncentruotoje azoto rūgštyje:

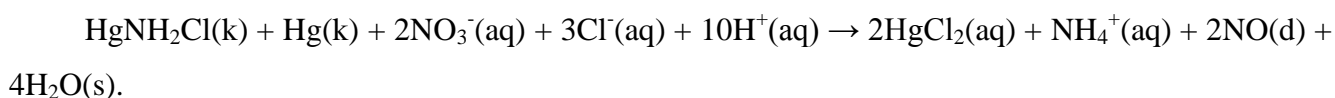


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinama po kelis lašus gyvsidabrio (I) druskos ir 2 M HCl tirpalų.

Ant susidariusio gyvsidabrio (I) chlorido užpylus 6 M NH_4OH tirpalo, nuosėdos pajuoduoja dėl išsiskiriančio metalinio gyvsidabrio:

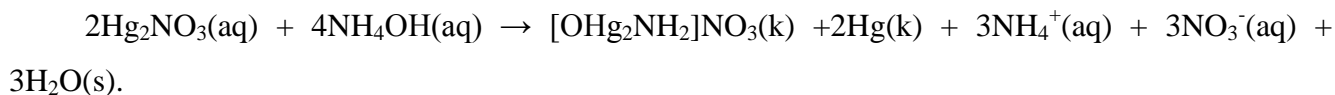


Šios nuosėdos tirpsta karališkame vandenyje (koncentruotų HCl ir HNO_3 rūgščių mišinyje 3:1):



2. Reakcija su amonio hidroksidu

Amonio hidroksidas su gyvsidabrio (I) jonu sudaro juodas nuosėdas – oksidimerkuramido druskos ir metalinio gyvsidabrio mišinį:

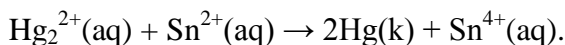


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai gyvsidabrio (I) druskos tirpalo ir keli lašai 6M NH_4OH tirpalo. Susidaro baltos laipsniškai tamsėjančios nuosėdos.

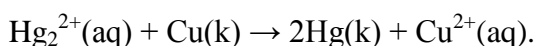
3. Redukcijos reakcija

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį arba ant filtravimo popieriaus juostelės užlašinamas lašas gyvsidabrio (I) jonų tirpalo ir 2-3 lašai alavo chlorido SnCl_2 tirpalo.

Susidaro baltos nuosėdos, greitai virstančiomis pilkomis, nes išsiskiria metalinis gyvsidabris:

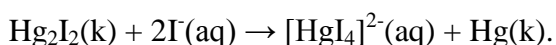
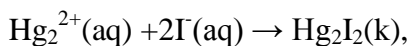


Užlašinus gyvsidabrio (I) jonų tirpalo lašą ant varinės plokštelės ar varinės monetos, palaikius ir patrynus filtro popieriaus gabalėliu, susidaro blizganti vario amalgama:



3. Reakcija su kalio jodidu

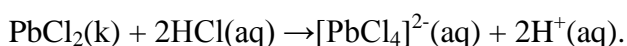
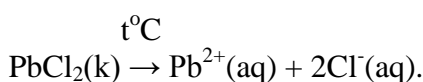
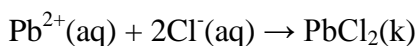
Kalio jodidas (KI) nusodina žalias gyvsidabrio (I) jodido nuosėdas, tirpstančias reagento pertekliuje:



Pb^{2+} jonų reakcijos

1. Reakcija su druskos rūgštimi

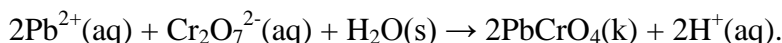
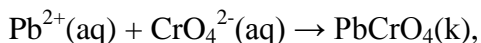
Druskos rūgštis ir tirpūs chloridai nusodina baltas švino chlorido nuosėdas, tirprias karštame vandenyje ir koncentruotoje druskos rūgštyje:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 1-2 lašai Pb^{2+} jonų tirpalo ir keli lašai 2 M HCl. Susidariusios baltos nuosėdos atskiriamos nuo tirpalo centrifuguojant ir tirpinamos 10-20 lašų distiliuoto vandens.

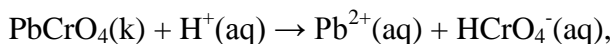
2. Reakcija su kalio chromatu

Pb^{2+} jonai su KCrO_4 ar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sudaro geltonos spalvos švino chromatą:



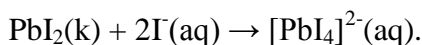
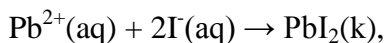
Reakcijos atlikimas. Reakcija atliekama mėgintuvėlyje įlašinant 4-5 lašus Pb^{2+} druskos tirpalo ir pridėdant kelis lašus kalio chromato (arba dichromato) tirpalo.

Švino chromatas netirpsta acto rūgštyje, bet tirpsta HNO_3 ar KOH tirpaluose:



3. Reakcija su kalio jodidu

Švino jonai su jodido jonais sudaro geltonas švino jodido nuosėdas. Susidaręs PbI_2 tirpsta verdančiame vandenyje, azoto rūgštyje, jodidų pertekliuje ir šarmų tirpaluose, o netirpsta acto rūgštyje:



Reakciją galima atlikti ir mikrokristaloskopiskai. Ant objektyvio stiklelio užlašinamas lašas KI tirpalo ir lašas acto rūgštimi parūgštino švino druskos tirpalo. Susidaro aukso spalvos kristalai.

1.7. lentelė. III analizinės grupės katijonų sąveika su įvairiais reagentais

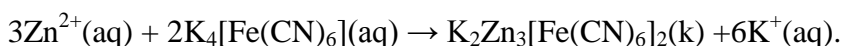
Reagentai	Jonai		
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCl	AgCl Baltos nuosėdos, tirpstančios NH_4OH , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Hg_2Cl_2 Baltos nuosėdos, tirpstančios koncentruotoje HNO_3	PbCl_2 Baltos nuosėdos, tirpstančios karštame vandenyje
NaOH	Ag_2O Pilkai rudos nuosėdos, tirpstančios NH_4OH , HNO_3	Hg_2O Juodos nuosėdos, tirpstančios HNO_3	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ Baltos nuosėdos, tirpstančios NaOH , HNO_3
NH_4OH	Ag_2O Pilkai rudos nuosėdos, tirpstančios reagento pertekliuje	$\text{Hg} + \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ Juodos nuosėdos, tirpstančios HNO_3	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ Baltos nuosėdos, tirpstančios NaOH , HNO_3
KI	AgI Gelsvos nuosėdos, tirpstančios $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pertekliuje, KI pertekliuje	Hg_2I_2 Gelsvai žalios nuosėdos, tirpstančios KI pertekliuje	PbI_2 Aukso spalvos nuosėdos, tirpstančios KI pertekliuje
K_2CrO_4	Ag_2CrO_4 Raudonai rudos nuosėdos, tirpstančios NH_4OH ir HNO_3	Hg_2CrO_4 Raudonos nuosėdos, tirpstančios HNO_3	PbCrO_4 Geltonos nuosėdos, tirpstančios NaOH ir karštoje HCl
Reduktoriai (Cu, Zn, Al)	Ag Juodos nuosėdos	Hg Pilkos nuosėdos	Pb Juodos nuosėdos

IV analizinė katijonų grupė (Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+})

Zn^{2+} jonų reakcijos

1. Reakcija su kalio heksacianoferatu (II)

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami keli lašai cinko druskos tirpalo, parūgštinama acto rūgštimi ir, įlašinus 3 lašus $K_4[Fe(CN)_6]$ tirpalo, šildoma 2-3 min. vandens vonioje. Išsiskiria baltos nuosėdos, tirpstančios praskiestose mineralinėse rūgštyse:

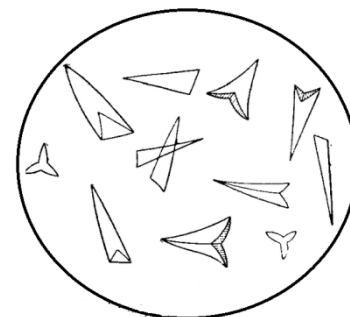


2. Mikrokristaloskopinė reakcija

Reakcijos atlikimas. Ant objektyvio stiklelio užlašinamas acto rūgštimi parūgštintas Zn^{2+} jonų druskos tirpalas ir šalia lašas reagento $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ tirpalo. Lašai sujungiami stikline lazdele. Pro mikroskopą matomi charakteringi baltos spalvos $Zn[Hg(CNS)_4]$ kristalai.



$Zn[Hg(CNS)_4]$ kristalai,
gauti iš koncentruotų tirpalų



$Zn[Hg(CNS)_4]$ kristalai,
gauti iš labai praskiestų ar
rūgščių tirpalų

Al^{3+} jonų reakcijos

Lašų reakcija su alizarinu S

Al (III) hidroksidas su alizarinu S ($C_{14}H_8O_4$) sudaro ryškiai raudonos spalvos aliuminio alizarinato nuosėdas, netirpstančias acto rūgštyje.

Reakcijos atlikimas. Ant filtro popierėlio užlašinamas 1 lašas Al^{3+} druskos tirpalo. Popierėlis 1-2 min. laikomas virš indo su koncentruotu NH_3 tirpalu. Paskui ant dėmės užlašinami 1-2 lašai alizarino S tirpalo. Popierėlis vėl palaikomas amoniako garuose. Susidaro raudona dėmė, kurios spalvą violetinės reagento tirpalo spalvos fone gali būti sunku pastebėti. Ant spalvotos dėmės užlašinus 2-3 lašus 2 M CH_3COOH tirpalo, violetinė reagento spalva išnyksta ir išryškėja raudona aliuminio alizarinato nuosėdų spalva gelsvame fone (reagento spalva rūgščioje terpėje).

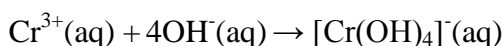
Panašios spalvos nuosėdas (dėmė filtro popieriuje) su alizarinu S sudaro Cr^{3+} ir Zn^{2+} jonai. Tačiau, cinko ir chromo jonų raudonai rudos dėmės, paveiktos 2 M CH_3COOH tirpalu, išblunka.

Cr³⁺ jonų reakcijos

1. Reakcija su vandenilio peroksidu

Šarminėje terpėje vandenilio peroksidas H₂O₂ oksiduoja Cr³⁺ jonus iki CrO₄²⁻. Tirpalas įgyja geltoną CrO₄²⁻ jonų spalvą.

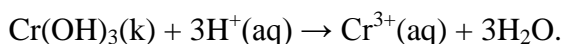
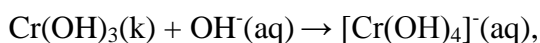
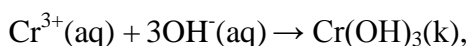
Reakcijos atlikimas. Į 3 lašus Cr³⁺ druskos tirpalo įlašinamas 2 M NaOH tirpalo perteklius ir 2-3 lašai 3% H₂O₂ arba įberiamas nedidelis kiekis natrio peroksido (Na₂O₂) miltelių. Tirpalas šildomas vandens vonioje kol žalsva tirpalo spalva tampa geltona:



2. Reakcija su šarmais

Reakcijos atlikimas. Į keletą lašų chromo druskos tirpalo įlašinami 1-2 lašai 2 M KOH tirpalo.

Išsiskiria pilkai žalsvas amfoterinis chromo hidroksidas, kuris tirpsta šarmų pertekliuje ir rūgštyse:



1.8. lentelė. IV analizinės grupės katijonų sąveika su įvairiais reagentais

Reagentai	Jonai		
	Zn ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
NaOH perteklius	[Zn(OH) ₄] ²⁻ Bespalvis tirpalas	[Al(OH) ₄] ⁻ Bespalvis tirpalas	[Cr(OH) ₄] ⁻ Žalias tirpalas
NaOH trūkumas	Zn(OH) ₂ Baltos nuosėdos, tirpstančios šarmuose, NH ₄ OH ir rūgštyse	Al(OH) ₃ Baltos nuosėdos, tirpstančios šarmuose ir rūgštyse	Cr(OH) ₃ Pilkai žalios nuosėdos, tirpstančios šarmuose, ir rūgštyse
NH ₄ OH	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ Bespalvis tirpalas	Al(OH) ₃ Baltos nuosėdos, tirpstančios šarmuose ir rūgštyse	Cr(OH) ₃ Pilkai žalios nuosėdos, tirpstančios šarmuose, ir rūgštyse
K ₄ [Fe(CN) ₆]	K ₃ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] Baltos nuosėdos, tirpstančios šarmuose	-	-
(NH ₄)[Hg(SCN) ₄]	Zn[Hg(SCN) ₄] Baltos nuosėdos (pro mikroskopą – snaigės)	-	-
Alizarinas	Rausvos nuosėdos	Raudonos nuosėdos	Rudos nuosėdos
Oksidatoriai	-	-	CrO ₄ ²⁻ Geltonas tirpalas (neutrali, bazinė terpė) Cr ₂ O ₇ ²⁻ Oranžinis tirpalas (rūgšti terpė)

III ir IV grupės katijonų mišinio sisteminės analizės eiga

Tirti gautame nežinomos sudėties tirpale gali būti bet koks skaičius bet kurių III, IV grupės katijonų. Todėl sisteminės analizės būdu patikrinamas kiekvieno jono buvimas tirpale.

1. III ir IV grupių katijonų atskyrimas grupiniu reagentu

Kadangi III grupės katijonai su grupiniu reagentu HCl sudaro vandenyje mažai tirpius chloridus, o IV grupės katijonai netirpių chloridų nesudaro, tokio mišinio analizė pradedama atskiriant vienos grupės jonus nuo kitos.

Į 2-3 ml tirti gauto nežinomos sudėties mišinio maišant lašinamas 2 M HCl tirpalas kol nustoja skirtis AgCl, Hg₂Cl₂ ir PbCl₂ nuosėdos. Mišinys centrifuguojamas, tirpalas atskiriamas nuo nuosėdų. Tirpale yra IV grupės katijonai. Šis tirpalas paliekamas vėlesnei analizei. Pb²⁺ jonų gali būti ir nuosėdose, ir centrifugate (PbCl₂ pakankamai tirpus vandenyje). Neaptikus nuosėdose švino jonų, jų buvimas tikrinamas centrifugate.

Atskirtos nuosėdos plaunamos šaltu distiliuotu vandeniu su 1-2 lašais 2 M HCl. Nuosėdos išmaišomos, centrifuguojamos, centrifugatas išpilamas.

2. Pb²⁺ atskyrimas ir identifikavimas

Nuosėdos apipilamos distiliuotu vandeniu, maišomos ir šildomos kelias minutes. PbCl₂ (visas arba dalis) karštame vandenyje ištirpsta. Neištirpusios nuosėdos centrifuguojamos. Centrifuguojamas dar karštas tirpalas. Kitame mėgintuvėlyje keliuose gauto centrifugato lašuose ieškoma švino jonų atliekant reakcijas su K₂CrO₄, KI. Jeigu randami švino jonai, tai likusios nuosėdos kartotinai plaunamos karštu distiliuotu vandeniu, kol švino chloridas bus visiškai iš jų išplautas. Plovimas laikomas baigtu, kai lašas plovimui naudoto vandens nesudaro drumzlių su K₂CrO₄ tirpalu.

3. Sidabro chlorido atskyrimas ir Ag⁺ identifikavimas

Į likusias AgCl ir Hg₂Cl₂ nuosėdas pridedama 10 lašų 6 M NH₄OH tirpalo, sumaišoma, pašildoma 2-3 min. vandens vonioje, centrifuguojama ir centrifugatas nupilamas nuo nuosėdų.

Į 2-3 lašus lašus centrifugato lašinama 2 M HNO₃ iki rūgščios terpės (patikrinama indikatoriniu popierėliu) ir mišinys sumaišomas. Baltų varškės pavidalo sidabro chlorido nuosėdų susidarymas rodo, kad esama Ag⁺ jonų. Kitame mėgintuvėlyje su 2-3 lašais centrifugato atliekama reakcija su KI. Gelsvų sidabro jodido nuosėdų susidarymas patvirtina, kad tirpale yra Ag⁺ jonų.

4. Hg₂²⁺ identifikavimas

Jeigu chloridų nuosėdos, paveiktos amonio hidroksido tirpalu, pajuodavo, reiškia, kad susidarė gyvsidabrio (II) amido chloridas HgNH₂Cl (baltos spalvos nuosėdos) ir metalinis gyvsidabris (juodos spalvos nuosėdos).

IV grupės jonams rasti tiriamas paliktas stovėti centrifugatas su IV grupės jonais.

5. Zn^{2+} identifikavimas

Ant objektinio stiklelio dedamas lašas centrifugato ir atliekama mikrokristaloskopinė reakcija su $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$. Charakteringos formos $Zn[Hg(CNS)_4]$ kristalų susidarymas rodo esant Zn^{2+} jonų.

6. Cr^{3+} identifikavimas

Į mėgintuvėlį įpilami 5-8 lašai centrifugato ir atliekama chromo jonų radimo reakcija su H_2O_2 ir NaOH. Esant tirpale Cr^{3+} jonams atsiranda CrO_4^{2-} jonams būdinga geltona spalva.

7. Al^{3+} identifikavimas

Ant filtravimo popierėlio dedamas lašas centrifugato ir atliekama reakcija su alizarinu S. Acto rūgštis terpėje neišnykstanti raudona dėmės spalva rodo tirpale esant Al^{3+} jonų.

1.3. Laboratorinis darbas. V, VI GRUPĖS KATIJONŲ ANALIZĖ

Darbo tikslas – išmokti atpažinti V ir VI grupės katijonus.

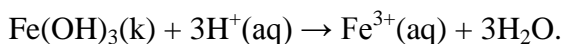
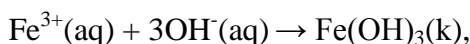
Darbo eiga – pirmiausia išmokite atpažinti jonus atlikdami atpažinimo reakcijas su katijonų standartų tirpalais. Įsidėmėkite reakcijos produktų spalvą, kristalų formą, tirpumą ir pan. Šašiuvinėje pasižymėkite pastabas apie reakcijos eigą, sąlygas. Tai pirmoji darbo dalis. Antroji dalis – remdamiesi metodika, įgyta patirtimi, identifikuokite jonus tirti gautame nežinomos sudėties mišinyje.

V analizinė katijonų grupė (Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+})

Fe^{3+} jonų reakcijos

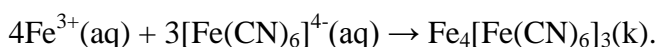
1. Reakcija su šarmais ir amonio hidroksidu

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai geležies (III) druskos tirpalo ir tiek pat reagento tirpalo. Išsiskiria rudos spalvos amorfinės geležies (III) hidroksido nuosėdos, tirpstančios praskiestose mineralinėse rūgštyse:



2. Reakcija su kalio heksacianoferatu (II)

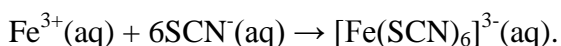
Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 1-2 lašai geležies (III) druskos tirpalo, parūgštinama 2 M HCl rūgštimi ir įlašinami keli lašai $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tirpalo, sumaišoma. Išsiskiria tamsiai mėlynos spalvos Berlyno mėlynojo nuosėdos, netirpstančios praskiestose rūgštyse:



Šarmai suardo Berlyno mėlynojo nuosėdas, susidaro $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

3. Reakcija su kalio arba amonio tiocianatu

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 1-2 lašai geležies (III) druskos tirpalo ir 1-2 lašai KSCN tirpalo, sumaišoma. Tirpalas nusidažo tamsiai raudona geležies (III) tiocianato spalva:

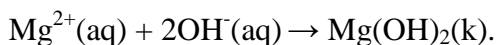


Mg^{2+} jonų reakcijos

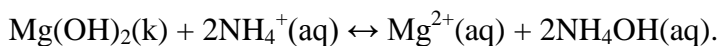
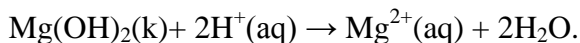
1. Reakcija su šarmais ir amonio hidroksidu

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai magnio druskos tirpalo ir tiek pat reagento tirpalo.

Išsiskiria baltos magnio hidroksido nuosėdos:



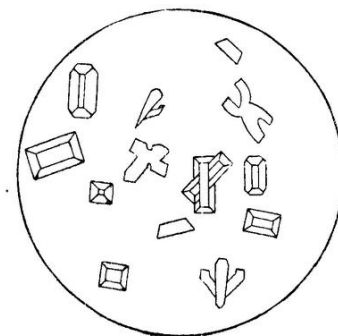
Magnio hidroksidas tirpsta rūgštyse ir amonio druskų tirpaluose:



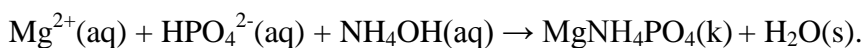
2. Reakcija su dinatrio vandenilio fosfatu

Reakcijos atlikimas. Ant

objektinio stiklelio užlašinama po 1 lašą magnio druskos tirpalo, 2 M NH_4OH ir NH_4Cl . Šalia – lašą Na_2HPO_4 tirpalo. Tirpalus sujungus stikline lazdele išsiskiria baltos kristalinės magnio amonio fosfato nuosėdos, kurios stebimos pro mikroskopą:



$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristalai, gauti iš koncentruotų tirpalų $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristalai, gauti iš praskiestų tirpalų

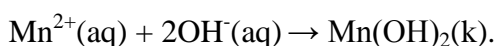


Charakteringi MgNH_4PO_4 kristalai stipriai rūgščioje ir bazinėje terpėse nesusidaro.

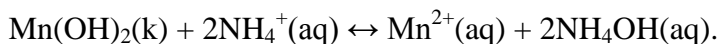
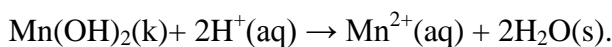
Mn^{2+} jonų reakcijos

1. Reakcija su šarmais ir amonio hidroksidu

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 1-2 lašai mangano druskos tirpalo ir tiek pat reagento tirpalo. Išsiskiria baltos mangano hidroksido nuosėdos:



Mangano hidroksidas tirpsta rūgštyse ir amonio druskų tirpaluose:

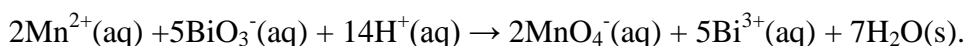


Mangano hidroksidas ore oksiduojasi iki rudų H_2MnO_3 nuosėdų, kurios tirpsta rūgštyse, tačiau netirpsta amonio druskų tirpaluose:



2. Reakcija su natrio bismutatu

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 1-2 lašai mangano druskos tirpalo, 3 lašai 6 M HNO_3 , įberiamas žiupsnelis sauso natrio bismutato (NaBiO_3) ir šildoma vandens vonioje. Tirpalas nusidažo violetine permanganato jonų spalva, nes Mn^{2+} jonai rūgščioje terpėje oksiduojasi iki MnO_4^{-} jonų:



1.9. lentelė. V analizinės grupės katijonų sąveika su įvairiais reagentais

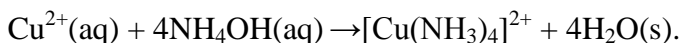
Reagentai	Jonai		
	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺
NaOH, NH ₄ OH	Fe(OH) ₃ Rudos nuosėdos, tirpstančios rūgštyse	Mg(OH) ₂ Baltos nuosėdos, tirpstančios rūgštyse, amonio druskų tirpaluose	Mn(OH) ₂ Baltos nuosėdos, tirpstančios rūgštyse, amonio druskų tirpaluose. Ore oksiduojasi ir virsta rudomis H ₂ MnO ₃ nuosėdomis, tirpstančiomis rūgštyse, tačiau netirpstančiomis amonio druskų tirpaluose
K ₄ [Fe(CN) ₆]	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ Tamsiai mėlynos nuosėdos	-	Mn ₂ [Fe(CN) ₆] Baltos nuosėdos
KSCN arba NH ₄ SCN	[Fe(SCN) ₆] ³⁻ Raudonas tirpalas	-	-
Oksidatoriai NaBiO ₃ ir kt.	-	-	MnO ₄ ⁻ Violetinės spalvos tirpalas

VI analizinė katijonų grupė (Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺)

Cu²⁺ jonų reakcijos

1. Reakcija su amonio hidroksidu

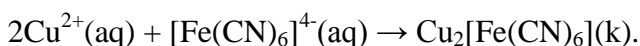
Reakcijos atlikimas. Į 2-3 lašus vario druskos tirpalo įlašinama 1-2 lašai 2 M NH₄OH tirpalo. Išsiskiria mėlynai žalios bazinės druskos (CuOH)₂SO₄ nuosėdos. Veikiant reagento pertekliumi, atsiranda intensyvi mėlyna tirpalo spalva, rodanti jog susidarė kompleksinis [Cu(NH₃)₄]²⁺ jonas:



Įpylus į vario jonų tirpalą amonio druskų, bazinė druska nesusidaro.

2. Reakcija su kalio heksacianoferatu (II)

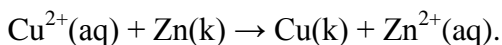
Reakcijos atlikimas. Į tiriamąjį tirpalą, jeigu jo terpė rūgšti, įlašinama natrio acetato NaCH₃COO tirpalo, o jei šarminė – parūgštinama acto rūgštimi CH₃COOH iki silpnai rūgščios terpės (pH<7). Įlašinami 1-2 lašai K₄[Fe(CN)₆] tirpalo, sumaišoma. Jei yra vario jonų, susidaro rausvai rusvos nuosėdos:



Jei Cu²⁺ jonų tiriamajame tirpale mažai, tirpalas tik nusidažo rusva spalva.

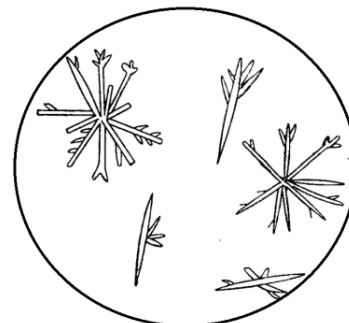
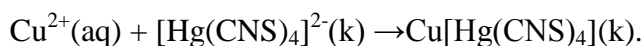
3. Redukcijos reakcija

Metalai (geležis, cinkas, aliuminis) iš vario (II) druskų išskiria rausvas metalinio vario nuosėdas:



4. Mikrokristaloskopinė reakcija

Reakcijos atlikimas. Ant objektinio stiklelio užlašinamas acto rūgštimi parūgštintas Cu^{2+} jonų druskos tirpalas ir šalia lašas reagento $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ tirpalo. Lašai sujungiami stikline lazdele. Pro mikroskopą matomi charakteringi samanų spalvos $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ kristalai:



$\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ kristalai

Reakcija geriau pavyksta, kai vario druskų tirpalai yra praskiesti. Esant tirpale Zn^{2+} jonų, nuosėdos įgyja violetinę spalvą.

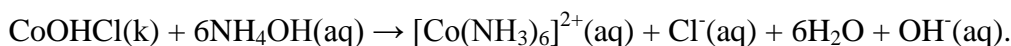
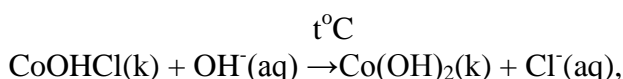
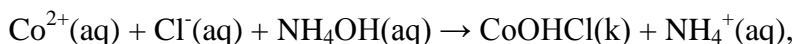
5. Liepsnos reakcija

Vario (II) druskos nudažo bespalvę degiklio liepsną žalia spalva.

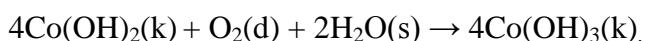
Co^{2+} jonų reakcijos

1. Reakcija su amonio hidroksidu

Co^{2+} jonai su NH_4OH sudaro mėlynas bazines kobalto druskos CoOHCl nuosėdas, kurios šildant virsta rausvomis $\text{Co}(\text{OH})_2$ nuosėdomis. Nuosėdos tirpsta amoniako pertekliuje, susidaro nešvarios gelsvos spalvos kompleksinis junginys $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$:



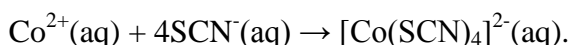
Oro deguonimi $\text{Co}(\text{OH})_2$ nuosėdos ir $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ tirpalas oksiduojasi iki trivalenčio kobalto junginių, susidaro rudos $\text{Co}(\text{OH})_3$ nuosėdos bei pilkai rožinės spalvos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ tirpalas:



Reakcijos atlikimas. CoOHCl nuosėdas veikite 6 M NH_4OH tirpalu.

2. Reakcija su kalio arba amonio tiocianatu

Kobalto (II) jonai koncentruotuose amonio arba kalio tiocianatų tirpaluose sudaro mėlynos spalvos kompleksinius $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ jonus:



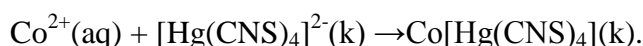
Komplekso patvarumas padidėja ir spalva tampa intensyvesnė, įpylus acetono.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 3-5 lašai kobalto druskos tirpalo ir nedidelis kiekis (ant stiklinės lazdelės galo) kristalinės NH_4SCN druskos arba 3-5 lašai koncentruoto šios druskos tirpalo ir 0,5 ml acetono. Suplakus mišinys įgyja ryškiai mėlyną spalvą.

Fe^{3+} jonai trukdo šiai reakcijai, nes susidaro raudona $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ spalva, slepianti mėlyną $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ spalvą. Esant Fe^{3+} jonų, į tirpalą įberiama natrio fluorida (NaF) kristaliukų, kurie su geležies (III) jonais sudaro patvarų kompleksinį junginį $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Fe^{3+} jonai, sujungti į patvarų kompleksą, netrukdo identifikuoti kobaltą.

3. Mikrokristaloskopinė reakcija

Reakcijos atlikimas. Ant objektinio stiklelio užlašinamas lašas Co^{2+} jonų druskos tirpalas ir šalia lašas amonio tetratiociano merkuroato ($(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$) tirpalo. Lašai sujungiami stikline lazdele. Pro mikroskopą matomi charakteringi tamsiai mėlynos spalvos $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ kristalai:

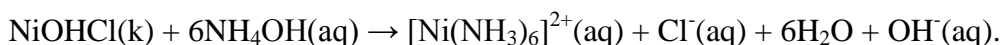
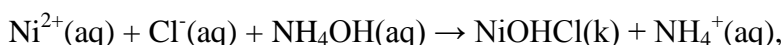


$\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ kristalai

Ni^{2+} jonų reakcijos

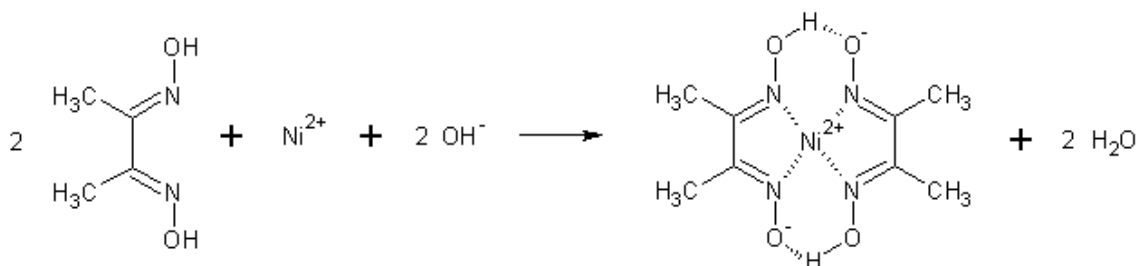
1. Reakcija su amonio hidroksidu

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2 lašai nikelio druskos ir 2 lašai 2 M NH_4OH tirpalo. Susidaro šviesiai žalios nikelio hidroksiddruskos nuosėdos, tirpstančios reagento pertekliuje. Pilant į tirpalą amoniako perteklių, gaunamas mėlynai violetinis $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ tirpalas:



2. Reakcija su dimetilglioksimu (Čiugajevo reakcija)

Amoniaku pašarmitas nikelio druskos tirpalas su dimetilglioksimu tirpalu išskiria aviečių spalvos nikelio dimetilglioksimato nuosėdas:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai nikelio druskos, 2-3 lašai dimetilglioksimo ir 3-5 lašai 2 M NH_4OH tirpalo.

1.10. lentelė. VI analizinės grupės katijonų sąveika su įvairiais reagentais

Reagentai	Jonai		
	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
NaOH,	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ Žydros nuosėdos, tirpstančios mineralinėse rūgštyse ir amoniake	CoOHCl Mėlynos nuosėdos, tirpstančios mineralinėse rūgštyse, amonio druskų tirpaluose, amoniake	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ Žalios nuosėdos, tirpstančios, mineralinėse rūgštyse, amonio druskų tirpaluose ir amoniake.
NH_4OH perteklius	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ Ryškiai mėlynas tirpalas	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ Rožinis tirpalas	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ Melsvai violetinis tirpalas
KSCN arba NH_4SCN	$\text{Cu}(\text{SCN})_2$ Raudoni rudas tirpalas (pro mikroskopą - juodi kristalai tirpale)	$[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ Mėlynas tirpalas	-
$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	$\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ Pro mikroskopą - gelsvai žali kristalai	$\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ Pro mikroskopą - mėlyni kristalai	-
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Raudonai rudos nuosėdos	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Pilkai žalios nuosėdos	$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Žalsvos nuosėdos
Dimetilglioksimas	-	-	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ Aviečių raudonumo nuosėdos

V ir VI grupės katijonų mišinio sisteminės analizės eiga

Tirti gautame nežinomos sudėties tirpale gali būti bet koks skaičius bet kurių V, VI grupių katijonų. Todėl sisteminės analizės būdu patikrinamas kiekvieno jono buvimas tirpale.

Pirmiausia atkreipiamas dėmesys į tirpalo spalvą, nes tai pirminė informacija apie vieno ar kito jono buvimą tirpale.

Tirti gauto tirpalo atskirose porcijose V grupės katijonų galima ieškoti ir tiesiogiai nesisteminio būdu. Mg^{2+} jonams rasti atliekama mikrokristaloskopinė reakcija, Mn^{2+} jonams – reakcija su natrio bismutatu, Fe^{3+} - reakcija su kalio heksacianoferratu.

1. V ir VI grupių katijonų atskyrimas grupiniu reagentu

Kadangi V grupės katijonai su grupiniu reagentu NH_4OH sudaro netirpius $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (ar $\text{Mn}(\text{OH})_4$) hidroksidus, o VI grupės katijonai - $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ kompleksinius jonus, tokio mišinio analizė pradedama atskiriant vienos grupės jonus nuo kitos.

Tirti gautas nežinomos sudėties mišinys veikiamas trigubu koncentruoto NH_4OH tirpalo tūriu, mišinys gerai išmaišomas, pašildomas ir centrifuguojamas. Nuosėdose – V grupės katijonų hidroksidai, centrifugate – VI grupės katijonų amoniakatai. Amonio hidroksidas tik iš dalies nusodina

Mg²⁺ jonus, todėl magnio jonų buvimą reikia patikrinti ir centrifugate, kuriame yra VI grupės amoniakataų.

2. Mg²⁺ jonų identifikavimas

Atskirtos Fe(OH)₃, Mg(OH)₂, Mn(OH)₂ (ar Mn(OH)₄) hidroksidų nuosėdos 2-3 kartus plaunamos distiliuotu vandeniu, šildant veikiama amonio chlorido NH₄Cl tirpalu ir centrifuguojamos. Tirpale bus Mg²⁺ jonai, o nuosėdose - Fe(OH)₃, Mn(OH)₂ (ar Mn(OH)₄).

Indikatorinio popierėlio juostele patikrinama centrifugato pH vertė, jei terpė stipriai bazinė, parūgštinama pridėdant kelis 2 M CH₃COOH tirpalo lašus. Lašas tirpalo lašinamas ant objekcinio stiklelio ir atliekama mikrokristaloskopinė reakcija Mg²⁺ jonams rasti. Jeigu yra magnio, susidaro pro mikroskopą matomi balti būdingos formos dvigubos druskos MgNH₄PO₄ kristalai.

3. Mn²⁺ ir Fe³⁺ jonų identifikavimas

Nuosėdos šildant tirpinamos 2 M HNO₃ tirpale. Tirpale - Mn²⁺ ir Fe³⁺ jonai.

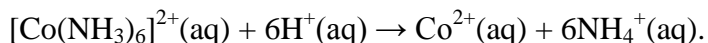
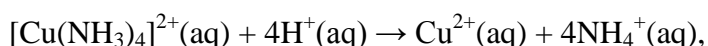
Į atskirą mėgintuvėlį įlašinami 1-2 lašai šio tirpalo ir Mn²⁺ jonai identifikuojami reakcija su NaBiO₃. Jeigu yra mangano jonų, tirpalas nusidažo rausvai violetine spalva. Į kitą mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai tirpalo ir Fe³⁺ jonai identifikuojami reakcija su K₄[Fe(CN)₆].

4. Ni²⁺ jonų identifikavimas

Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai VI grupės jonų amoniakinių kompleksų tirpalo, pridėdami 2-3 lašai dimetilglioksimo tirpalo, aviečių raudonumo nuosėdų susidarymas rodo tirpale esant Ni²⁺ jonų.

5. Amoniakinių [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Co(NH₃)₆]²⁺ kompleksų suardymas

Kompleksams suardyti į likusį VI grupės jonų amoniakinį tirpalą pridėdama lašais 2 M HNO₃ iki neutralios ar silpnai rūgščios terpės (tikrinama indikatorinio popierėlio juostele):



6. Cu²⁺ jonų identifikavimas

Į mėgintuvėlį įlašinami 2- 3 lašai gauto tirpalo ir atliekama reakcija su kalio heksacianoferatu (K₄[Fe(CN)₆]) vario jonams rasti. Esant vario jonų, iškrenta raudonai rudos nuosėdos.

7. Co²⁺ jonų identifikavimas

Ant objekcinio stiklelio užlašinamas lašas gauto tirpalo ir sausai išgarinamas. Įlašinamas lašas (NH₄)₂[Hg(CNS)₄] tirpalo, mišinys pašildomas ant kaitinimo plytelės. Po kurio laiko susidarę charakteringos formos mėlyni kristalai rodo kobalto jonų buvimą.

Šiai reakcijai trukdo Cu²⁺ jonai, kurie su (NH₄)₂[Hg(CNS)₄] sudaro samanų spalvos kristalus. Gerai apžiūrėkite pro mikroskopą visą lašo plotą, žalius Cu[Hg(CNS)₄] kristalus - smulkūs Co[Hg(CNS)₄] kristalai prikimba vario kristalų paviršiuje. Co[Hg(CNS)₄] kristalų pavidalas geriau matomas pro labiau priartinantį mikroskopo objektyvą.

1.4. Laboratorinis darbas. ANIJONŲ ANALIZĖ

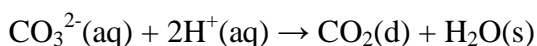
Darbo tikslas – išmokti atpažinti įvairių analizinių grupių anijonus.

Darbo eiga. Prieš atlikdami anijonų radimo reakcijas, paruoškite kiekvieno anijono standarto tirpalą ištirpindami nedidelį kiekį sausos medžiagos kūginiame mėgintuvėlyje. Anijonus atpažinti padeda reakcijų metu susidariusių nuosėdų tirpinimas rūgštyse, amonio hidrokside ir kituose nurodytuose tirpaluose – išbandykite, tai svarbu!

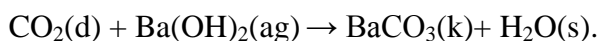
CO₃²⁻ jonų reakcijos

1. Reakcija su praskiestomis rūgštimis

Rūgštys suardo karbonatus ir išskiria CO₂:

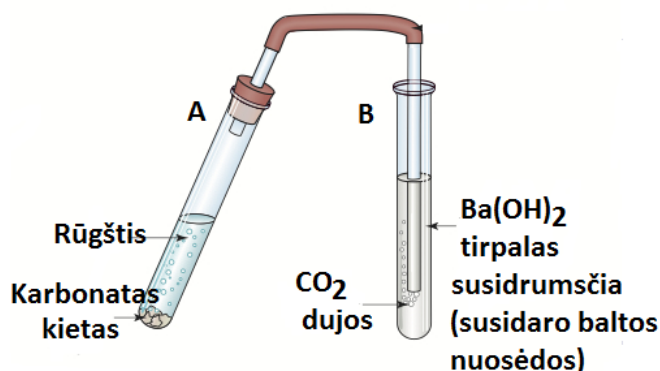


Išsiskyręs CO₂ nustatomas iš kylančių burbuliukų arba Ba(OH)₂ tirpalo susidrumstimo, per vamzdelį leidžiant į jį išsiskyrusias dujas:



Reakcijos atlikimas. Į B mėgintuvėlį įpilama sotaus Ba(OH)₂ tirpalo, įstatomas jungiamasis vamzdelis.

Į A mėgintuvėlį įberiamas nedidelis kiekis sausos tiramosios medžiagos arba keli lašai jos tirpalo, įlašinami 3-5 lašai 2 M HCl rūgšties ir mėgintuvėlis greitai užkemšamas kamščiu su jungiamuoju vamzdeliu. Išsiskyręs CO₂ sudrumsčia Ba(OH)₂ tirpalą. Ilgai CO₂ veikiamo Ba(OH)₂ tirpalo drumstumas dingsta, nes netirpus BaCO₃ virsta tirpiu vandenilio karbonatu Ba(HCO₃)₂.

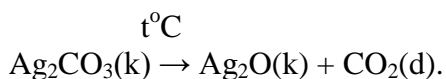
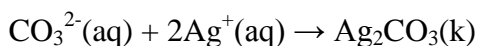


Ši reakcija būdinga ir tiosulfato (S₂O₃²⁻) jonams, t. y. S₂O₃²⁻ jonams reaguojant su rūgštimis išsiskiria SO₂ dujos, kurios su Ba(OH)₂ sudaro baltas BaSO₃ nuosėdas. Todėl, ieškant CO₃²⁻ jonų ir norint išvengti Ba(OH)₂ reakcijos su galimais S₂O₃²⁻ jonais, pastaruosius reikia oksiduoti

vandenilio peroksidu (H₂O₂) iki sulfatų. Tokiu atveju, karbonatų atpažinimo reakcija atliekama taip: į A mėgintuvėlį įdedama kieta tiramoji medžiaga, įlašinami keli lašai 3 % H₂O₂ tirpalo, reakcijos mišinys pašildomas ir tik tada pridedama HCl tirpalo ir tiriama kaip aprašyta aukščiau.

2. Reakcija su sidabro nitratu

Sidabro nitratas (AgNO_3) nusodina baltas sidabro karbonato nuosėdas, kurios šildant virsta juodomis sidabro oksido nuosėdomis:



Reakcijos sąlygos: skilimo reakcija vyksta lėtai, mėgintuvėlis su reakcijos mišiniu vandens vonelėje turi būti šildomas pakankamai ilgai.

3. Reakcija su fenolftaleinu

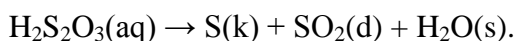
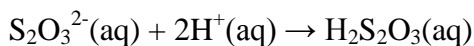
CO_3^{2-} jonai blukina fenolftaleino tirpalu šarminėje terpėje sudrėkinto filtro popierėlio spalvą.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinamas nedidelis kiekis tiriamojo tirpalo, mėgintuvėlis uždengiamas sotaus $\text{Ba}(\text{OH})_2$ tirpalo ir fenolftaleino mišiniu suvilgytu filtro popierėliu ir šildomas vandens vonioje. Išsiskyrusios CO_2 dujos blukina aviečių raudonumo popierėlio spalvą.

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ jonų reakcijos

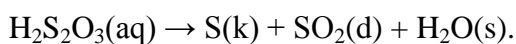
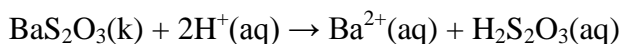
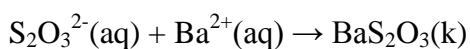
1. Reakcija su praskiestomis rūgštimis

Rūgštys iš tiosulfatų tirpalų išskiria tiosulfato rūgštį, kuri yra nepatvari ir šildant skyla, išskirdama koloidinę sierą. Tirpalas lėtai drumsčiasi įgydamas gelsvą spalvą:



2. Reakcija su bario chloridu

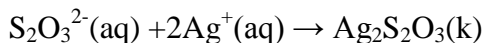
Esant BaCl_2 pertekliui, susidaro baltos nuosėdos, tirpios mineralinėse rūgštyse. Bario tiosulfatui tirpstant rūgštyse, skiriasi gelsvos spalvos koloidinė siera:



Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai tiriamojo tirpalo, 3-4 lašai BaCl_2 tirpalo. Bario tiosulfatas linkęs sudaryti persotintus tirpalus, todėl nuosėdos susidaro lengviau stikline lazdele patrynus mėgintuvėlio sienelę. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai 2 M HCl tirpalo, turinys sumaišomas ir šildomas vonelėje – tirpalas drumsčiasi, nuosėdų spalva kinta iš baltos į gelsvą, skiriasi nemalonaus kvapo SO_2 dujos.

3. Reakcija su sidabro nitratu

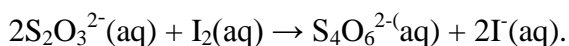
Esant AgNO_3 pertekliui, susidaro baltos $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nuosėdos, kurios dėl susidarančio Ag_2S greitai gelsta, ruduoja ir juoduoja:



Reakcijos sąlygos: $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tirpsta tiosulfato pertekliuje, sudarydamas kompleksinį joną $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, todėl nuosėdos susidaro tik esant Ag^+ pertekliui.

4. Reakcija su jodu

Tiosulfato tirpalas išblukina jodo (I_2) su krakmolo kleisteriu tirpalą, nes redukuoja jodą iki jodido, o tiosulfatas oksiduojasi iki tetratonato:

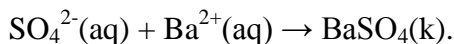


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinama po 1-2 lašus I_2 ir krakmolo tirpalų. Į šį mišinį $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ tirpalas kol išnyksta mėlyna tirpalo spalva.

SO_4^{2-} jonų reakcijos

1. Reakcija su bario chloridu

Reaguojant sulfato jonams su bario chlorido tirpalu, iškrenta baltos spalvos BaSO_4 nuosėdos, netirpstančios praskiestose mineralinėse rūgštyse:

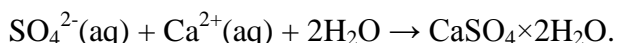


Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinami 2-3 lašai tiriamojo tirpalo, 2-3 lašai 6 M HCl tirpalo ir 1-2 lašai BaCl_2 tirpalo. Esant sulfato jonams, susidaro baltos kristalinės nuosėdos. Kiti I ir II grupės anijonai BaCl_2 tirpale, parūgštintame 2M HCl, nuosėdų nesudaro t. y. tik SO_4^{2-} anijonų bario druskos, priešingai kitų anijonų bario druskoms, yra netirpios praskiestose mineralinėse rūgštyse.

2. Mikrokristaloskopinė reakcija

Reakcijos atlikimas. Ant objektinio stiklelio užlašinami lašas SO_4^{2-} tirpalo, greta lašas Ca^{2+} jonų tirpalo. Lašai sujungiami stikline lazdele. Pašildžius ant kaitinimo plytelės, susidaro gipso adatėlės, gerai matomos mikroskopu (žiūrėti Ca^{2+} jonų mikrokristaloskopinė reakcija).

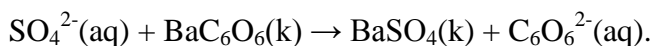
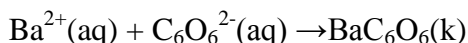
$t^\circ\text{C}$



3. Reakcija su natrio rodizonatu

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį įlašinama po 2-3 lašus BaCl_2 ir natrio rodizonato ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$) tirpalų. Išsiskiria raudonos bario rodizonato nuosėdos. Nuosėdos atskiriamos iš tirpalo centrifuguojant.

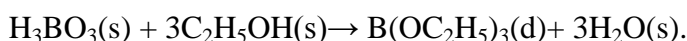
Ant gautų nuosėdų užlašinama pora lašų SO_4^{2-} tirpalo, reakcijos mišinys išmaišomas ir paliekamas pastovėti. Raudonos nuosėdos tampa baltomis:



$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ jonų reakcijos

Reakcija su etanolium

Lakūs boro junginiai bespalvę liepsną nudažo ryškiai žalia spalva. Boratai su etanolium sudaro lakų boro rūgšties etilo esterį:

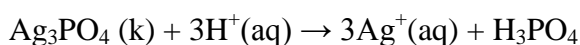
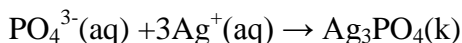


Reakcijos atlikimas. Į porceliano tiglį įberiamas nedidelis kiekis sausos tiriamosios medžiagos arba jos tirpalas tiglyje išgarinamas iki sausos liekanos. Įpilama 1-2 ml etanolio ir 3-5 lašai koncentruotos H_2SO_4 . Mišinys išmaišomas stikline lazdele, šildomas ant kaitinimo plytelės ir uždegamas. Liepsnos kraštai nusidažo žalia spalva.

PO_4^{3-} jonų reakcijos

1. Reakcija su sidabro nitratu

Fosfato jonai su AgNO_3 tirpalu sudaro geltonos spalvos nuosėdas, tirpstančias azoto rūgštyje bei amoniake:



Reakcijos sąlygos: išbandykite gautų ir centrifuguotų Ag_3PO_4 nuosėdų tirpumą 2 M HNO_3 ir 6 M NH_4OH tirpaluose.

2. Mikrokristaloskopinė reakcija

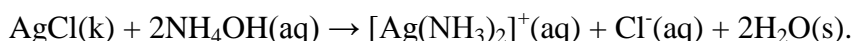
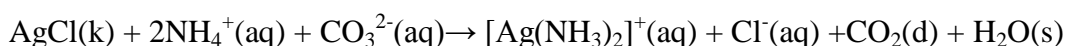
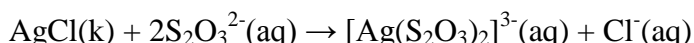
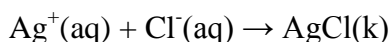
Reakcijos atlikimas. Ant objektinio stiklelio greta užlašinami tiriamo tirpalo ir „Magnio“ mišinio ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) lašai. Lašai sujungiami stikline lazdele ir mišinys paliekamas pastovėti. Susidaro Mg^{2+} jonams charakteringo pavidalo mikroskopu matomi kristalai (žiūrėti Mg^{2+} jonų mikrokristaloskopinė reakcija):



Cl⁻ jonų reakcijos

Reakcija su sidabro nitratu

Reakcijos atlikimas. Į 2 M HNO₃ parūgštintą chlorido jonų tirpalą įpilama AgNO₃ tirpalo, susidaro baltos spalvos nuosėdos, tirpstančios natrio tiosulfato (Na₂S₂O₃), amonio karbonato ((NH₄)₂CO₃), amonio hidroksido (NH₄OH) tirpaluose, bet netirpstančios HNO₃ rūgštyje. Nuosėdas atskirkite centrifuguodami, centrifugatą išpilkite, nuosėdas 2-3 kartus perplaukite vandeniu ir išbandykite jų tirpumą minėtuose tirpaluose:



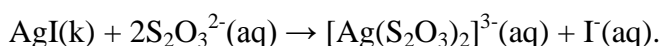
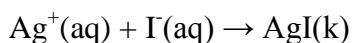
Nuosėdas tirpinkite sočiame (NH₄)₂CO₃, 6 M ar koncentruotame NH₄OH, 2 M HNO₃ tirpaluose. Tirpinimo metu tirpalą maišykite ir šildykite vandens vonioje. Į sidabro chlorido amoniakinį tirpalą pilant 2 M HNO₃ (pilkite tol, kol indikatorinis popierėlis parodys rūgščių tirpalo terpę), tirpalas vėl drumsčiasi dėl susidariusių AgCl nuosėdų:



I⁻ jonų reakcijos

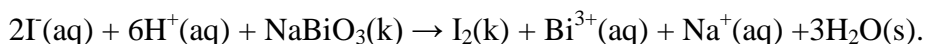
1. Reakcija su sidabro nitratu

Sidabro nitratas su jodido jonais sudaro gelsvos spalvos nuosėdas, tirpstančias Na₂S₂O₃ tirpale, tačiau netirpstančias (NH₄)₂CO₃, NH₄OH, HNO₃ tirpaluose:



2. Reakcija su natrio bismutatu

Reakcijos atlikimas. Į kūginį mėgintuvėlį įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo. I⁻ jonų koncentracija tirpale turi būti labai maža – pasiruoškite keletą kartų vandeniu skiestą tirpalą! Įberiamas nedidelis kiekis NaBiO₃ miltelių, įlašinamas lašas 6 M HNO₃ ir keli lašai anglies tetrachlorido (CCl₄). Mėgintuvėlis užkemšamas guminiu kamščiu ir purtomas. Apačioje esantis organinio tirpiklio sluoksnis nusidažo violetine spalva:



I₂ ekstrahuojasi CCl₄ ir nudažo jo sluoksnį violetine spalva. Tamsiai ruda reakcijos mišinio spalva būna esant per didelei I₂ koncentracijai – praskieskite pradinį tirpalą ir įvykdykite reakciją dar kartą.

NO₃⁻ jonų reakcijos

Reakcija su Griso reagentu

Griso reagentas (sulfanilinės rūgšties, 1-naftilamino ir acto rūgšties mišinys) su nitrato jonais sudaro raudonai rožinės spalvos azojunginį.

Reakcijos atlikimas. Į mėgintuvėlį arba ant porceliano dangtelio užlašinamas lašas tiriamojo tirpalo ir lašas Griso reagento ir įmetamas metalinio Zn gabalėlis. Cinkas redukuoja nitratai iki nitrito, kuris reaguoja su Griso reagentu ir tirpalas įgyja būdingą raudonai rožinę spalvą. Tirpalas įgyja charakteringą spalvą tik esant mažai nitrato jonų koncentracijai analizuojamajame tirpale. Jei nitrato jonų koncentracija per didelė, tirpalas įgyja neryškią gelsvą spalvą. Analizei pasiruoškite keletą kartų skiestą vandeniu tiriamosios medžiagos tirpalą!

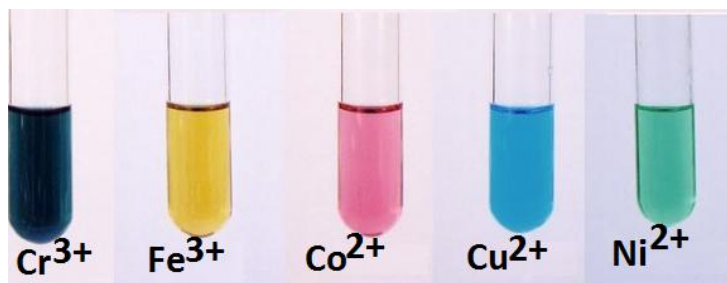
1.5. Laboratorinis darbas. NEŽINOMOS SUDĖTIES DRUSKOS ANALIZĖ

Darbo tikslas – išmokti analizuoti vandenyje tirpią sausą druską. Identifikavus katijoną ir anijoną, užrašoma molekulinė druskos formulė.

Teorinės žinios. Analizei gauta sausa druska sudaryta iš vienos rūšies katijono ir vienos rūšies anijono. Katijonas gali priklausyti I, II, III, IV, V ar VI grupei, anijonas - I, II, III ar IV grupei. Prisiminkite, kad druska tirpi vandenyje ir padarykite atitinkamas išvadas, pavyzdžiui, kad esant Ba^{2+} katijonų, negali būti SO_4^{2-} , CO_3^{2-} anijonų ir pan. Katijonų analizė daroma prieš anijonų analizę. Nustatoma grupė, kuriai priklauso analizuojamos medžiagos katijonas, ir konkretus katijonas identifikuojamas atliekant šios grupės jonams būdingas atpažinimo reakcijas. Anijonų analizė daroma po katijonų analizės. Anijonas identifikuojamas atliekant pavienes anijonų radimo reakcijas.

Darbo eiga. Prieš pradėdant gautos medžiagos cheminę analizę, įvertinama medžiagos spalva, kvapas, tirpumas ir tirpalo pH. Jei medžiagos kristalai bespalviai ar balti, joje nėra spalvotų katijonų (Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}). Mėlyni kristalai rodo, jog gali būti vario druskų, rusvai rožiniai – kobalto, mangano, žali – nikelio, chromo. Apie analizuojamo tirpalo sudėtį galima spręsti pagal jo spalvą.

Šie katijonai atpažįstami iš tirpalo spalvos: Cu^{2+} - žydra, Co^{2+} - rožinė, Cr^{3+} - pilkai mėlyna (žalia, violetinė), Fe^{3+} - geltona, Ni^{2+} - žalia.



Pagal kvapą aptinkami tik lakieji junginiai (NH_3 , CH_3COOH , H_2S). Nedidelis kiekis sausos medžiagos porceliano tiglyje truputį pakaitinamas ant kaitinimo plytelės ir stebimas medžiagos terminio skaidymo rezultatas. Baltų dūmų išsiskyrimas rodo, kad tiriamojoje medžiagoje galėtų būti amonio junginiai, gelsvų – sieros, violetinių – jodo, užuodžiamas amoniako, acto rūgšties kvapas – amonio, acetato jonų.

Dauguma kokybinių reakcijų yra reakcijos tarp jonų, vykstančios vandenyje. Todėl prieš atliekant analizę, medžiagą reikia ištirpinti. Greičiau ištirpsta susmulkinta medžiaga. Kieta medžiaga susmulkinama porceliano grūstuvėje arba porceliano tiglyje. Vandenyje ištirpsta visos amonio, šarminių metalų druskos, visi nitratai. Jei medžiaga netirpi šaltame vandenyje, ji tirpinama karštame. Jei vandenyje ištirpsta tik dalis medžiagos, tirpalas centrifuguojamas ir toliau tiriamas skaidrus centrifugatas.

Ištirpinus medžiagą vandenyje, indikatoriniu popierėliu apytiksliai įvertinama tirpalo pH vertė. Stipriai šarminiame tirpale gali būti šarminių, žemės šarminių ir šarmų pertekliuje tirpstančių amfoterinių metalų katijonų. Rūgščiuose tirpaluose gali būti stiprių rūgščių druskų.

Pirmiausia ieškoma katijono. Ištirpinus dalį gautos druskos, atliekami parengiamieji katijonų analizės bandymai:

1. *Liepsnos testas.*

Liepsnos dažymo reakcija atliekama bespalvėje dujų degiklio liepsnoje, į ją chromonikelio vielute įnešus sausą tiriamąją medžiagą ar tirpalą. Natrio junginiai liepsną nudažo geltona, kalio – šviesiai violetine, stroncio – karmino raudona, kalcio – plytų raudona, bario – žalsvai geltona, vario – žalia, švino – melsva spalva. Žiūrint į liepsną per geltonus natrio liepsnos spindulius sugeriantį kobalto stiklą ar indigo tirpalą matyti rausvai violetinė kalio liepsna. Kalcio junginių liepsnos nudažymas nepatvarus, su trumpais žybtelėjimais.

2. *Reakcijos su grupiniais reagentais.*

Reakcijomis su grupiniais reagentais nustatoma katijonų analizinė grupė, o po to atpažinimo reakcijomis surandamas ir pats katijonas. Grupiniu reagentu radus, kurios grupės katijonas yra tiriamajame tirpale, likusiais grupiniais reagentais paieška nebeatliekama. Svarbu, kad grupiniais reagentais tirpalas paeiliui būtų veikiamas žemiau nurodyta seka. Kiekvienas grupinis reagentas pridedamas į atskirą pradinio tirpalo porciją:

2.1. Į kūginį mėgintuvėlį įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo, pridedami 2-3 lašai 2 M HCl tirpalo. Baltos spalvos nuosėdų išskritimas rodo, kad tirpale yra III grupės katijonas. Toliau konkretus jonas identifikuojamas pagal ankščiau pateiktą metodiką tiriant gautas III grupės jonų chloridų nuosėdas arba imama nauja pradinio tirpalo porcija. *Jeigu su HCl nuosėdos nesusidaro, tikrinamas III grupės katijonų buvimas.*

2.2. Į dalį tiriamojo tirpalo pridedami 2-3 lašai 2 M H₂SO₄ tirpalo. Baltos spalvos nuosėdų išskritimas rodo, kad tirpale yra II grupės katijonas. *Jeigu su H₂SO₄ nuosėdos nesusidaro, tikrinami likusių grupių katijonų buvimas.* Tačiau atminkite, kad CaSO₄ pakankamai tirpus vandenyje, todėl iš praskiestų tirpalų Ca²⁺ jonai gali nenusėsti sulfato nuosėdomis. Pradinio analizuojamo tirpalo koncentracija padidinama ištirpinant jame papildomą kiekį sausos medžiagos arba nugarinant vandenį.

2.3. Į dalį tiriamojo tirpalo lėtai lašais lašinamas 2 M NaOH tirpalas, mišinys išmaišomas lazdele. Jei susidaranti nuosėda, pridėjus daugiau NaOH, ištirpsta, tirpale yra IV grupės katijonas. Šarmo perteklius ištirpina IV (amfoterinės) grupės hidroksidus, sudarydamas hidroksikompleksinius jonus.

Jei nuosėdos NaOH pertekliuje neištirpsta, tai tirpale esantis katijonas priklauso V arba VI grupei. NaOH tirpalas nusodina vandenyje netirpius V, VI grupės katijonų hidroksidus. Gautos nuosėdos atskiriamos iš tirpalo ir tiriamos kaip nurodyta 2.4. ir 2.5. punktuose.

2.4. Gautos nuosėdos veikiamos koncentruotu NH_4OH tirpalu, reakcijos mišinys išmaišomas ir šildomas vandens vonioje. Nuosėdų ištirpimas rodo, kad ieškomas katijonas priklauso VI grupei. NH_4OH perteklius ištirpina VI grupės hidroksidus, sudarydamas katijonų amoniakinius kompleksus. Atkreipkite dėmesį į gauto tirpalo spalvą. *Jei veikiamos NH_4OH nuosėdos neištirpsta, ieškomas katijonas yra iš V grupės.*

2.5. NH_4OH pertekliuje neištirpusios nuosėdos atskiriamos iš tirpalo, plaunamos vandeniui, centrifuguojamos, plovimo vanduo nupilamas. Nuosėdos veikiamos NH_4Cl tirpalu. Jei nuosėdos ištirpsta, ieškomas jonas galėtų būti V grupės katijonas - Mg^{2+} .

2.6. *Jei nuosėdų su nurodytais reagentais nesusidaro, t. y. ieškomas katijonas nėra iš II-VI grupės, ieškoma I grupės katijonų.*

Identifikavus gautos druskos katijoną, su druskos tirpalu atskirose jo porcijose atliekamos anijonų radimo reakcijos. Atsiminkite, kad $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ anijono radimo reakcija su etanoliu atliekama su sausa druska.

NAUDOTA LITERATŪRA

1. Крешков, А. П. Основы аналитической химии. Москва: Химия, 1965, том I.
2. Sapragonienė, M., Nenortienė, P., Kiliuvienė, G. Kokybinės analizės laboratoriniai darbai. Kaunas: KMU, 2007.
3. Gražėnienė, R. Tamulaitienė, B., Zaleckienė, E. Bendrosios chemijos laboratoriniai darbai ir teoriniai pagrindai. Vilnius: technika, 2008.