

SEVİL MUSTAFA QIZI ŞİRƏLİYEVƏ

ANALİTİK KİMYA

**ADPU-nun Elmi Metodik Şurasının
16.07.2025-ci il tarixli iclasının 4 nömrəli
protokoluna əsasən çap edilir**

BAKİ – 2025

Elmi redaktorlar: k.e.d., prof. N.A.Verdizadə

k.e.d., prof. Ə.Z.Zalov

Rəyçilər: k.e.d., dos.K.Ə.Quliyev

k.ü.f.d., dos.H.İ.İbrahimov

Kitab universitetlərin bakalavr, magistr tələbələri və gənc müəllimlər üçün nəzərdə tutulmuşdur.

Kitab, Pedaqoji Universitetin kimya sahəsində yetişdirdiyi ilk elmlər doktoru, professoru, görkəmli pedaqoq, unudulmaz insan, Analitik və fiziki kimya kafedrasının ilk banisi Allahverdi Əmənulla oğlu Verdizadənin əziz xatirəsinə ithaf olunur.

Ön söz

Kimyanın ilk kitabları (XV-XVI əsrdə) faktiki olaraq təcrübə reseptlərinin məcmuələrindən ibarət idi. Həmin reseptlərdə qara barıtın, bu və ya digər dərman maddələrinin hazırlanması izah olunurdu. Analitik üsullar haqqında məlumatlara isə ilk dəfə XV əsrin sonlarında nəşr olunmuş kitablarda rast gəlirik. Həmin kitablarda barıtın istehsalında istifadə olunan kükürdün təmizliyini hansı üsulla yoxlanılması haqqında məlumatlar vardır. Yandırılmış kükürdü diyircək halına salıb əl ilə möhkəm sıxmaq lazımdır. Əgər bu zaman kükürd səs çıxarırsa demək o təmizdir. Qızılın analizinin gedişi isə daha ətraflı qeyd olunmuşdur. Həmin dərsləklərdə daha ciddi sayıla bilən başqa sınaq üsulları da mövcuddur. Əsl kimya dərsləkləri XVII əsrdə meydana gəldi.

G. Nevilliyə görə ilk dərslək “Təcrübi kimya” dərsliyidir. Bu dərslək Sebastyan Matte la Favera tərəfindən 1671-ci ildə Monpeldə dərc olunmuşdur. Bu kitab nadir kitab idi və ondan təkcə müəllif öz evində istifadə edirdi. Bundan sonra 1675-ci ildə Parisdə Lemer tərəfindən dərslək nəşr olundu (1677-ci ildə “Kimya kursu” adlı dərslək onun ingilis dilinə tərcümə edilmiş nüsxəsi nəşr olundu). 1732 ildə Q. Burqave “Kimyanın əsasları” adlı kitabı və İ. Jakenanın “Ümumi kimya dərsliyi” adlı əsəri 1738-ci ildə Vena şəhərində nəşr olundu. Bizə məlum olan kitablar içərisində sırf analitik kimyaya həsr olunmuş ilk kitab İen şəhərində Qötling tərəfindən nəşr olunmuş “Ümumi kimyəvi sınaq otağı” adlı kitabdır. 1999-cu ildə L. N. Voklen tərəfindən nəşr olunmuş “Tədqiqatın idarə olunması” adlı kitabı əsasən qiymətli metalların analizinə həsr olunmuşdur. “Mineral maddələrin kimyəvi analizini prosesinin idarə olunması” adlı kitab Lampadius tərəfindən 1801-ci ildə dərc olunmuşdur və bu kitab ilk növbədə mineralların analizinə həsr olunmuşdur. Yazılış qaydasına görə bu kitab sonrakı kitablara bənzəyirdi. Həmin kitabda Lampadius analiz üsullarının, aktivlərin və avadanlıqlarının siyahısını geniş şəkildə vermişdi. Burada standart metodlar haqqında öz fikirlərini

Qeyd etmişdir və bu üsuldən istifadə etməklə reaktivlərin təmizlik dərəcəsini asanlıqla yoxlamağın mümkün olduğunu göstərmişdir. Bu üsullar bir çox xüsusiyyətlərinə görə indiki üsulları xatırladırdı. Nümunə göstərək:

“Xlorid turşusu. 1. Ağır torpaq maddəsinin (Ba) məhlulu çöküntü verməməlidir. 2. Kalium-sianid çöküntü əmələ gətirməməlidir. 3. Kalium-hidroksidlə neytrallaşdırıldıqda məhlul şəffaf olmalıdır. 4. Şüşə lövhə üzərində buxarlandırdıqda çöküntü qalmamalıdır.

Qənaətbəxş hesab olunan ilk dərslik K. Pfaff tərəfindən yazılmışdır. Onun dərsliyi belə adlanırdı: “Kimyaçıları, dövlət həkimləri, əczaçıları, kənd təsərrüfatı sahibkarları və qazıntıları məşğul olanlar üçün lazım olan kimyəvi analizlərin idarə olunması”. Bu kitab 1821-ci ildə Alton şəhərində nəşr olundu. Müəllif bu kitabda analitik praktikada istifadə olunan reaktivlərin xassələri barədə və əksər reaktivlərin hazırlanması üsulları barədə qeydlər etmişdir. Onu da qeyd etmək ki, o zamanlar fabriklərdə barmaqla sayılacaq qədər az sayda reaktivlər hazırlanıb satılırdı. Analitik kimya elminin inkişafı bir çox əsrlərdir ki, keyfiyyət, kəmiyyət və maddələrin tərkib təmizliyinə olan ehtiyacla əlaqədar başlayıb, bu günə kimi davam etsə də kimyəvi, fiziki- kimyəvi üsulların yaradılmasından və istifadəsindən daha çox asılıdır. XIX əsrin sonu, XX əsrin əvvəllərində yeni olan bir sahə fiziki- kimyəvi analiz sahəsi formalaşdı. Son illər, sadəliyi, yüksək effektivliyi, universallığı, avromatlaşdırılması ilə fərqlənən müasir üsullar daha çox müvəffəqiyyətlə istifadə edilməyə başladı. Xüsusilə tərkib etibarilə bir- birinə çox yaxın olan nəcib metalları ayırmağa imkan verən klassik üsulları geridə qoydu və bu sahədə bir çox yeni dərslik, dərs vəsaiti, metodik vəsait yazılsa da yeni üsulların tətbiqində bir çox çətinliklərlə qarşılaşan tələbələrin problemləri həll etməkdə bu kitabdən yararlanma biləcəyinə də ümid edirik. Müasir analiz üsulları onların dərinlən öyrənilməsi və tətbiqi qida məhsullarının kimyəvi analizinə tibbi diaqnostikada ətraf mühitin təmizliyində partlayıcı və radioaktiv

Maddələrin ekspress təyininə ultraaz miqdarların təyininə mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Kitabda müasir üsullar onlara aid olan nəzəri məsələlər tələbələrə lazımı səviyyədə çatdırılmağa çalışılmışdır. Çünki müasir dövrdə hər il on minlərlə yeni birləşmələr kəşf edilir. Avtomatlaşdırmanın, riyaziləşdirmənin tətbiqi XXI əsrin xarakterik əlamətlərindən olub müasir analitik kimyanın bütün sahələrdə inkişafının göstəricisidir. Gələcək alimlər ordusu olacaq tələbələrimizin də kimyəvi proseslərin getməsi üçün lazım olan optimal şəraiti yaratmağa, kimyəvi reaksiyalardan alınacaq son məhsulların miqdarını və dəqiq hesablamaları müəyyən etmək bacarığını mənimsəməsi günün aktual məsələlərindəndir, dövrün mühüm tələbidir. Yeni yazılan dərs vəsaitinin bu mənada mühüm rol oynayacağına fiziki, fiziki-kimyəvi metodlarda tədqiqatlar, kvant hesablamalar, elektron quruluşların öyrənilməsi, kütlə spektrofotometrik, xromatoqrafik, rentgenspektrofotometrik və digər müasir üsulların tələbələrimizin dərinə mənimsəyə bilməsinə yardımçı olacağına ümid edirik. Bir çox hallarda əyaniliyə çalışılmış şəkil, cədvəl və sxemlərdən istifadə olunmuşdur ki, bu da analitik kimyanın qarşısında duran məqsəd və əsas anlayışları tələbələrin daha dərinə mənimsəməsi, işlərin asanlaşdırılması üçündür. Kitab tələbələrimizdə yeni, daha müasir üsullar, müasir tələbatı ödəyəcək yeni istiqamətlər kəşf etmək həvəsi yaradacaq və gələcək analitik alimlərin yetişməsi üçün bir stimül olacağı arzusu ilə yazılmışdır.

DOS.S.M.ŞİRƏLİYEV

ANALİTİK KİMYA, PREDMETİ, İNKİŞAF MƏRHƏLƏLƏRİ, VƏSFİ ANALİZ, ÜSULLARI VƏ VƏZİFƏLƏRİ

750-ci ildə yeni mərkəz, Bağdad elmin inkişaf mərkəzinə çevrildi və uzun müddət dünyada elm və mədəniyyət mərkəzi oldu. Çox sayda riyaziyyat, astronomiya, tibb, kimya, fəlsəfə müəllimləri fəaliyyətə başlamışdı ki, bunların içərisində ərəblər də çox idi. Onlar ən çox Aristotelin, Evklidin Qalenin, Ptolomeyin və başqa qədim yunan və Aleksandriya müəlliflərinin fikirlərini öyrənirdilər. Ərəblər riyaziyyat və tibb sahəsində böyük müvəffəqiyyət əldə edirdilər. Ərəb mədəniyyəti VIII və IX əsrdə xüsusilə Harun Əl Rəşidin (763-809) və əl-Möminin (786-833) dövründə yüksəldi. Bir çox şəhərlərdə Bağdaddan geri qalmayan elmi mərkəzlər yarandı. Ərəblərin ilk kimya bilikləri qədim yunan və Aleksandriya alimlərinin tərcümələri, Suriya, yunan və hind kimyaçı filosoflarının əlyazmaları oldu. Sonra İskəndəriyyədən əldə edilmiş orijinal əsərlərin hamısını ərəbcəyə tərcümə etdilər və beləliklə ərəblərin özləri tərəfindən yazılmış, daha sonralar Yunanıstan və İskəndəriyyədə toplanmış əsərlər IX əsrin əvvəllərində artıq məlum oldu. Kimyaya aid elmi biliklərin yayılmasında İspaniyanın elmi mərkəzinin rolu böyük olur. VIII-XII əsrdə İspaniyada möhtəşəm elm və incəsənət mərkəzi yaranır ki, ispan ərəbləri mədəniyyət sahəsində avropalıları da geridə qoyurlar. İspaniyanın böyük şəhərlərində Pardovalardan sonra Sevilya da, Toledoda, Qrenade də təhsil müəssisələri yaranır. Ərəblər yunan-misir “xumuya” sözünə əl əlavə edərək əlkimya sözünə çevirdilər. Bu ad altında kompleks şəkildə əvvəlki bütün kimya bilikləri başa düşülürdü. Bu ad Avropa ədəbiyyatına da daxil oldu və XII əsrə qədər işlənildi. XIII əsrdə artıq Əlkimya fəlsəfə daşı vasitəsilə müxtəlif metalların çevrilmələrindən qızıl alınması üçün işlədilir. Bu dövr bir çox ərəb əlkimyaçıları yetişdirdi ki, onlardan Xalid ibn Azid ilk sayıla bilər. Onun rəhbərliyi ilə ilk əlkimya kitabları yunan və latın dilindən ərəb dilinə tərcümə edildi. Xalid özü də əlkimyaya aid bir çox əsərlər yazdı.

Cabir ibn Xəyyam da əsas əlkimyaçılardan sayılır. Belə ki, bir neçə mühüm əsərlərin müəllifi kimi “Qeber” adı göstərilərsə də bu latınca Cabir deməkdir ki, Qərbi Avropa ədəbiyyatında XIV-XVI əsrdə geniş istifadə olunmuşdur.

Alimlər Cabir adına müxtəlif formalarda rast gəldiyi, fəaliyyət göstərdiyi yerin ayrı adda olması ilə əlaqədar başqa fikrə düşsələr də sonralar Qahirə və İstanbul kitabxanalarında Cabir ibn Xəyyamın bir çox əsərlərinə və onun tərcümeyi halına rast gəlinib. Cabir ibn Xəyyam 721-ci ildə Tusi şəhərində anadan olmuş, inkişaf etmiş fəlsəfə, fizika, filologiya ilə məşğul olmuşdur. Əsərlərinin çoxu tibbə, riyaziyyata, əlkimyaya həsr olunmuşdur. O, 815-ci ildə ölmüşdür.

Əsərlərindən aydın görünür ki, Cabir bütün əsərlərində Aristotələ əsaslanır, lakin Aristotel nəzəriyyəsi onu tam qane etmir. Cabir əsərlərində naşatır, qələvi, kuporos, kvas, SbS, Sb və digər bu kimi maddələrdən bəhs edir, müxtəlif metalların alınib təmizlənməsi, bitki yağlarının alınması, kristallaşma, sublimasiya, qələvi və sabundan istifadə, Hg-nin qovulması, müxtəlif peçlərdə qızdırmaq kimi əməliyyatlardan danışılır.

Xeyli sonra Əl Razi (yaxud Abu Bəkr) adlı əlkimyaçının yaradıcılığı diqqəti cəlb edir. Çox keçmədən “eliksir” axtarışı ilə gəncliyində məşğul olan Əl Razi sonda məşhur həkim olur. Əl-Razi əsərlərində müxtəlif maddələrdən danışdığı kimi bir çox cihaz və qurğuların da quruluşunu göstərir.

Lakin İskəndəriyyə akademiyası alimləri kimi əlkimyaçılar da “eleksir” axtarışında müvəffəqiyyət qazanmayıb aradan çıxırdı. XI-XII əsrdə bəzi yerlərdə tək-tək riyaziyyatçı, astronom Əl-Biruni (973-1048), həkim İbn-Sina (980) kimi məşhur alimlər yetişdi. İbn-Sina ərəb olmayıb, Özbəkistanda anadan olmuşdur.

İbn Sina məşhur riyaziyyatçı Əl-Biruninin rəhbərlik etdiyi akademiyada işləyir, burada öz əsərlərini yazır. Əsərlərində minerallardan, metallardan da bəhs edən İbn-Sina Cabir ibn Xəyyamı dəstəkləyir, lakin əlkimyaçıların tam əleyhinə çıxır, bir metalın başqasına çevrilməsinin mümkünsüzlüyünü göstərir.

Deyilənlərdən nəticə çıxara bilərik ki, kimyanın inkişafındakı ərəb dövrü, hansı ki, ərəb əlkimyacılarının dövrü idi, kimya elminin inkişafında böyük rol oynamışdır. Kimyaya aid fikirlərin geniş yayılmasına, müxtəlif materialların alınmasına, kimyəvi xassələrinin öyrənilməsinə dair fikirləri öz əsərlərində yazmışlar, kimya elminin inkişafına böyük təsir göstərmişlər. Nəzəri sahədə özlərindən əvvəlki Aristoteli öyrənənlərdən irəli getmiş, elmin sonrakı inkişafı üçün xeyli iş görmüş, başqa ölkələrə, xüsusilə Avropaya yayılmasına xidmət etmişlər.

Analitik kimya elmi maddələrin tərkibini öyrənmək üsullarından bəhs edir və onun tarixi çox qədimdir. Hələ eramızdan əvvəl bəzi xammal və hazır məhsulların tərkibini vəsfi cəhətdən təyin etmək üsulları məlum idi. Belə ki, qızıl və gümüş kimi metalların təmizlik dərəcələrini təyin etmək kimi kimyəvi analiz üsulları qədim misirlilərə məlum idi.

Analitik kimya böyük tarixi yol keçmişdir. Bu tarixi yolu belə bölmək olar:



“xüsusi çəki” anlayışı da çox qədim zamanlardan- Arximedın dövründən məlum idi. Yunan alimləri areometrdən istifadə etməyi bacardıqları barədə məlumatlar var. Hippokrat yazır ki, eyni həcmdə götürülmüş müxtəlif növ mayelər çəkirlərinə görə fərqlənir. Dahi romalı həkim Qalen suyun duzluluq dərəcəsinı yumurtanın köməyi ilə yoxlayır, həmin sudan müalicə vasitəsi kimi istifadə etməyə icazə verirdi. IV-V əsrlərdə yaşamış yunan Əl kimyaçısı Sineziy areometrdən istifadə edirdi. Lakin o dövrdə bu aləti hidroskop adlandıırırdılar. 1000 il sonra Robert Boyl onu yenidən ixtira etdi. Ərəb alimi Əl Biruni(973- 1048) bir çox maddələrin xüsusi çəkirlərini təyin etmişdir. Əl Buruni və Əbi Ər-Rəhman Xəzini(XII) xüsusi çəkini təyin edib, çəki və müdriklik haqqında kitabda göstərmişlər. Onların nəticələri bizim dövrün dahi alimləri

tərəfindən qəbul olunmuş çəki ilə müqayisədə heyətlənəcək dərəcədə dəqiqliyə malikdir.

Maddə	Xüsusi çəki Əl-Buruni və ya Xəzniyə görə	Xüsusi çəki Müasir dövrdə alınmış qiymətləri
1. Yağış suyu	1,000	1,000
2. Dəniz suyu	1,041	1,028-1,042
3. şərab	1,022	0,992-1,038
4. Bal	1,406	1,410-1,445
5. Zeytun yağı	0,915	0,914
6. süd	1,110	1,028-1,034
7. sirkə	1,027	1,013-1,083
8. daş duz	2,19	2,161
9. qalay	7,32	7,28
10. dəmir filizi	7,74	7,86-7,76
11. mis	8,66	8,30-8,92
12. qurğuşun	11,32	11,34
13. qızıl	19,05	19,2

XVI əsrdə İtaliya alimi B.Brinççio və alman alimi Q.Aqrikol ilk dəfə qum analiz üsulu tərtib etmişdir. XVII əsrdə artıq sənayenin inkişafı istehsal edilən məhsulun tərkibini və keyfiyyətini təyin etmək zəruriyyəti yaratmışdır.



M.V.Lomonosov

Odur ki, ilk texniki kimya laboratoriyası yaradılır və burada filiz və tikinti materialları analiz edilməyə başlanılır.

Daha sonra M.V.Lomonosovun fəaliyyəti analitik kimyanın inkişafına böyük təsir göstərmişdir.

O, ilk dəfə kimya laboratoriyası yaradılmasına nail olmuş, analitik kimyaya sizin tez-tez eşidəcəyiniz qrup reaktivı anlayışını daxil etmiş, ağır metal ionlarını qələvilərlə çökdürməyin mümkünlüyünü göstərmişdir. Bundan başqa o, turşuların qızıl və gümüşün, tərkibində dəmir, mis, qurğuşun və başqa metallar olan filizlərin analiz üsullarını göstərən kitab yazmışdır.

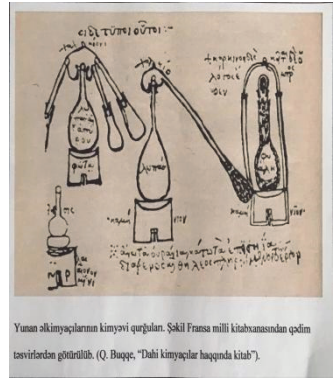
Kimyəvi analizin inkişafında bir sıra başqa ölkələrin alimlərinin də rolu böyük olmuşdur. Hətta “analiz” sözünün özü də qədim yunan mənşəlidir. Analiz yunancada parçalarına bölmək, ayırmaq mənasını verir və mahiyyətini daha yaxşı anlamaq üçün maddənin və ya mövzunun parçalanaraq öyrənilməsi prosesini ifadə edir. XIX əsrin sonuna kimi əl kimyanın

banisi ərəblər sayılırdı. Yunan əl kimyası çox az məlum idi.

Lakin Bertlo və onun həmkarları qədim yunan əsərlərini latın dilinə tərcümə

etdilər və məlum oldu ki

yunanlar bir sıra əl kimya biliklərinin həqiqi banisidirlər. Onlar distilləyə dair çoxlu kimyəvi əməliyyatlar aparmışlar. Görkəmli yunan əlkimyaçılardan biri Zosima olmuşdur. Onun elmi işləri alleqorik formada yazılmışdır.



Robert Boyle və onun laboratoriyası

İngilis Robert Boyl atasından qalan mülkündə laboratoriya yaradır və orada yaş üsulu analizinin əsasını işləyir, indikator, lakmus kağızının qələvi və turşu təyininə istifadə üsulunu ilk dəfə verir. Bu üsullar indi də işlənir.

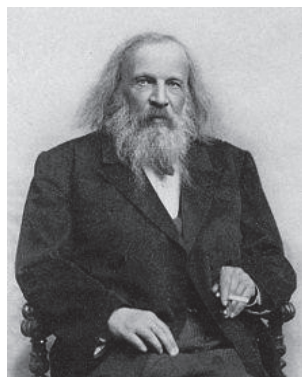
Robert Boyl 1661-ci ildə o vaxta qədər məlum olan bütün vəsfi kimyəvi reaksiyaları sistemləşdirmiş və bir sıra yeni reaksiyalar təklif etmişdir ki, bununla da kimyəvi analizin əsasını qoymuşdur. O vaxtlardan kimyaçıların başlıca vəzifəsi elementləri axtarib təyin etmək olmuşdur ki, bununla əlaqədar analiz quru üsulu ilə yanaşı yaş üsulu da sürətlə təkmilləşməyə başlamışdır.

Fransız kimyaçısı Lavuazye A.L. XVIII əsrin II yarısında havanın və bir sıra kimyəvi birləşmələrin tərkibini təyin etmişdir. Həmçinin İsveçrə alimi Şeele bir sıra yeni element və birləşmələri analitik üsullarla kəşf etmişdir.

Rusiyada analitik kimyanın sonrakı inkişafında V.M. Severqin böyük rol oynamış, ardıcıl analiz üsulu təklif etmiş, qrup reaktivləri nəzəriyyəsini işləyib hazırlamışdır. 1829-cu ildə alman kimyaçısı Q.Roze analitik kimya tədqiqatı sistemini vermiş, sonra bu sistem əsasında Frezenius analitik kimyadan kitab yazmışdır.

XIX əsrin 40-50-ci illərində analitik kimyanın miqdarı analiz üsulları sürətlə inkişaf etməyə başlayır. (Bu barədə miqdarı analiz bəhsində danışılacaq).

Analitik kimyanın inkişafında kütlələrin təsiri qanununu kəşf edən Beketovun, Quldberg, Vaaqenin, elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsini kəşf edən S. Arreniusun, Ostvaldın və s. çox böyük rolu olmuşdur. Böyük rus kimyaçısı D.İ.Mendeleyevin analitik kimyanın inkişafında rolu isə misilsizdir.

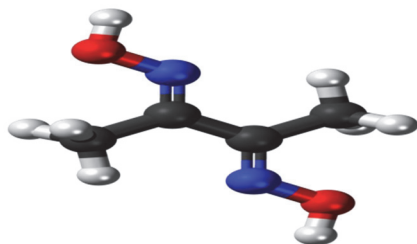


D.İ.Mendeleyev

O, hələ tələbə ikən ortit minerallarının analizinə həsr edilmiş analitik xarakterli iş yazmışdır.

Daha sonra Hidrat nəzəriyyəsi, məhlullara aid elmi tədqiqat işi fiziki kimyəvi analizin inkişafına böyük təsir göstərmişdir. İlk dəfə Peterburq universitetinin professoru Menşutkin İ.A. universitetdə analitik kimyadan sistemli praktiki məşğələ aparmışdır. Analitik kimyanın inkişafına onun 1871-ci ildə yazdığı “Analitik kimya” adlı kitabın böyük təsir göstərmişdir.

Bu kitab bizim ölkədə 16 dəfə, bir neçə dəfə isə xaricdə nəşr edilmişdir. Həmin kitabda kationların klassik sulfid üsulu ilə analitik qruplara bölünməsi qaydası verilmişdir ki, o bu günə kimi öz gücünü saxlayır. Analitik kimyanın inkişafında İlinski, Çuqaevin işlərinin də böyük rolu olmuşdur. İlinski a-nitroza - 3-naftolun iştirakı ilə Co-ı Ni-dən ayırmağa müvəffəq olmuş, bu reaktivi analitik kimya praktikasına daxil etmişdir. 1905-ci ildə Çuqaev L.A Ni-i təyin etmək üçün dimetilqlioksimin çox həssas reaktiv olduğunu müəyyən etmişdir. Hal hazırda hər iki reaktiv Co və Ni-i təyin etmək üçün tətbiq edilir və müəllifin adı ilə adlanır. Analitik kimyada damcı analizinin yaradılmasında sovet alimi Tananayev N.A.-nın böyük xidməti vardır.



dimetilqlioksim

Analitik kimya maddələrin tərkibini və xassələrini öyrənən elmdir. Maddələrin tərkibini təyin etmək isə həmişə iki mərhələdə aparılır. Tərkibi məlum olmayan maddənin hansı element və ya element qruplarından təşkil olunduğunu öyrənən hissə vəsfi analiz, həmin element və ya element qruplarının dəqiq miqdarlarını öyrənən hissə isə miqdari analiz adlanır. Başqa deyişlə maddəni təyin edərkən əvvəlcə onun hansı element və ya element



qruplarından ibarət olduğunu öyrənmək, yəni vəsfı analiz etmək sonra isə miqdarca təyin etmək lazımdır.

Analitik kimya maddələr arasında gedən reaksiyaları nəzəri və praktiki cəhətdən öyrənir və tətbiqiliyi görüşündən böyük əhəmiyyət kəsb edir. Hal-hazırda istər təbiət elmlərində istərsə də xalq təsərrüfatında elə bir sahə yoxdur ki orada analitik kimya elmindən, onun üsullarından istifadə olunmasın. Analitik kimya üsulları ilə yoxlama aparılmadan heç bir maddi nemət istehsalını təsəvvür etmək mümkün deyil. Təbabətdə orqan və toxumaların, qanın, mədə şirəsinin tərkibində olan maddələri keyfiyyət və miqdarı cəhətdən analitik kimya üsulları ilə öyrənirlər.

Analitik kimya kursunun qarşısında aşağıdakı mühim vəzifələr durur:

- Kimyəvi analizin sadə üsullarını tələbələrə öyrətmək.
- Tələbələrdə təcrübələri müstəqil aparmaq vərdişi yaratmaq.

Maddələrin tərkibini təyin etmək üsullarını öyrənmək nəticəsində tələbələrin qeyri-üzvi kimya kursundan aldıkları nəzəri bilikləri sistemləşdirib möhkəmləndirmək.

Bir elm kimi isə analitik kimyanın vəzifəsi kimyəvi və fiziki kimyəvi analizin nəzəriyyəsini, proses və üsullarını inkişaf etdirməkdir. Məqsədi isə kimyəvi analizin ümumi nəzəri məsələlərini elmi olaraq əsaslandırmaq, müxtəlif maddələrin kimyəvi tərkibini təyin etmək üçün yeni üsullar hazırlamaqdır.

Hal-hazırda analitik kimyanın maddənin kimyəvi və fiziki xassələrinə əsaslanan bir sıra üsulları vardır ki, bu üsullardan kimyəvi, fiziki və fiziki kimyəvi analiz üsullarını öyrənəcəksiniz.

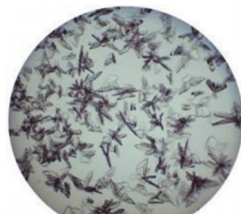
Vəsfi analizin kimyəvi üsulunda tədqiq ediləcək maddəni əmələ gətirən hər hansı bir element və ya ionu təyin etmək üçün həmin maddəni xassələri və tərkibi yaxşı məlum olan başqa bir birləşməyə çevirirlər. Belə kimyəvi çevrilmələrə analitik reaksiya deyilir. Yeni birləşmənin əmələ gəlməsi üçün təyin ediləcək maddənin üzərinə əlavə edilən maddəyə *reaktiv* deyilir.

Analitik reaksiyaları apararkən götürülən maddənin miqdarından asılı olaraq vəsfi analizin makro, mikro, yarım mikro, ultra mikro və submikro analiz metodları vardır. 1975-ci ildə yeni “Analiz üsulları klassifikasiyası” qəbul edilmiş və həmin klassifikasiyaya görə bu üsullar aşağıdakı kimi adlanır

Əvvəlki	Yeni	miqdarlarla qml	
Makro analiz	Qram metod	1-10	10-100
Yarım mikro analiz	Santiqram metod	0,05-0,5	1-1
Mikro analiz	Milliqram metod	$0,001-10^{-6}$	$0,1-10^{-4}$
Ultra mikro analiz	mikroqrammetod	$10^{-6}-10^{-9}$	$10^{-4}-10^{-6}$
Sub mikro analiz	Nanoqrammetod	$10^{-9}-10^{-12}$	$10^{-7}-10^{-10}$

Makrometodda analiz edilən maddədən nisbətən çox götürülür və sınaq şüşəsində yaxud kimyəvi stəkanda reaksiya aparılır. Mikro analiz reaksiyaları çox zaman ya mikrokristalloskopik ya da damcı üsulu ilə aparılır.

Mikrokristalloskopik üsul - bəzi ionları təyin edərkən səciyyəvi kristallar alınır ki həmin kristallara mikroskopla baxmaqla bu və ya digər ionun varlığını söyləmək olar. Bu məqsədlə, analiz edilən məhlulda əmələ gələn kristalları 60-250 dəfə böyüdən adi bioloji mikroskopdan istifadə edilir. Bəzən tez kristallaşma zamanı ayrı-ayrı ionlar düzgün



Adi mikroskopla baxılan kristallar

orientasiya edə bilmir və formaca az səciyyəvi kristallar əmələ gəlir. Belə kristallar qollu-budaqlı şaxələr əmələ gətirir ki, buna dondritlər deyilir.

Bu üsulda reaksiyada başqa maddənin iştirak etməsi kristalların formasını tamam dəyişə bilər ki bu da mikrokristalloskopik analiz üsulunun əsas nöqsan cəhətidir.

Damcı üsulu 1920-ci ildə Tananayev tərəfindən işlənib hazırlanıb. Bu üsulda reaksiya süzgəc kağızında, saat şüşəsində, yaxud çini lövhəcikdə aparılır. Bunun üçün bir parça süzgəc kağızının üzərinə bir damcı analiz edilən maddə qoyulur. Üzərinə bir damcı reaktiv əlavə edilir. O zaman süzgəc kağızında rəngli ləkə, ya da rəngli çöküntü alınır. Buna əsasən təyin ediləcək maddənin olub olmaması haqqında fikir yürədülür.

Ultramikroanalizdə, yəni MKQ-metodda 1 mq-dan da az maddə tədqiq edilir. Mikroanalizin bütün əməliyyatları yarımmikroanalizdə də istikdə olunur Yarımmikroanaliz əməliyyatı tez başa çatır, bu zaman reaktivə qənaət edilir, laboratoriya havasının qazlarla qarışmasının qarşısı alınır. Lakin daha həssas və tez icra oluna bilən üsullar lazım gəlir ki,

bu tələbləri fiziki və fiziki kimyəvi analiz üsulları nisbətən ödəyir.



Sergei Tananayev

Analizin fiziki üsulu maddənin fiziki xassələri ilə kimyəvi tərkibi arasında müəyyən asılılıq olmasına əsaslanır. Spektral, lüminisent/flüorosent, refraktometrik, radiometrik, kütlə spektrometrik üsullar fiziki üsullardır.

SPETROANALİZ

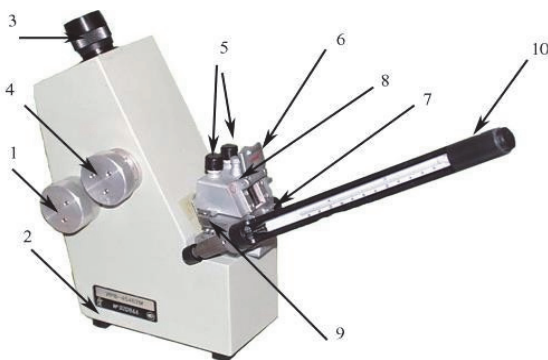
• Spektroanaliz vasitəsi ilə elementin çox cüzi miqdarını qısa müddətdə təyin etmək olur. Təyin ediləcək maddənin müəyyən şəraitdə buraxdığı şüam spektroskop adlanan cihazla tədqiq edirlər, hər element özünə məxsus rəngli xətlərlə xarakterizə olunur. Na və K spektri oxşardır, Ca və Mg isə onlardan və bir- birindən aydın fərqlənir.



Na-un və Günəşin spektri

Refraktometrik üsul

• Həll olmuş maddə qatılığının şüasındırmasına əsaslanaraq təmizlik dərəcəsinin təyininə işlənir.



Refraktometr cihazı

1-qırılma indeksi üçün makrovint. 2- ayaqlıq. 3-okulyar. 4-orta dispersiyanı ölçmək üçün mikrovint. 5- prizmanı su termostatina bağlamaq üçün vintlər. 6-prizma güzgüsü. 8-aydınlətma prizması. 9-prizmaların sabitlənməsi üçün tutağac. 10-termometr.

Radiometrik üsul

- Bu və ya digər elementin radioaktiv şüalanmasına əsaslanır.

Kütlə spektrometrik üsul

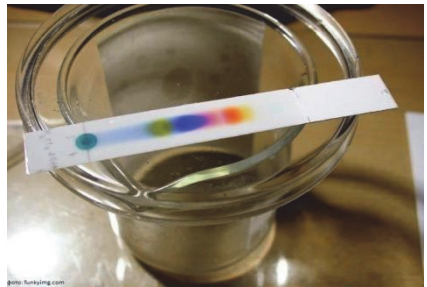
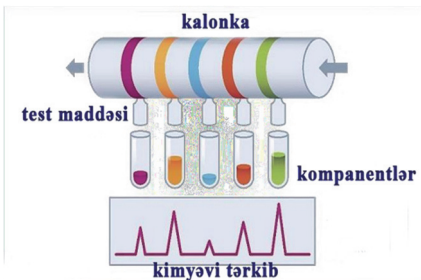
- - xüsusi cihaz vasitəsi ilə ionlaşmış atom və ya molekulun kütləsinin təyin olunmasında işlədilir.

Analizin fiziki kimyəvi üsulu kimyəvi reaksiya zamanı baş verən fiziki dəyişikliyə əsaslanır.

Məs: Kolorimetrik analizdə təsdiq ediləcək maddə ilə standart maddənin rənginin intensivliyi müqayisə edilir. Elektroqravimetrik üsulda elektroliz zamanı elektrodada ayrılan maddə çəkilir, konduktometrik üsulda məhlulun elektrik keçiriciliyi ölçülür. Elmi-tədqiqat və xalq təsərrüfatının bir sıra sahələrində geniş tətbiq oluna üsullardan biri də *xromatoqrafik* analiz üsuludur.

Bu üsul ilk dəfə 1903-cü ildə Svet M.S. tərəfindən irəli sürülüb və müəyyən adsorbentlər vasitəsi ilə analiz edilən qarışıqda ayrı-ayrı maddələri seçərək sormalarına əsaslanır.

Kimyəvi xassəcə çox yaxın olan və miqdarca çox az olan maddələri bir birindən ayırmaq üçün xromatoqrafik üsuldan istifadə edilir



ANALİTİK REAKSİYALAR, APARILMA ŞƏRAİTİ, HƏSSASLIQ, FƏRDİ VƏ ARDICIL ANALİZ ÜSULLARI, KATIONLARIN TƏSNİFATI DÖVRÜ SİSTEMLƏ ƏLAQƏSİ

ANALİTİK REAKSİYANIN APARILMASI ÜSULLARI

Hər hansı bir maddənin kimyəvi analiz edilməsi üçün onun aqrekat halından asılı olaraq “quru” və “yaş” analiz üsulları məlumdur (Qaz analizi miqdari analizdə tətbiq edilir).

Analizin quru üsulu

- Bu üsulda tətbiq olunacaq maddə reaktivlə birlikdə yüksək temperaturda ($500 - 1200^{\circ}\text{C}$) əridilir, əmələ gələn dəyişiklik müşahidə olunur. Bu zaman alovun rənginə, səciyyəvi rəngli şüşə muncuqlara əsasən təyin ediləcək maddənin olub-olmaması haqqında fikir yürüdülür ki, analizin bu üsulu pirokimyəvi analiz adlanır. Pirokimyəvi analiz özü üç üsuldan ibarətdir. Əritmə, Rəngli muncuqların alınması və Alovun rənglənməsi. Göstərilən üsullar vəsfi analizdə nisbətən az istifadə olunur. Vəsfi analizdə əsasən yaş üsuldan istifadə olunur.

1. Əritmə

- Tədqiq olunacaq bərk maddə 4-6 dəfə artıq miqdar əridici ilə (çox zaman K_2CO_3 ya Na_2CO_3 ya da qarışığı götürülür) qarışdırılaraq əridilir.

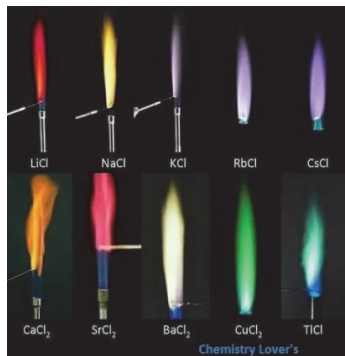
2. Rəngli muncuqların alınması

- Bəzi metalların birləşmələri $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yaxud $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilə əridildikdə ayrı-ayrı elementə xas olan şüşə muncuq əmələ gəlir. Onun rəngi ilə analiz edilən maddə haqqında nəticə çıxarılır. Məsələn tədqiq oluna maddədə üç valentli Cr varsa şüşə muncuq zümrüdü-yaşıl, Co olsa göy rəngə boyanır.

3. Alovun rənglənməsi –

Qələvi, qələvi-torpaq metalları, mis və s. elementlərin birləşmələri alovu müəyyən özünə məxsus rəngə boyayır. Bu yoxlamaları platin, nixrom teli olmadıqda qrafitlə də aparmaq olar.

Əvvəlcədən təmizlənmiş teli ya məhlul ya da bərk halda maddəyə batıraraq alovda tutduqda Na alovu sarı, K bənövşəyi, Sr al qırmızı, Pb açıq göy rəngə boyayır.

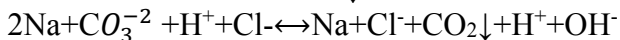
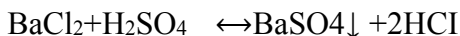
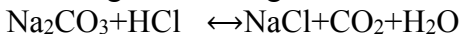
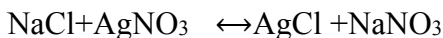


Analizin yaş üsulu

• Bu zaman tədqiq olunan maddə əvvəlcə həll edilir. Həllədicisi kimi distillə suyu götürülür. Əgər maddə suda həll olmur, turşu və qələvi məhlullarından, zərhlədən (3 hissə qatı HCl 1 hissə HNO₃ qarışığı) istifadə olunur. Əgər maddə zərhlədə həll olmur, onda onu NaKCO₃ —la əridib asan həll olan birləşməyə çevirirlər. Məs:



Vəsfə kimyəvi analizdə istifadə olunan reaksiyalar müəyyən zəhəri əlamətə malik olmalıdır, belə ki, ya məhlulun rəngi dəyişməli, ya maddə çökməli, ya maddə həll olmalı yaxud qaz ayrılmalıdır. Məs:



Gördüyünüz kimi əksər hallarda duz, turşu məhlullarından istifadə olunur. Duz, turşu, qələvilərin sulu məhlulları isə elektrolitlərdir və onlar suda (+) və (-)*yüklü ionlara başqa sözlə desək kation və anionlara dissosiasiya edir. Deməli biz yaş üsulda ionları təyin edirik ki, onların xassələrini öyrənməklə çoxlu müxtəlif

maddələri öyrənmək olar. Bu cəhətdən elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinin analitik kimyada böyük əhəmiyyəti var.

Vəsfi analizdə istifadə olunan reaktivlərdən bəziləri səciyyəvi (spesifik) reaktiv adlanır, çünki həmin reaktivlə bir çox ion iştirak etdikdə yalnız bir ionu təyin etmək olar. Məs: Ni-i dimetilglioksimlə, Fe^{+3} sarı qan duz ilə və s.

ANALİTİK REAKSİYANIN ƏSAS XARAKTERİSTİKASI

Analitik reaksiyaların ən mühüm xarakteristikası məxsusilik və həssaslıqdır. Reaksiya nə qədər həssas olsa bir o qədər az maddəni təyin etmək mümkündür. Reaksiyanın həssaslığı iki kəmiyyətlə xarakterizə olunur: Minimum tapıntı və minimum qatılıq.

Maddənin müəyyən şəraitdə müəyyən reaktiv ilə təyin edilməsi mümkün olan ən az miqdarına minimum tapıntı deyilir. Bu miqdar o qədər az olur ki, onu MKQ-la yəni qramın milyonda biri ilə ($1 \text{ mkq} = 10^{-6} \text{ q}$) ifadə edirlər. Məs: Müəyyən şəraitdə AgNO_3 məhlulu ilə Cl-nun $0,05 \text{ mkq}$ miqdarını AgCl şəklində təyin etmək olar. Əgər Cl ionu bunda az olsa çöküntü alınmaz və onu bu üsulla təyin etmək olmaz. Burada hansı həcmdə bu reaksiyanın mümkün olub olmaması deyilməlidir. Odur ki, minimum tapıntı reaksiyanın həssaslığını tam göstərə bilməz, minimum qatılıq da təyin edilməlidir.

Minimum qatılıq- maddənin məhlulda təyin edilən çəki miqdarının həlledicinin çəkisinə yaxud həcminə nisbətində deyilir. Deməli reaksiyanın həssaslığı götürülən maddənin miqdarından, qatılığından və bunlarla yanaşı reaksiyanın aparılma müddətindən, mühitdən asılıdır.



FƏRDİ VƏ ARDICIL ANALİZ ÜSULLARI

Fərdi analiz zamanı təyin ediləcək ion tədqiq olunan məhlulda birbaşa təyin edilir. Tananayev N.A. bir sıra fərdi analiz üsulu ilə işləyib hazırlamışdır ki, onların vasitəsi ilə qarışıqda olan ionu çökdürüb ayırmadan bir başa təyin etmə mümkün olur. Bu işin gedişini xeyli sürətləndirir. Lakin bunun üçün kifayət qədər məxsusi (spesifik) reaktiv lazım gəlir. Odur ki analizin ardıcıl üsulu daha geniş istifadə olunur. Fərdi analizdən fərqli olaraq analizin ardıcıl gedişində maddə həll edilir, lazımi qədər götürülür, və bütün elementlər həmin nümunədən təyin edilir. Analizin ardıcıl gedişi üçün onları əvvəlcədən qruplaşdırır, sonra analiz edirlər.

Ardıcıl analiz üsulu kationların təyində, fərdi analiz üsulu isə anionların təyində çox işlənir.

KATİONLARIN ANALİTİK QRUPLARA BÖLÜNMƏSİ

Kationları analitik qruplara ayırarkən onların geniş tətbiq edilən sulfid, karbonat, fosfata olan münasibəti əsas götürülür.

Hidrogen sulfid üsulu XVIII əsrdə Berqman tərəfindən verilib, sonralar Berselius, Frezenius, Roze tərəfindən inkişaf etdirilib. Nəhayət, 1872-ci ildə Menşutkin tərəfindən elmi cəhətcə əsaslandırılıb. Analizin hidrogen sulfid üsulu 100 ildən artıq işlənilib inkişaf etdirilməsinə baxmayaraq, o bir sıra ciddi nöqsanlara malikdir. Belə ki, sağlamlıq üçün zərərli, təhlükəlidir. Bundan başqa bu üsulda K, Na, Sn, Hg və s. Kationların itkisinə yol verilir, həm

də çox vaxt lazım gəlir. Bu üsulda kationlar 5 analitik qrupa bölünür.

Bundan başqa kationların analitik qruplara bölünməsi üçün onların fosfat, karbonat, xlorid ionlarına, qələvilərə və s. Olan münasibətinə əsaslanan bir sıra üsullar təklif edilmişdir.

Lakin tədris işində xüsusilə yerinə yetirilməsi vaxtı baxımından heç bir praktiki cəhətdən turşu əsas üsulu qədər geniş tətbiq sahəsi tapa bilməmişdir.

Turşu-əsas üsuluna görə kationların analitik qruplara bölünməsi onların turşu və əsaslara olan münasibətinə əsaslanmışdır. Kationların turşu-əsas üsulu ilə təsnifatında praktikada geniş yayılmış kationları 6 qrupa ayırmışlar:

Qruplar	Kationlar	Qrup reaktivi
I Qrup	Ag^+ , Hg_2^{+2} , Pb^{+2}	2N HCl
II Qrup	Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2}	2N H_2SO_4
III Qrup	Al^{+3} , Cr^{+3} , Zn^{+2} , Sn^{+2} , Sn^{+4} , As^{+3} , As^{+5}	2N NaOH artığı
IV Qrup	Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Mg^{+2} , Bi^{+3} , Sb^{+3} , Sb^{+5}	2N NaOH
V Qrup	Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2}	2N NH_4OH artığı
VI Qrup	K^+ , NH_4^+ , Na^+	

Qeyd: Qrup reaktiv- müəyyən şəraitdə, bütün bir qrup elementlərini çökdürə bilən reaktivə deyilir

Kationların bu təsnifatı yeganə bölgü üsulu deyil. Bəzi dərsliklərdə bu başqadır. Laboratoriya işlərində yarım-mikrokimyəvi üsulla analiz aparacağsınız.

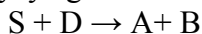
KÜTLƏLƏRİN TƏSİRİ QANUNU VƏ QÜVVƏTLİ ELEKTROLİTLƏRƏ TƏTBİQİ, FƏALLIQ, İON QÜVVƏSİ, FƏALLIQ GÖSTƏRİCİSİ

Analitik kimyanın mühüm nəzəri məsələlərini mənimsəmədən, onu dərindən başa düşmədən laboratoriyada aparılan işləri, ayrı-ayrı əməliyyatları düzgün yerinə yetirmək olmaz. Yalnız analitik kimya nəzəriyyəsini dərindən bilən tələbə düşüncəli olaraq kimyəvi prosesləri idarə edər, aparacağı reaksiyanın zəruri şəraitini tapa bilər. Analitik kimyanın mühüm nəzəri məsələlərindən biri kimyəvi reaksiyalarda tarazlıq, kütlələrin təsiri qanunudur.

Kimyəvi reaksiyaların əksəriyyəti hər iki istiqamətdə gedir, yəni reaksiyaya daxil olan maddələrlə yanaşı, reaksiyadan alınan maddələr də öz aralarında qarşılıqlı təsirdə olur və yenidən əvvəlki məhsulu əmələ gətirir: məs. əgər A və B maddəsi kimyəvi təsirdə olub yeni S və D maddəsi əmələ gətirirsə, o zaman



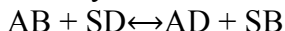
S və D maddəsi də reaksiyaya girib A və B maddəsi əmələ gətirir.



Onda deyirik ki, müəyyən şəraitdə, eyni zamanda düz və əks istiqamətdə gedən proseslərə dönər proseslər deyilir. Belə proseslərə analitik kimyada çökmə-həllolma, neytrallaşma — hidroliz, oksidləşmə — reduksiya və s. rast gəlinir ki, bunlar dönər proseslər adlanır. Dönər reaksiya tənliklərində bərabərlik işarəsi ox ilə əvəz edilir. Soldan sağa doğru $\rightarrow$ gedən reaksiyalara düz

reaksiya, sağdan $\leftarrow$ sola doğru gedən reaksiyalara dönər reaksiya deyilir.

Ümumi kimya kursundan sizə məlumdur ki, məhlullarda reaksiyanın getməsi Bertolle qanununa tabedir və belə izah edilir: əgər AB və SD-dən ibarət iki duz məhlulu bir-birinə qarışdırılırsa, o zaman mübadilə reaksiyası gedər və müəyyən müddətdən sonra sanki dayanar. O zaman məhlulda AB, SD, AD və SB-dən ibarət dörd duz arasında müvazinət yaranar.

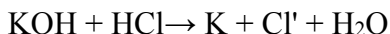


Göstərilən reaksiya tənliyi o zaman mümkündür ki, götürülən və nəticədə alınan maddələr suda həll olsun. Əgər həmin maddələrdən biri həll olmasa, qaz şəklində reaksiyadan çıxarsa, o zaman reaksiya həmin maddələrin əmələ gəlməsi istiqamətində axıra qədər gedər. Bu deyilənləri sonra Mixaylenko ümumiləşdirmiş və belə göstərmişdir ki:

1. Əgər bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olan ionlar nəticədə elektrolit olmayan maddə əmələ gətirirsə, o zaman reaksiya axıra qədər getməz, məhlulda yalnız eyni ionlar qalar.

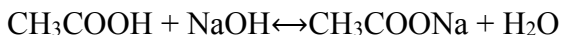
2. Əgər qarşılıqlı təsirdə olan ionlar elektrolit, yaxud zəif elektrolit əmələ gətirərsə, onda:

a) reaksiya suda çətin həll olan çox zəif elektrolit alınan istiqamətdə axıra qədər gedər. Məs.:



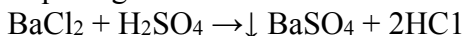
Bilirsiniz ki, burada su zəif elektrolitdir, deməli reaksiya H_2O alınmasına doğru axıra qədər gedər.

b) Reaksiya zəif elektrolit alınan istiqamətdə axıra qədər o zaman getməz ki, hər iki tərəfdə (həm götürülən, həm də alınan) istiqamətləndirici maddə olsun.

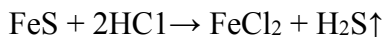


H_2O və CH_3COOH hər ikisi zəif elektrolitdir və bu reaksiya axıra qədər getməz.

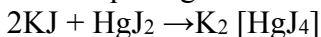
c) Əgər qarşılıqlı təsirdə olan ionlar çətin həll olunan çöküntü əmələ gətirərsə, onda reaksiya həmin çətin həll olan maddə alınan istiqamətdə axıra qədər gedər.



d) Əgər qarşılıqlı təsirdə olan ionlar suda çətin həll olan qaz əmələ gətirərsə, o zaman reaksiya qazın alınması istiqamətində axıra qədər gedər.



e) Əgər qarşılıqlı təsirdə olan ionlar zəif dissosiasiya edən kompleks ion əmələ gətirərsə onda reaksiya həmin kompleks ionun alınması istiqamətində axıra qədər gedər.



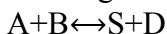
Beləliklə, Bertole qanunu aşağıdakı kimi söylənə bilər.

Mübadilə reaksiyası suda çətin həll olan bərk maddə (çöküntü), qaz, zəif elektrolit məhlulu, kompleks və mürəkkəb ion alınması istiqamətinə doğru gedər.

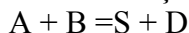
Hazırda bu qanun yalnız tarixi əhəmiyyətə malikdir, reaksiyanın istiqamətini isə kütlələrin təsiri qanunu həm vəsfi, həm də miqdari cəhətdən gözəl aydınlaşdırılır.

KÜTLƏLƏRİN TƏSİRİ QANUNU

Göstərdik ki, elə proseslər var ki, məlum şəraitdə praktiki olaraq bir istiqamətdə (düz) gedir. Yəni alınan maddələrdən yemdən ilkin maddələr alınmır. Belə proseslərə dönməyən proseslər deyilir. Müəyyən şəraitdə eyni vaxtda hər iki istiqamətdə gedən proseslərə dönər proseslər deyilir. Bunu belə göstərdik:



Dönməyən proseslərdə isə bərabərlik işarəsi qoyulur.



Dönər və dönməyən kimyəvi proseslər arasında kəskin sərhəd yoxdur, çünki hər bir dönməyən proses az da olsa dönərliyə malikdir. Başqa sözlə tam həll olmayan, yaxud dissosiasiya etməyən maddə yoxdur. Praktiki olaraq müəyyən edilmişdir ki, hər hansı kimyəvi reaksiyanın sürəti reaksiyaya daxil olan maddələrin

molyar qatılıqlarının vurma hasili ilə düz mütənasibdir ki, buna da kütlələrin təsiri qanunu deyilir.

Onda, $A + B \rightleftharpoons C + D$ dönər reaksiyası üçün yazı bilərik.

$$V_1 = K_1 [A] \cdot [B]; V_2 = K_2 [C] \cdot [D];$$

V_1 - düz reaksiyanın sürəti;

V_2 - dönər reaksiyanın sürəti.

K_1 düz reaksiyanın sürət sabiti, yaxud mütənasiblik əmsalı.

K_2 - dönər reaksiyanın sürət sabiti, yaxud mütənasiblik əmsalı.

Reaksiyaya daxil olan A və B maddələri getdikcə azalır, C və D maddələri isə əksinə artır, eləcə də V_1 sürəti azalır, V_2 isə artır. Nəhayət elə bir vaxt gəlib çatır ki, $V_1 = V_2$ olur. Bu hal dinamik kimyəvi tarazlıq adlanır.

Dinamik kimyəvi tarazlıq alınan zaman vahid zamanda nə qədər C və D maddəsi alınırsa, o qədər də C və D parçalanaraq A və B əmələ gətirir.

Bu kimyəvi tarazlıq zamanı $V_1 = V_2$ olur, onda

$$K_1 [A] \cdot [B] = K_2 [C] \cdot [D]$$

Bu bərabərliyi qaz halında yaxud məhlulda gedən reaksiya üçün aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K$$

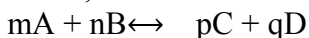
K - tarazlıq sabiti adlanır və belə ifadə olunur:

Hər hansı bir dönər proses üçün müəyyən temperaturda tarazlıq alınan zaman reaksiya nəticəsində əmələ gələn maddələrin molyar qatılıqlarının vurma hasilinin götürülən maddələrin molyar qatılıqlarının vurma hasilinə nisbəti sabit kəmiyyətdir. Göstərdiyimiz tənlik kütlələrin təsiri qanununun riyazi ifadəsidir. K isə tarazlıq sabiti adlanır və $K = K_1 / K_2$ - düz reaksiya sabitinin dönən reaksiya sabitinə olan nisbətidir.

K - tarazlıq sabitinin ədədi qiyməti temperatur və təzyiqdən asılı olaraq dəyişir, reaksiyada qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin qatılığından praktik olaraq asılıdır.

K - kəmiyyəti göstərir ki, reaksiyada iştirak edən maddələrin hər biri tarazlığa təsir edir.

Komponentlərdən birinin qatılığı dəyişilərsə, tarazlıq pozular, odur ki, tarazlıq sabitinin (K- nın) sabit qalması üçün sistemdə başqa bir komponentin qatılığı dəyişir. Deməli, Tarazlıq sabiti eyni temperatur, təzyiq və qatılıqda düz reaksiyanın əks reaksiyadan neçə dəfə tez getməsinə göstərir, başqa sözlə dönərlik dərəcəsini göstərir. Əgər reaksiyada eyni bir maddədən bir neçə molekul iştirak edirsə, onda dönər reaksiyanı belə yazmaq olar:



Onda tarazlıq sabiti aşağıdakı kimi olar:

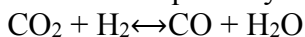
$$K = \frac{[\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n}$$

Fərz edək ki, $K=10^{-6}$. Bu o deməkdir ki, dönər reaksiya düz reaksiyadan 1 000 000 dəfə tez gedir.

$$K = \frac{1}{10^6} = \frac{K_1}{K_2}$$

Deməli, $K > 1$ olsa düz reaksiya, $K < 1$ olsa dönər reaksiya düz reaksiyadan tez gedir.

Kütlələrin təsiri qanunundan istifadə edərək kimyəvi tarazlığı istənilən istiqamətə yönəltmək olar. Məs.:



Fərz edək ki, tarazlıq alınmışdır, onda aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$K = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}$$

Fərz edək ki, tarazlıq alınandan sonra reaksiya gedən qarışığa H_2 əlavə olunmuşdur.

Bildiyiniz kimi H_2 -nin qatılığı artacaq və həmin tarazlıq pozulacaq. Məxrəc böyüyür, sürət azalır. Sonradan yenidən tarazlıq yaranacaq, CO_2 -nin qatılığı isə H_2 əlavə ediləndəkinə nisbətən az

olacaq, lakin CO və H₂O qatılığı çoxalmış olacaq, burada reaksiyanın tarazlığı CO və H₂O alınması istiqamətində gedəcək. Bu deyilənlərdən həm də belə bir mühüm nəticə çıxır ki, əgər reaksiyada iştirak edən maddələrdən birinin tam reaksiyaya daxil olub çevrilməsi lazımsa (məs.: H-nin), onda digərinin [CO₂] qatdığını çox götürmək lazımdır. Kütlələrin təsiri qanunu ideal məhlullara, qeyri elektrolit və zəif elektrolitlərin duru məhlullarına tətbiq oluna bilər, ideal məhlullar komponentləri arasında xüsusi cazibə qüvvəsi olmayan və qarışdırıldıqda heç bir enerji dəyişikliyi getməyən sistemlərə deyilir.

Əksərən real məhlullar ideal və real qazlarda olduğu kimi ideal məhlullar qanununa az tabe olurlar.

Odur ki, kütlələrin təsiri qanununu real məhlullara qüvvətli elektrolitlərə və zəif elektrolitlərin qatı məhluluna tətbiq edilə bilməz, çünki bu zaman nəticələr təxmini olur. Məs.: kütlələrin təsiri qanunu zəif elektrolitlərə tətbiq edildikdə qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin qatdığı 1 %-dən azca da olsa artıq olduqda alınan nəticə həqiqətdə olduğundan bir neçə faiz fərqli olur. Lakin kütlələrin təsiri qanunu qüvvətli elektrolitlərə tətbiq edilə bilməz, çünki qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin qatılığı çox zəif olsa belə alınan nəticə həqiqətdə olduğundan əhəmiyyətli dərəcədə (çox) fərqli olur.

Buna baxmayaraq bəzən praktiki görüşdən bu təxmini düzgünlük kifayət edir. Qüvvətli elektrolitlər kütlələrin təsiri qanununa nə üçün tabe olmur, bunu izah edək. Əvvəlcə elektrolit nədir - Elektrolit əridilmiş halda və ya suda məhlulu elektrik cərəyanı keçirən maddələrə deyilir. Analitik kimyada iş əsasən elektrolit məhlulları ilə aparılır. Turşu, duz, əsaslar suda həll edildikdə ionlara dissosiasiya edir ki, onlar elektrolitlərdir.



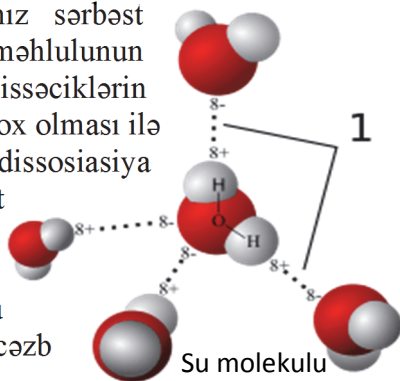
Svante Arrhenius

Məhlulları elektrik cərəyanı keçirməyən (şəkər, spirt, xloroform) qeyri elektrolitlərdir.

Elektrolitlərin suda məhlullarının xüsusiyyətləri uzun müddət nəzəri cəhətcə izah edilə bilmədi. Elektrolitlərin suda məhlullarının elektrolizi və elektrik keçirmələri inandırıcı şəkildə sübut etdi ki, onlarda elektrik yüklü hissəciklər vardır. 1804-cü ildə rus alimi F.İ.Qrotqus ilk dəfə olaraq göstərdi ki, elektrik sahəsində həll olan maddə molekulları uyğun elektrodlar tərəfindən cəzb olunan müsbət və mənfi yüklü hissəciklərə parçalanırlar. Qrotqusun bu fikri ziddiyyətli olsa da kimyada 80 ildən artıq hökm sürmüşdür.

1887-ci ildə İsveçrə alimi Svante Arrhenius apardığı tədqiqatlar əsasında elektrolitin dissosiasiyası hipotezini söyləmişdir və bu zaman belə bir prinsipə əsaslanmışdır: həll olan molekulların ionlara dissosiasiya etməsi elektrik cərəyanının təsiri ilə yox, həll olan zaman suyun təsiri nəticəsində baş verir. Molekulunun ionlara parçalanması cərəyanın deyil, suyun təsiri ilə olur.

Əslində elektrik cərəyanı buraxmadan maddə ionlara ayrılmalıdır. Əks halda cərəyan məhluldan keçə bilməz. Çünki elektrik cərəyanını məhluldan yalnız sərbəst ionlar keçirə bilər. Arrhenius suda məhlulun bütün xüsusiyyətlərini əmələ gələn hissəciklərin və beləliklə dissosiasiya dərəcəsinin çox olması ilə izah edirdi. Bəs elektrolitlərin suda dissosiasiya etməsinin səbəbi nədir? Elektrolit məhlulunun suda dissosiasiya etməsinə səbəb məhlulda elektrolitin yaxınlığında orientasiya etmiş su molekullarının elektrolit məhlulunu cəzb etməsidir.

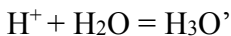


Məlumdur ki, su molekulu qeyri-simmetrik bir şəkildə qurulub. Ona görə də su molekulunda mənfi və müsbət yüklərin elektrik ağırlıq mərkəzləri bir-birinin üzərinə düşür. Onlar fəzada iki müxtəlif nöqtədə yerləşir.

Belə molekullara - elektrik dipol, yaxud polyar molekullar deyilir. Müxtəlif işarəli yüklərin ağırlıq mərkəzləri arasındakı məsafə müxtəlif molekullarda müxtəlif olur. Bununla əlaqədar olaraq

həmin molekulların polyarlığı müxtəlif olur. Molekulun nə dərəcədə polyar olmasını dipol məsafəsi anlayışı ilə müəyyən etmək olar. Dipol məsafəsi molekulda müsbət yüklə mənfi yük arasındakı məsafə deməkdir. Onun ədədi qiyməti anqstremlə ölçülür.

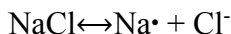
1 anq. 10^{-8} sm-dir. Polyar molekullar sabit dipola malikdir və xaricdən təsir olmadan öz dipolunu dəyişmir. Qeyri polyar molekullar şəraitdən asılı olaraq polyarlaşa bilər. Xarici elektrik sahəsi olduqda intizamsız düzülmüş polyar molekullar sahənin təsiri ilə öz dipolların əks yüklü ucları ilə sahəyə doğru çevrilir, yəni orientasiya edirlər. Deməli, məhlulda keçən ionlar heç vaxt sərbəst olmur, onlar suyun dipolları ilə əhatə olunur. Suyun dipolları ilə ionların belə birləşməsi ion hidratı adlanır. Məsələn, müəyyən edilib ki, sulu məhlullarda sərbəst hidrogen ionu ola bilməz. O dərhal su molekulu ilə birləşib hidrat əmələ gətirir ki, o da hidroksonium adlanır:



Tamamilə bunun kimi bir çox metal ionları da su ilə hidratlaşır. Deməli, elektrolitin dissosiasiyası nəticəsində ion yox, su ilə birləşmələri, hidratları alınır ki, bununla da Arreniusun hipotezi illər keçdikcə praktikada yoxlanılır və alimlərin hüsn rəğbətini qazanır. Bu hipotez sonralar elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi adlanır. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinin təsdiq və inkişaf etdirilməsində alman alimlərindən V.Ostvaldın, V.Nernstin, rus alimlərindən İ.Kablukovun, L.V.Pisarjevskinin və V.A.Kistyakovun işləri böyük əhəmiyyətə malikdir. Kablukovun təklifi ilə hidratlaşmamış ionlardan fərqli olaraq kationlar ($\bullet$), anionlar isə ştrixlə göstərilsin. Yəni ərintidə:



məhlulda:



olar.

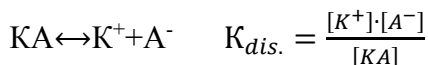
Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinin başlıca mahiyyətini belə ifadə etmək olar:

1. Turşu, duz, əsas məhlulları suda həll olunan zaman ionlara dissosiasiya edir,

+ və - yüklü hissəciklərə parçalanırlar. Həmin yüklü hissəciklər başqa ion və molekulardan asılı olmayaraq kimyəvi və elektro-kimyəvi reaksiyalarda iştirak edirlər.

2. Mənfi və müsbət yüklü hissəciklərin yüklərinin cəmi bir-birinə bərabər olur. Ona görə də bütünlükdə məhlul elektroneytral olur.

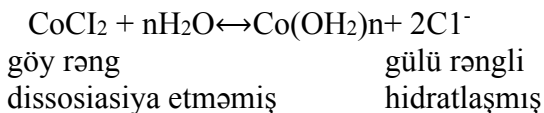
3. Dissosiasiya prosesi dönər olur: bu o deməkdir ki, məhlulda ionlardan əlavə dissosiasiya etməmiş molekul da olur. Dissosiasiya etməmiş molekularla ionlar arasında ion tarazlığı əmələ gəlir və həmin tarazlıq da tarazlıq sabiti ilə xarakterizə olunur ki, ona dissosiasiya sabiti deyilir. Elektrolitin formulunu KA ilə göstərsək:



Beləliklə, dissosiasiya etmiş ionlar qatılığının vurma hasilinin dissosiasiya etməmiş elektrolit molekulu qatılığına nisbəti sabit kəmiyyət olub dissosiasiya sabiti adlanır. Bu kəmiyyət nə qədər böyük olsa elektrolit o qədər yaxşı dissosiasiya edər və əksinə.

Dissosiasiya prosesinin dönərliyini iki əyani misalda göstərək:

Silindrə 200-250 ml suda az miqdarda $CoCl_2$ həll edək. Alınan məhlul gülü rəngə boyanır. Bu hidratlaşmış Co^{+} ionlarının olduğunu göstərir. Dissosiasiya etməmiş $CoCl_2$ molekulları göy rəngdə olur. Gülü rəngli məhlulu bərabər olaraq iki silindrə tökək. 1-yə qatı HCl töksək gülü rəng göy rəngə çevrilər. Bu məhlulda $CoCl_2$ molekullarının çoxalması hesabınadır. Əgər onun üzərinə su töküb yenidən durulaşırsa, yenidən gülü rəngə çevrilər:



CuCl_2 məhlulunun dissosiasiyası belə göstərilir, dissosiasiya etmiş ionlar hidratlaşdıqda abı rəngli $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_m]^{2+}$, dissosiasiya etməmiş CuCl_2 yaşıl olur. Elektrolit məhlullarında dissosiasiya etmiş molekullarının həll olmuş ümumi molekullara nisbəti dissosiasiya dərəcəsi adlanır. Dissosiasiya dərəcəsi ölçüsüz mücərrəd ədəddir. O, qüvvətli elektrolitlərdə vahid, zəif elektrolitlərdə vahiddən kiçik olur. Onu faizlə ifadə edirlər:

$$\alpha = \frac{\text{dissosiasiya etmiş mol. sayı}}{\text{həll olmuş ümumi mol. sayı}}$$

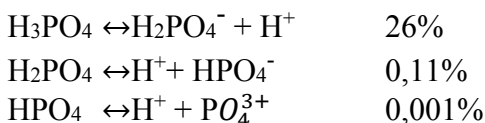
Dissosiasiya dərəcəsinə görə elektrolitlər qüvvətli və zəif elektrolitlərə bölünür. Qüvvətli elektrolitlər məhlulda praktiki olaraq tamamilə dissosiasiya edirlər. Qüvvətli elektrolitlərə, qüvvətli turşular, əsaslar, duzların əksəriyyəti başqa sözlə dissosiasiya dərəcəsi 30%-dən çox olan elektrolitlər daxildir.

Zəif elektrolitlərə bütün üzvi turşular, zəif turşu, əsaslar, HgCl_2 , $\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CSN})_3$, CdJ_2 və s.

Zəif elektrolitlər qatı məhlullarda zəif dissosiasiya edir, lakin durulaşdırdıqda onların elektrik keçirmələri artır. Məhlulun durulaşması çoxaldıqca onun dissosiasiyası çoxalır, odur ki, elektrik keçirməni ölçməklə dissosiasiya dərəcəsini təyin etmək olar. Qüvvətli elektrolitlərin sulu məhlullarında yalnız hidratlaşmış kation və anion olur. Məs.:

H_3O^+ , $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_m]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{OH}_2)_n]^{2+}$ və s. Zəif elektrolitdə isə hidratlaşmış ionla yanaşı dissosiasiya etməmiş molekullar da olur. İki və çox əsaslı turşular, çox turşulu əsaslar pilləli dissosiasiya edir. Dissosiasiyanın hər pilləsinin özünə məxsus sabiti və dərəcəsi olur.

Məs.: 0,1 N H_3PO_4 üçün



Bunlarla yanaşı H_3PO_4 üçün

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,51 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,23 \cdot 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ yazmaq olar}$$

Əsaslarda həmçinin:



Qüvvətli elektrolitlər pilləli dissosiasiya etmirlər. Məs.:



Məhlulda iki iona dissosiasiya edən elektrolit simmetrik və ya binar elektrolit adlanır. Qeyri simmetrik elektrolit məhlula dissosiasiya zamanı müxtəlif sayda kation və anion göndərir ki, bu da 3 ion göndərdikdə (Na_2SO_4 , $BaCl_2$) ternar, 4 ion göndərsə (Na_3PO_4) kvarterar, 5 ion göndərsə ($Al_2(SO_4)_3$) penterar adlanır.

DİSSOSİASIYA DƏRƏCƏSİNİN TƏYİNİ ÜSULLARI VƏ pH HAQQINDA ANLAYIŞ

Dissosiasiya dərəcəsinin təyini üçün Arrenius iki üsul təklif etmişdir:

1. Məlum məhlulda suyun donma temperaturunun aşağı düşməsi.
2. Məhlulun elektrik keçiriciliyi.

Dissosiasiya dərəcəsinin məhlulda suyun donma temperaturunun aşağı düşməsi ilə təyini Raul qanununa əsaslanır. Həmin qanuna əsasən həlledicinin donma temperaturunun aşağı düşməsi məhlulda olan molekullarının təbiəti ilə yox, yalnız onların miqdarından asılıdır. Məhlulda suyun donma temperaturunun aşağı düşməsi krioskopik sabitlə xarakterizə olunur. Suyun krioskopik sabiti $1,86^{\circ}\text{C}$ -dir.

Elektroliti suda həll edərkən onların bir hissəsi ionlara dissosiasiya edir və bunun nəticəsində məhlulda hissəciklərin ümumi miqdarı artır və $C(1+\alpha)$ -ya bərabər olur. Əgər binar elektrolit məhlulunun ümumi qatılığı, dissosiasiya dərəcəsi ya bərabərsə, o zaman məhlulda hər bir ionun qatılığı Ca -ya, dissosiasiya etməmiş molekulun qatılığı isə $\text{C}-\text{Ca}$ -ya bərabər olar. Tarazlıq alınarkən məhlulda $\text{C}-\text{Ca}$ dissosiasiya etməmiş molekullar, Ca kationlar $=\text{C}$ α anionlar olar. Onda $C_{\text{kat}} = \text{Ca}$ anion $= \text{C}$ α . Dissosiasiya etməmiş molekulların sayını ümumi qatılıqdan dissosiasiya edən molekulların sayını çıxmaqla almaq olar:

$$C_m = C - C_{\alpha} = C(1 - \alpha) \text{ olar}$$



CH₃COOH üçün:

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{C_a \cdot C_a}{C - C_a}$$

Bu tənlik Ostvaldın durulaşdırma qanununun riyazi ifadəsidir. Elektrolit zəif və məhlul çox duru olmadıqda a çox az olur və 1-a kəmiyyəti vahiddən az fərqlənir. Ona görə də belə hal üçün

$Ca^2 = K$; $a = \sqrt{K/C}$ yazmaq olar.

Buradan aydın görünür ki, qatılıq C azaldıqca məhlul durulaşdıqca a-nın qiyməti çoxalar. Əgər C-ni 100 dəfə azaltsaq $\alpha = \sqrt{K/C : 100}$;
 $a = 10\sqrt{K/C}$

α - 10 dəfə artır. Hazırda dissosiasiya dərəcəsini Raul və Vant-hofun birləşdirilmiş qanunlarından istifadə etməklə təyin edirlər.

$$a = \frac{i - 1}{n - 1}$$

i - izotonik əmsal,

n - məhlulda molekullarının ayrıldığı ionun sayı

Məhlulun elektrik keçiriciliyini ölçməklə Arrenius düsturundan istifadə edərək α -nı aşağıdakı kimi hesablamaq olar:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

λ_v -məhlulun məlum durulaşdırılmasında ekvivalent elektrik keçiricilik.

λ_∞ -sonsuz durulaşdırılmış məhlulda ekvivalent elektrik keçiricilik.

Məhlulun ekvivalent elektrik keçiriciliyi xüsusi elektrik keçiriciliyin 1 q- ekv. elektrolit həll olmuş məhlulun ml-lə həcminə vurma hasilinə deyilir.

Xüsusi elektrik keçiricilik % (kappa) hündürlüyü 1 sm, en kəsiyi 1 sm² olan qabdakı məhlulun elektrik keçiriciliyidir. Arrenius nəzəriyyəsinə görə ekvivalent elektrik keçiricilik X_v a ilə düz mütənasibdir. Sonsuz durulaşdırma yolu ilə elektrolit ionlara tamamilə parçalandığı üçün $\alpha = 1$ olar

$\lambda_{\infty} - 1$

$\lambda_v \alpha$

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}}$$

Deməli, məlum durulaşdırmada elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi ekvivalent elektrik keçiriciliyin sonsuz durulaşdırılmış məhlulların elektrik keçiriciliyinə olan nisbətində bərabərdir. λ_{∞} cədvəldən götürülür, λ_v isə təcrübi yolla təyin edilir.



Dedik ki, kütlələrin təsiri qanunu qüvvətli elektrolitlərə tətbiq oluna bilmir. Siz elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi ilə tanış olduqdan sonra bunun səbəbini izah edə bilərsiniz. Dissosiasiyaya



P. Debay görə yalnız zəif

E. Hückel

elektrolitlər dissosiasiya edərkən kimyəvi tarazlıq yaranır və dissosiasiya sabiti ilə xarakterizə olunurlar. Qüvvətli elektrolitlər

suda həll edildikdə başqa mənzərə alınır. Qüvvətli elektrolitlər dissosiasiya etdikdə ionlar ilə dissosiasiya etməmiş molekullar arasında dinamik tarazlıq yaranmır.

Qüvvətli elektrolitlər dissosiasiya etdikdə sadə kation və anion alınır, proses dönər olmur. Qüvvətli elektrolitlərin kütlələrin təsiri qanununa tabe olmaması səbəbi uzun müddət izah edilməz qaldı.

Hazırda isə bu məsələni Amerika alimlərindən P. Debay və E. Hückelin 1923-cü ildə müəyyən etdikləri qüvvətli elektrolitlər

nəzəriyyəsi ilə izah edirlər. Bu nəzəriyyəyə görə qüvvətli elektrolitlər məhlulda

tamamilə 100% dissosiasiya edir. Bunu belə sübut edirlər. Optik üsullarla analiz edərkən qüvvətli elektrolitlərin məhlulda dissosiasiya etməmiş molekullarına xas spektr tapılmayıb.

Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , CrO_4^{2-} , MnO - rəngli hidratlaşmış ionların işıq udma intensivliyi onların ümumi qatılığı ilə düz mütənasibdir, bu da onların 100 % dissosiasiya etdiyini göstərir.

Qüvvətli elektrolit kristalının rentgenoqrafik analizi göstərir ki, onlar bərk halda molekullardan yox, ion kristal şəbəkəsindən təşkil olunmuşlar, odur ki, həll olarkən molekullara yox, ionlara ayrılır.

Belə bir sual meydana çıxır onda niyə donma temperaturunun aşağı düşməsinə, osmos təzyiqini ölçərkən alınan nəticələr 100% dissosiasiya etmədiyini göstərir.

Qüvvətli elektrolitlər nəzəriyyəsi bunu belə izah edir:

Göstərilən üsullar ilə qüvvətli elektrolitlərin həqiqi yox, görünən dissosiasiya dərəcəsini təyin etmək olar. Arrenius nəzəriyyəsi ionların hərəkət sürətinin onların təbiətindən asılı olduğunu göstərir, qatılıqdan asılılığını isə nəzərə almırdı. Bu isə heç vaxt inandırıcı olmazdı.

Məlumdur ki, qüvvətli elektrolitlər dissosiasiya edərkən çoxlu miqdarda ionlar əmələ gəlir. Ona görə də bu ionlar bir-birinə o qədər yaxın olur ki, (xüsusən qatı məhlul) onların arasında cəzb etmə və itələmə qüvvəsi daha çox olur və bu qüvvələrin təsiri ilə ionların hərəkət sürəti azalır, ionlar yüklü hissəciklər olduğu üçün söz yox ki, əks yüklü ionlar bir-birini cəzb, eyni yüklü ionlar bir-birini dəf edər. Kulon qanununa əsasən elektrik yüklü hissəciyin qarşılıqlı təsir qüvvəsi bu yüklərin vurma hasili ilə düz, aralarındakı məsafələrin kvadratı ilə tərs mütənasib olub bu yükləri birləşdirən düz xətt boyunca yönəlmişdir. Beləliklə, ionların mərkəzləri arasında məsafə nə qədər kiçik olsa təsir qüvvəsi o qədər çox olar və məhlulun qatılığı çoxalar.

$$f = \frac{l_1 \cdot l_2}{r^2}$$

elektrik keçiriciliyi azalar.

Debay və Hükkelin nəzəriyyəsinə görə məhlulun qatılığı artdıqca elektrik sahəsində ionların hərəkət sürətinin azalması hər bir ionun ətrafında ion atmosferi (ion buludu da deyilir) əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Həqiqətən də mənfi yüklü hissəciklər müsbət yüklü hissəciklərlə yüklü ionlarla əhatə olunur ki, buna ion atmosferi deyilir.

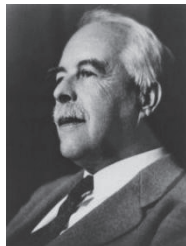
Elektrolit məhlulunun qatılığı nə qədər çox olsa bir o qədər ion buludu sıx olar, bununla da ionların hərəkət sürəti və elektrolitin elektrik keçirməsi az olar.

Odur ki, qüvvətli elektrolit məhlulları durulaşdırıldıqda elektrik keçirmənin çoxalması ionlar arası cazibə, itələmə qüvvəsinin zəifləməsi ilə izah olunur.

İonlar arası qüvvə təkcə elektrik keçirməyə deyil, osmos təzyiqinə, donma, qaynama temperaturuna və s. təsir göstərir.

1907-ci ildə Amerika alimi Lyuis kütlələrin təsiri qanununun şəklini dəyişmək yolu ilə onu qüvvətli elektrolitlərə tətbiq edə bildi. O, təklif etdi ki, C-molyar qatılıq, fəallıq qatılığı ilə əvəz edilsin.

Beləliklə, fəallıq qatılığı elmə daxil edildi ki, onunla da ideal sistemlərə tətbiq olunan qanunlar real sistemlərdə də istifadə oluna bildi, hesablamalar aparmağa şərait yarandı.



Gilbert Lyuis

Fəallıq ionun kimyəvi reaksiyalarda təsir edən effektiv qatılığıdır.

Sonsuz durulaşmış məhlullar üçün fəallıq, qatılığa bərabərdir:

$$a = c$$

Fəallığın ionların molyar qatılığına nisbətində fəallıq əmsalı deyilir:

$$\frac{a}{c} = f$$

f - fəallıq əmsalıdır.

Fəallıq qatılığı ilə analitik qatılığı qarışdırmaq olmaz. Analitik qatılıq təyin edilə bilən bütün ionların molyar qatılığıdır (titrləmə və s.). Məhlulda ion qüvvəsi artdıqca fəallıq azalır. İon (q) qüvvəsi məhlulda olan bütün ionlar arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsirin ölçüsü olan elektrik sahəsi kəmiyyətinə deyilir. İon qüvvəsi Q.İ.Lyuis və Rendel tərəfindən təklif edilən düsturla hesablanır:

$$\mu = \frac{1}{2} [C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + C_3 Z_3^2 + C_N Z_N^2]$$

C-molyar qatılıq; Z -ionun yükü.

Düstur qısa şəkildə belə yazılır:

$$\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

Ümumi halda elektrolit üçün:

$$\mu = \frac{a \cdot c \cdot e^2}{2}$$

Fəallığın orta əmsalının ion qüvvəsindən asılılığı belə ifadə olunur:

$$\lg f = -0,5 Z^2 \sqrt{\frac{\mu}{1} + \sqrt{\mu}}$$

İndi fəallıqdan istifadə edərək kütlələrin təsiri qanununun real məhlullara nə şəkildə tətbiq olunduğuna baxaq:

A + B ↔ C + D dönər reaksiya üçün

$$K = \frac{dC \cdot dD}{dA \cdot dB}$$

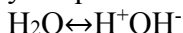
Həmçinin dissosiasiya sabiti tənliyində qatılığı fəallıqla əvəz etsək $K_{t_2An_3}$ - tipli qüvvətli elektrolit üçün yazı bilərik:

$$K_{Kt_2An_3} = \frac{a_{Kt^3}^2 \cdot a_{An^{2-}}^3}{a_{KT^2An^3}}$$

Fəallıqla hesablanan dissosiasiya sabiti həqiqi, yaxud termodinamiki sabit adlanır və kütlələrin təsiri qanununa tabe olur.

SUYUN DISSOSİASIYASI YƏ pH HAQQINDA ANLAYIŞ

Suyun elektrik keçirmə qabiliyyətinin öyrənilməsi sayəsində müəyyən olmuşdur ki, o çox zəif elektrolitdir, odur ki, kimyəvi reaksiyaların gedishinə təsir edə bilmir. Suyun dissosiasiya tənliyini yazaq və kütlələrin təsiri qanununu tətbiq edək:



$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

K - suyun dissosiasiya sabitidir.

Temperatur sabit olduqda suyun sabiti dəyişmir, temperaturdan isə asılı olaraq dəyişir. Yaza bilərik ki,

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}]$$

Dissosiasiya dərəcəsi çox kiçik olduğu üçün dissosiasiya etməmiş molekulların qatılığını sabit hesab etmək olar:

$$[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

KH - sabit kəmiyyətdir, suyun ion hasili adlanır. Saf suda

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}; \quad [\text{H}]^2 = 10^{-14} \quad \text{OH} = \sqrt{10^{-14}}$$

$$\text{KH}_2\text{O} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \quad \text{H} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \quad \text{OH} = 10^{-7}$$

Deməli, H^+ və OH^- ionların necə dəyişsə də onların hasili sabit olub 10^{-7} -yə

bərabərdir. 22°S -də $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ turş mühit

$[\text{H}^+] = 10^{-7}$ neytral

$[\text{H}^+] > 10^{-7}$ qələvi olar.

$[\text{H}^+]$ qatılığı əvəzinə çox vaxt onun mənfi loqarifmindən istifadə edirlər.

$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ $\text{pH} < 7$ turş $\text{pH} = 7$ neytral $\text{pH} > 7$ qələvi olar.

Analitik reaksiyalarda mühitin pH-nı bilməyin böyük əhəmiyyəti var.

pH-in TƏYİNİ ÜSULLARI

Kalorimetrik üsul: H^+ ionlarının qatılığmdan asılı olaraq öz rəngini dəyişən məhlullardan istifadə etmək. Bu məhlullar indikator adlanır.

$\text{H İnd.} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{İnd.}^-$ - lakmus üçün

qırmızı göy

Əgər mühitə turşu əlavə olunsə tarazlıq solə dönər və qırmızı rəng alınar, qələvi əlavə etsək əksinə alınar, tarazlıq sağə dönər. Deməli, pH dəyişməsi indikatorun rənginin dəyişməsinə səbəb olur. Hər indikatorun özünə məxsus rəng dəyişmə intervalı olur.

Məs.:

pH-in 5-ə qədər bütün qiymətlərində lakmus qırmızı olur. $\text{pH} > 5$ -dən böyük olsa rəng dəyişir və pH-8-də göy rəng alınır ki, qələvinin sonrakı artımı daha təsir etmir, deməli interval $\text{pH} = 5-8$ -dir. Fenolftalein isə $\text{pH} = 8-10$ -dur. Bundan başqa Katqofun universal indikatoru 5 müxtəlif indikator qarışığından hazırlanıb və rəngini daha geniş intervalda 2-10 olduqda dəyişir.

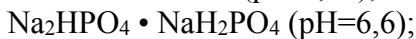
BUFER MƏHLULLAR

Göstərdik ki, məhlulda kimyəvi reaksiyanın bu və ya digər istiqamətdə getməsi üçün $[\text{H}^+]$ qatılığının böyük əhəmiyyəti var. Saf suya bir qədər mineral turşu və ya qələvi əlavə etsək məhlulda pH dərhal nəzərə çarpacaq dərəcədə artar, ya azalar. Saf su əvəzinə CH_3COOH və CH_3COONa məhlulu götürüb üzərinə həmin qədər 0,01 N turşu əlavə etsək pH saf suya nisbətən çox az dəyişər.

Çünki, CH_3COOH -ın dissosiasiya nəticəsində ayrılan H^+ , NaCH_3COO - dan ayrılan CH_3COO - ilə birləşib zəif dissosiasiya edən CH_3COOH əmələ gətirər, əlavə olan H^+ pH-ı az dəyişər, eləcə

də qələvi əlavə etsək CH_3COOH - in dissosiasiyasından alınan H^+ , OH^- la birləşib zəif dissosiasiya edən H_2O əmələ gətirər. Deməli, məhlulda zəif turşu ilə eyni adlı ionu olan duz olsa pH-ın istənilən qiymətdə saxlamaq olar.

Belə qarışığa bufer məhlul deyilir. Bufer məhlullara



Çox qatı turşu və qələvi məhlulları da bufer xassəyə malikdir. Bu zaman pH-ı dəyişmək üçün çox miqdar H^+ əlavə etmək lazım gələr, az əlavə olunsu bu qiyməti dəyişə bilməz.

Aşağıdakı nəticələri bilmək lazımdır: Bufer sistemin pH-ın sabit saxlamaq üçün bufer tutumunu bilmək lazımdır. Bufer tutumu bufer sistemin pH-ın vahid qədər dəyişmək üçün ona əlavə edilən turşu və qələvi q ekv. miqdarına deyilir. Bufer tutumu məhlulda çox dəyişməsin deyə komponentlərdən birinin qatılığı digərindən 10 dəfədən çox götürülməlidir. Tədqiq olunan məhlulda pH-ı sabit saxlamaq üçün müxtəlif bufer qarışıqlardan istifadə etmək olar. Məs.:

$\text{Al}(\text{OH})_3$ çökdürülməsində NH_3 -li bufer məhlul Ba-un $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ilə çökdürülməsində, Ni-in dimetilqliksimlə çökdürülməsində asetat buferindən istifadə olunur.

Bufer qarışığın hansı pH-ı yaradacağını nəzəri olaraq hesablamaq olar.

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ üçün: CH_3COOH -m dissosiasiya sabiti tənliyindən

$$\text{H}^+ = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} [\text{CH}_3\text{COOH}] - \text{zəif turşudur və zəif dissosiasiya edir. Odur ki, } [\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{turşu}}$$

CH_3COONa tam dissosiasiya edir, ancaq CH_3COOH çox az , odur ki, məhlulda olan bütün CH_3COO^- duzun dissosiasiyasından alınır. Deməli,

$[CH_3COO^-] \approx C_{duz}$ **pH = pK - lg** $\frac{C_{turşu}}{C_{duz}}$ $pK = -\lg K$ turşu qüvvəsini, gücünü göstərir.

$$K = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$[H^+] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad -\lg k = pT$$

$$[H^+] = K \cdot \frac{C_{turşu}}{C_{duz}} \quad pH = pK - \lg \frac{C_{turşu}}{C_{duz}}$$

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

$$-\lg [H^+] = -\lg K - \lg \frac{C_{turşu}}{C_{duz}}$$

$NH_4OH + NH_4Cl$ üçün:

$$K = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} \quad [OH^-] = K \cdot \frac{C_{turşu}}{C_{duz}} \quad pOH = pK + \lg \frac{C_{turşu}}{C_{duz}}$$

Bilirik ki, $pH + pOH = 14$ onda $pH = 14 - pOH = 14 - pK + \lg \frac{C_{turşu}}{C_{duz}}$

TURŞU VƏ ƏSASLARIN MÜASİR NƏZƏRİYYƏLƏRİ. LYUIS, BRENSTED VƏ LOURİ NƏZƏRİYYƏLƏRİ



Turşuların oksigen nəzəriyyəsi. Məlumdur ki, turşuları onlar üçün səciyyəvi olan bəzi xassələri ilə təyin edirlər. Həmin xassələrdən ən mühümləri, onların metallara, indikatorlara təsir göstərmələridir. Həmçinin əsasları da indikatorlara təsiri, turşuları neytrallaşdırması ilə təyin edirdilər.

Turşu nəzəriyyəsi ilk dəfə XVIII əsrin axırlarında Lavuazye söyləmişdir. Həmin nəzəriyyəyə əsasən turşuluq xassəsi, birləşmədə olan oksigendən asılıdır.

Bir qədər sonra Berselius da oksigen nəzəriyyəsinin tərəfdarı olmuşdur.

Lakin 1789-cu ildə “oksigen” nəzəriyyəsinin yanlışlığını Bertolle sianid və sulfid turşuların da oksigen olmadığını göstərməklə sübut etdi. 1808-1811-ci illərdə Fransa da Gey- Lüssak və Tenar, İngiltərədə isə Kemferi Devi xlorid turşusunun tərkibini müəyyən edərək qəti sübut etdilər ki, turşuların oksigen nəzəriyyəsi doğru deyildir.



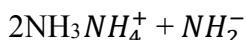
Getdikcə faktorlar çoxalır və nəhayət XIX əsrin əvvəllərində kimyaçıların əksəriyyəti hətta uzun müddət bu nəzəriyyənin qızgın tərəfdarı olan Berselius da onu rədd edib, əl çəkir

Turşuların hidrogen nəzəriyyəsi: Bu nəzəriyyə ilk dəfə Devi və Dyulon tərəfindən verilmişdir. Baxmayaraq ki, 100 ildən artıqdır bu nəzəriyyə verilib, bu günə qədər öz əhəmiyyətini itirməmişdir. Arreniusun elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinə əsaslanan bu nəzəriyyəyə görə turşular məhlulda dissosiasiya edərək hidrogen ionları əmələ gətirmələrinə görə əsaslar isə məhlulda dissosiasiya edərək hidroksil əmələ gətirmələri ilə xarakterizə olunur. Beləliklə turşu və əsaslar götürülən maddələrin xassələrinə deyil, həmin

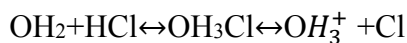
maddələrin məhlul da, həm də ancaq su məhlulun da olan xassələri ilə müəyyən edilir. Doğrudur su ən çox yayılmış və çox mühüm həlledicidir. Lakin o yeganə həlledici deyil. Bundan başqa suyun ionlaşma məhsulu olan $[H^+]$ və $[OH^-]$ -da bu qədər əhəmiyyət verməyə də ehtiyac yoxdur.

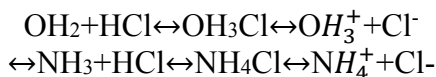
Çünki bir sıra başqa həlledicilər də var ki, onlar ionlaşma nəticəsində Lion və Liat adlanan ionlar əmələ gətirirlər. Həmin həlledicilərdə də turşu və əsasi reaksiyalar su mühitində olduğu kimi gedir. Həlledici molekulaları ilə solvatlaşmış protonlara lion, anionlara isə liat deyilir

Solvasistem nəzəriyyəsi: 1905-ci ildə ilk dəfə Franklin turşularda hidrogen nəzəriyyəsi əleyhinə çıxır və özünün həlledici olacaq maye ammoniyakda turşu-əsas sistemlər nəzəriyyəsini irəli sürür. Həmin nəzəriyyəyə görə Franklin göstərir ki, maye ammoniyak mühitin də gedən reaksiyalar su məhlulların da gedən reaksiyalara oxşar olur:



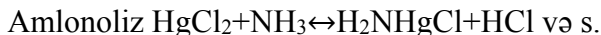
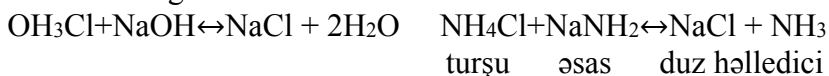
Maye ammoniyak da zəif ionlaşan həlledici olub, ammoniuma və amidə dissosiasiya edir. Qələvi metallar maye ammoniyak da həll olaraq $MeNH_2$ tərkibli birləşmələr əmələ gətirir. Bu zaman alınan məhlul qüvvətli qələvi məhlulunun səciyyəvi xassələrinin hamısına malik olur. Belə məhlullar fenolftaleinlə qırmızı-moruğu rəng verir, turşuları neytrallaşdırır və yüksək elektrik keçirmə mahiyyətinə malik olur. Həmçinin ammonium duzlarının maye ammoniyakda məhlulu bir çox metallara turşu kimi təsir edir, neytrallaşdıraraq duz və həlledici əmələ gətirir. HCl kimi turşular maye ammoniyak da həll edildikdə ammonium duzları alınır. HCl-la suyun və maye ammoniyakın reaksiyaları bir-birinə oxşayır:





Alınan müsbət ionlar həlledicilərin özlərinin ionlaşma məhsuludur. Digər tərəfdən metal hidrosidləri suda həll etdik də və metal amidlər maye ammoniyakda həll etdikdə OH^- və NH_2^- mənfi ionlarının qatılığı artır ki, bu da solvasistem nəzəriyyəsinin əsasını təşkil edən cəhətdir. Həmin nəzəriyyəyə görə turşular elə maddələrdir ki, onların əmələ gətirdiyi müsbət ionu, həm də həlledici əmələ gətirir, əsaslar isə elə maddələrdir ki, əmələ gətirdikləri mənfi ionu həm də həlledici əmələ gətirir: beləliklə HCl (CH_3Cl) akvaturşu, NaOH isə akvaəsas adlandığı kimi NH_4Cl da amonoturşu, NaNH_2 isə amonoəsas adlandırmaq olar.

Su və maye ammoniyak da gedən reaksiyaların oxşarlığını aşağıdakı tənliklərdən görmək olar:



Smit solvasistem nəzəriyyəsini azacıq dəyişərək deyir: həlledicidən elektron cütü qəbul edən maddələrə turşu, həllediciyə elektron cütü verən maddələrə əsas deyilir. Bu

nəzəriyyənin çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki həlledicilərin ionlaşmasına amfoter həlledicilərdə üstünlük verirlər və onu zərurilik hesab edir. Lakin ionlaşmayan halları nəzərə almır.

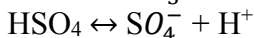
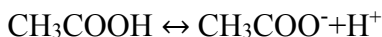
Proton nəzəriyyəsi. Solvasistem nəzəriyyəsi yenicə kök saldıqda 1923-cü ildə bir- birindən asılı olmayaraq Brensted və Louri yeni nəzəriyyə irəli sürmüşlər.

Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinə görə bütün turşular da H^+ ionları bütün əsaslarda isə OH^- ionları olur. Beləliklə, qəbul edilmişdir ki, turşular H^+ ionlarının donoru, əsaslar isə OH^- ionlarının donorudur. Lakin bəzi tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, turşuların qüvvələri onların ionlaşma dərəcəsiindən

asılı olması zəruri deyildir. Belə ki, turşular suda həll edildikdə qüvvətli, lakin praktiki ionlaşmayan karbohidrogen həlledicilərin də daha qüvvətli ola bilərlər. Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, tərkibində oksigen olan bəzi həlledicilər xüsusən mürəkkəb efiirlər turşuların qüvvələrin azaldır. Göstərilənlərdən və digər faktlardan aydın olur ki, turşuların hidrogen nəzəriyyəsi bütünlükdə götürüldükdə doğru deyil. Proton nəzəriyyəsi əslində hidrogen nəzəriyyəsinin təkmilləşmiş forması olub, protolitik nəzəriyyə adı ilə məşhurdur.

Proton nəzəriyyəsinə görə proton verən maddələrə turşu, proton qəbul edən maddələrə isə əsas deyilir. Neytrallasma protonun tursudan əsasa keçməsi ilə olur və bu zaman reaksiya hər hansı bir həlledicilərin olub-olmamasından asılı deyil.

Turşuluq və əsaslıq onların məhlullarından deyil, molekul və ionlarının xassələrindən asılıdır: məs



Turşular Əsaslar

Sol tərəfdə yazılan neytral turşu molekulu kation və habelə anion proton verməyə qadir olduğu üçün turşudur. Sağda isə proton qəbul etdiyi üçün əsaslardır. Beləliklə, hər bir turşu onunla bağlı olan əsasa, əsas isə əksinə onunla bağlı olan turşuya malikdir.

Proton nəzəriyyəsi bu sxem üzrə əsasları turşularla əlaqələndirir:

Əsas+ proton= turşu

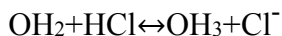
Proton elektronunu itirmiş hidrogen atomudur $\text{H} \leftrightarrow \text{H}^+ + e$

Turşu və əsasları proton nəzəriyyəsinə görə təyin etmək üçün böyük elektromənfilik xüsusiyyətinə malik olan bütün atomlar turşu əmələ gətirə bilərlər. Çünki onlar elektronu protondan daha çox qüvvə ilə cəzb edirlər. Əksinə az elektromənfilik xüsusiyyəti olan atomlar əsas əmələ gətirə bilmirlər. Çünki onlar protonu elektrondan daha çox qüvvə ilə cəzb edirlər. Buradan belə bir

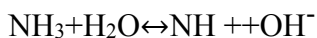
nəticəyə gəlmək olar ki, yüksək valentlik vəziyyətində olan elementlər turşu xassəsinə malik olan birləşmə əmələ gətirməlidirlər. Çünki kimyəvi elementin valentliyi artdıqca mərkəzi kompleks əmələ gətirən atomun elektromənfiliyi artır: Məs.: 2 və 3 valentli Mn birləşmələri əsasi xarakterli olur.; 4 valentli amfoter, 6 və 7 valentli isə turşu əmələ gətirir. Eynilə Cr. V və b.

Əsaslar isə. OH ayırdıqları üçün deyil, OH^- ionu proton birləşdirərək H_2O əmələ gətirir. Brensted turşulara H_3O^+ , əsaslara isə OH^- daxil edir.

Proton nəzəriyyəsinə protolitik nəzəriyyə də deyilir. Protolitik nəzəriyyəsi adı proton sözündən əmələ gəlmişdir ki, prosesin əsasını protonun ayrılması yaxud birləşməsi təşkil edir. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinə görə turşu və əsaslar elektrolitlər adlandığı kimi bu nəzəriyyəyə görə də protolitlər adlanır. Elektroneytral sudan fərqli olaraq hər turşunun suda məhlulunda artıq miqdar hidroksonium ionları olur

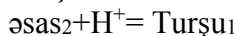
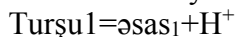


Hər əsasda isə OH^- olur.

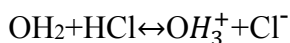


Beləliklə, HA turşusu nəinki yüksək dielektrik keçirmə mühitində H^+ və A ionlarına dissosiasiya edir, eyni zamanda suyun dipol molekulları ilə qarşılıqlı kimyəvi təsirdə olur və protolit əmələ gətirir. Bu zaman yeni cüt hissəcik əmələ gəlir ki, onların da bir hissəsi turşu, digər hissəsi isə əsas olur.

Protolit reaksiyasının ümumi sxemi:



Hər turşu-əsas cütünün üzvləri turşu və əsas ilə əlaqəli olurlar:



Tənlikdə HCl turşu, H_2O əsas, OH_3^+ turşu Cl^- isə əsasdır.

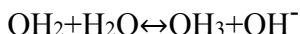
Protolitik nəzəriyyəyə görə molekulların ionlara da dissosiasiya prosesi öz-özünə yox, molekulların öz aralarında qarşılıqlı təsiri nəticəsində gedir. Həllolan maddə ilə həlledici molekulları arasındakı reaksiya avtoprotoliz, birləşmə isə amfolit adlanır.

Suyun amfoterliyi neytrallaşma tənliyindən irəli gəlir



turşu əsas turşu əsas

Həmin reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə su molekulunun ionlaşmasının (elektrolitik dissosiasiya) əksidir:



Turşu əsas turşu əsas

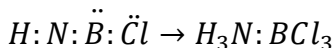
Bu tənlikdə suyun bir molekulu əsas rolunu ifadə edir, o biri molekulu isə turşu rolunu görür. Protolitik nəzəriyyə turşu, əsas, duzların dissosiasiya reaksiyalarını, həmçinin neytrallaşma və hidroliz reaksiyalarını vahid bir sistemdə birləşdirir.

Brenstedin protolitik nəzəriyyəsinə əsasən neytrallaşma reaksiyası protoliz reaksiyası adlandırılmışdır. Protoliz reaksiyaları su olmayan məhlullarda böyük əhəmiyyətə malikdir.

Proton nəzəriyyəsi hamıya məlum olan faktların hamısını əhatə etmir. çox məhduddur.

Lyulis nəzəriyyəsi. Lyuisə görə bütün turşularda başqa molekullardan elektron cütü almağa qadir olan atomlar vardır. Digər tərəfdən də əsaslar da elektron cütü verməyə qadirdir. Beləliklə, Lyuisə görə turşulara elektronların akseptoru kimi baxmaq olar. BCl_3 və NH_3 molekullar arasında gedən reaksiya tipik donor akseptor əlaqəli neytrallaşma reaksiyasıdır.

H



Bu rabitənin yaranması neytrallaşma reaksiyanın əsas prosesidir.

Lyuisin elektron nəzəriyyəsi təcrübəyə əsaslandığı üçün daha çox sübutlu, məntiqli, geniş, ardıcıl nəzəriyyədir. Bu nəzəriyyənin mənfi cəhəti onun turşu və əsasların qüvvəti haqqında müəyyən dəqiq fikir söyləyə bilməməsi, protonun turşuların qüvvələrinin tək göstəricisi olmasını inkar etməsidir. Lyuisə görə gümüş ionu

turşudur, çünki həmin ion əsasla möhkəm birləşir, məs. $\text{NH}_3\text{lə}$ möhkəm kompleks əmələ gətirir.

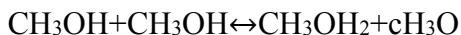
TURŞULARIN QÜVVƏSİNƏ DIFFERENSİAL TƏSİRİNƏ GÖRƏ SUSUZ HƏLLEDİCİLƏRİN TƏSNİFATI

Bütün susuz həlledicilərin onların protonlarla qarşılıqlı təsirinə görə təsnif etmək olar. Bu əlamətə görə həlledicilər aprot on və protolitik olmaqla iki qrupa bölünür. Aprot on həlledicilərin molekulları protonları nə verə, nə də birləşdirə bilmirlər: onlar ionlaşmamış vəziyyətdədirlər. Aprot on həlledicilərdə həll olmuş turşu və əsaslarda dissosiasiya edə bilmirlər. Aprot on həlledicilərə misal olaraq benzolu göstərmək olar.

Protolitik həlledicilərin molekulları protonlar həm birləşdirə, həm də ayıra bilirlər. Onlar aşağıdakı qruplara bölünürlər

1. Amfiprot (amfoter) həlledicilər

Onların molekulları protonlar həm verə, həm də birləşdirə bilirlər. Onlara su, metanol, etanol, fenol və s. aiddir. Metanolun dissosiasiyası belədir:



Prosesdə metanolun amfoter xassələri özünü biruzə verir. Təxminən eyni dərəcədə protonların donoru və akseptoru olan amfiprot həlledicilərdə həm turşular, həm əsaslar dissosiasiya edirlər.

2. Molekulları protonlar çox asan birləşdirən - protofil (əsassı) həlledicilər

Bu cür həlledicilərdə turşuların dissosiasiyası güclənir, misal olaraq piridini, hidrazini göstərmək olar.

Analitik kimya üçün həlledicilərin turşu və əsasların qüvvələrinə differensial təsirinə görə onların təsnif edilməsi daha mühümdür. Bu təsnifata görə bütün həllediciləri iki qrupa bölünürlər.

1-ci qrup həlledicilərdə turşu və əsasların qüvvələrinin nisbəti kimi qalır. Bu cür həlledicilərə ilk növbədə tərkibində hidroksil qrupları olan kimyəvi birləşmələr, məs, spirtlər, fenollar və b. aiddir.

2-ci qrup həlledicilərdə turşu və əsasların qüvvələrində böyük fərqlər nəzərə çarpır. Bu cür həlledicilər aydın ifadə olunan protonların donoru və ya akseptoru xassəsinə malik olmur. Bunlara aldehidlar, ketonlar və nitrillərdir ki, analitik kimyada tətbiq sahəsi tapmışdır. Asetat turşusu protonları birləşdirməyə az meyilli olan protogen həlledicidir, piridin isə əksinə protonları asanlıqla birləşdirə bilən protofil həlledicilər qrupuna aiddir.

MIQDARI ANALİZ ÜSULLARI

Miqdarı qanunların əhatə etdiyi dövr XIX əsrin əvvəlki 60 ilini əhatə edir ki, bu dövr Daltonun atom nəzəriyyəsinin, Avoqadronun atom-molekul nəzəriyyəsi, atom çəkisinin düzgün əsaslandırılaraq müəyyənlişməsi, atom, molekul, ekvivalent anlayışlarının Kanniyaro tərəfindən dəqiqləşdirilməsi dövrü idi.

2. Müasir dövr XIX əsrin 60-cı illərindən bu günə kimi olan dövrdür ki, bunu qızıl dövr də adlandırırlar. Çünki elementlərin dövrü sistemi işlənilmiş, valent anlayışı, aromatik birləşmələr, fəza kimyası nəzəriyyəsi, maddələrin quruluşunun dərinlən öyrənilməsi dövrü idi. Bundan başqa Nernstın düsturu, Arreniusun “elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi, radioaktivliyin öyrənilməsi, elektron nəzəriyyəsi, izotop anlayışı, nüvə reaksiyaları, atomdan kiçik hissəciklərin də olması, elektron, proton, neytron və s. yaranması da bu dövrə aid idi.

Bir çox alimlər hesab edir ki, kimyanın bir elm kimi əsasını Robert Boyl qoymuşdur. Bəzi müəlliflər isə onun kəşflərini qiymətləndirmir və onun kəşflərini şişirdilmiş hesab edirlər. Robert Boyl bir-biri ilə sıx bağlı olan kimya və tibb elminin ayrılmasına xidmət etdi və onlara yeni istiqamət verdi. Boyl yazırdı: “Mənim fikrimcə təbii fəlsəfənin inkişafının başlıca qüsuru odur ki, vaxtından əvvəl onun sistemini təsvir etməyə başlayıblar...

Kimyaçılar öz elmi işlərinin əsas məqsədini dərmanların hazırlanmasında, metalların alınması və çevrilməsində görürdülər. Mən kimyanı həkim və əlkimyaçı kimi deyil bir filosof kimi tamamilə başqa mövqedən qiymətləndirirəm. Əgər insanlar elmi

inkişaf etdirmək məqsədini öz şəxsi maraqlarından daha üstün hesab etsəydilər, onda onlar bəşəriyyətə daha böyük töhfələr verərdi. Belə ki, onlar öz vaxtlarını təcrübə apararaq dəqiq elmi faktları araşdırmağa sərf edər və təcrübədə dəqiqliyi gözləyər, yoxlanılmamış nəzəriyyələri irəli sürməzdilər”.

Başqa sözlə Boyle təcrübənin önəmli olduğuna inanırdı və hesab edirdi ki, yalnız təcrübələrə əsaslanaraq dəqiq nəticə çıxarmaq olar. Bütün elmi fəaliyyətində ingilis empirizminə (idrək üçün yalnız hissi qavrayışı və təcrübəni əsas götürən cərəyan) sadıq qalmışdır. Boyle özünü həmişəlik elmə həsr etdi və o öz ideyalarını uğurla həyata keçirdi. Bununla da mexikanın, optikanın və kimyanın inkişafına təkan verdi.

Boyle analitik kimyanın inkişafına etdiyi xidmətlər az olmadı. O, “analiz” terminini ilk dəfə olaraq elmə gətirdi. İlk dəfə bu termin Frederik Klodiya yazılmış məktubunda qeyd olunub. Bu məktubu Boyle öz irland malikanəsində olarkən 1654-ci illin aprelində yazmışdır:

“Sən kimyanın mahiyyəti düzgün qəbul edilməyən, kimyəvi avadanlıqların çətinliklə tapıldığı barbar bir ölkədə əlkimya barədə heç nə fikirləşə bilməzdin. Burada hansısa bir işi həyata keçirmək imkansızdır. Mənə gəldikdə isə mən faydasız işlə məşğul ola bilmərəm



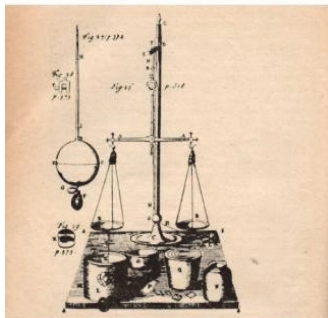
Robert Boyle (1627-1691)
(“Opera Varia” kitabından)

Robert Boyle 1627-ci ildə aristokrat ailəsində doğulmuşdur. O, ailədə 14-cü uşaq idi. Kifayət qədər varlı ailəsi var idi. Robert o dövrdə mövcud olan ən yüksək təhsili ala bildi. Təhsilini bitirdikdən sonra qitələr arası səyahətə göndərildi. Atasının

ölümündən sonra İngiltərəyə geri döndü. 1657-ci ildən 1668-ci ilə kimi Oksfordda yaşadı. Daha sonra Londona gəldi və ömrünün axırına kimi burada yaşadı. Boyl London kral cəmiyyətinin əsasını qoyanlardan biri olmuşdur.

Onun qurulmasında aktiv iştirak etmiş və bir az sonra onun prezidenti olmuşdur. Boyl 40-a yaxın elmi işini nəşr etdirmişdir. Onun ilk kitabı 1659-cu ildə nəşr olunmuşdur. Şəxsi təcrübələrinə əsaslanaraq Boyl burada fizika, kimya və tibbin bir çox problemlərini göstərmişdir. Apardığı yüzlərlə təcrübələri burada təsvir etmiş və aldığı nəticələri müzakirə etmişdir.

Boylun elmi işləri əsasən kimyanın problemlərinə həsr olunmuşdur. O, müxtəlif maddələri identifikasiya etmək üçün kimyəvi reaksiyalardan istifadə edirdi. O, çoxlu yeni reagentlər kəşf etmişdir. Turş və qələvi məhlulları təyin etmək üçün bitki və heyvan mənşəli ekstraktlardan (bənövşə və peyğəmbər çiçəyi, koşenil, lakmus məhlulu) sistemli şəkildə istifadə etmişdir.



*Robert Boylun
hidrostatik tərəzisi, şəkil Boylun “Fəlsəfi
işlər” adlı əsərindən götürülmüşdür, 1735-ci il.*

Çöküntünün əmələ gəlməsi ilə bağlı məsələləri təhlil edərkən Boyl Aristoteli xatırladır. İki maddə bir-biri ilə “antipat” olarsa o zaman onlar çöküntü əmələ gətirər. Belə ki, bu da Aristotelin fikrini təsdiq edirdi. Ancaq Boyl digər situasiyaların mümkün olmasını da

göstərirdi. Məsələn, gümüş-nitrat çar arağında saxlanılmış xlorid turşusu ilə çöküntü verir, kükürd turşusu sirkə turşusunda həll olunmuş mərcan və muncuqla çöküntü verir. Bu maddələr turşulardır. Təcrübələrdə alınan çöküntünün çəkisi həll olan maddənin çəkisi ilə bərabərləşdi (Məsələn, metallıq qızılın reduksiyasından alınan çöküntü). Boyl bütün bunları ümumiləşdirərək yazırdı: “Bir çox çökmə prosesi nəticəsində həll olan metalın az bir hissəsi çöküntü verir.

Həll olan maddənin kütləsinə nisbətən alınan çöküntünün diqqətlə yuyub qurutduqdan sonra alınan kütlə az olur. Gümüş çöküntüsünün qatı akvafortisdə (HNO_3) həll olmuş məhlulu ilə dəniz duzunun (NaCl) təmiz suda həll olmuş məhlulunu bir- birində həll etdikdə ağ rəngli çöküntü alınır. Alınmış çöküntü (AgCl) qurudulur. Sonra onu yavaş-yavaş əritdikdə o metaldan çox buynuza oxşamağa başlayır. Buna görə də ona “Ay buynuzu” (Luna Cornea) adı verilib. Bu maddə duz ilə metal hissəciklərinin birləşməsidir”

Bu onu göstərir ki, çöküntünü yuyulması və qurudulması o dövrün adi əməliyyatlarından biri idi.

Boyl arsenin iştirakı ilə mineral suyu sistemli analiz etmişdir. İlk öncə Boyl arsenin mineral suda duru məhlulunu hazırlayır. Ammonyakı bu məhlula əlavə etdikdə ağ çöküntü verir, kalium-karbonatla ağ rəngli bərk çöküntü verir, kükürd turşusu ilə isə çöküntü əmələ gətirmir. O, təcrübədən belə nəticə çıxarır ki, arsen turş maddədir. Boyl məhlulun digər nümunəsinə bir neçə damcı bənövşə ekstratı əlavə edir. Bu zaman məhlul gözlənilməli kimi qırmızı yox, yaşıl rəngə boyandı (ola bilsin ki, mineral suyun qələviliyi sayəsində).

Məhlulun digər bir nümunəsini Boyl hidrogen sulfidlə (uçan kükürd ruhu) işləyir, amma bu halda çöküntü əmələ gəlmir (qələvilik olduqca yüksəkdir). Boyl sonra arsen məhlulunun nümunəsini civə-xloridin (süleymani) qatı məhlulu ilə işlədikdə bərk ağ çöküntü əmələ gəlir. Bu xüsusiyyət qələvi məhluluna xas idi. Bu ağ çöküntü ammonyakın təsiri ilə əmələ gələn çöküntüyə oxşayır, lakin onun rəngi qırmızı kərpic rəngində deyil. Belə ki,

qələvilərlə işlədikdə adətən qırmızı kərpic rəngində olur”. Sonda alim belə qərara gəlir ki, süleymani (HgCl_2) məhlulu arsen məhlulundan yaxşı reagentdir. Boyl həmçinin dəmirin palıd qozası ekstraktı ilə aparılan reaksiyasının həssaslığını araşdırdı. Bir zərrə kuporos həmin miqdarda götürülmüş suda həll olunur. Bu zaman onun kütləsi altı min dəfə artır. Onun üzərinə palıd qozası ekstraktı əlavə olunduqda tünd qırmızı (purpur) rəngə boyanır.

Boyl areometri yenidən qurdu və maddələrin xüsusi çəkirlərinin təyini üçün hidrostatik tərəzi yaratdı. O, istifadə etdiyi tərəzinin analoji təsvirini də vermişdir. Ola bilsin ki, indiki analitik tərəzilər ona əsasən düzəldilmişdir.

LAVUAZYƏYƏ QƏDƏRKİ MİQDARI ANALİZ

Lavuazye miqdari kimya əsri adlandırılan bir əsrdə yaşamışdır. Kütlələrin saxlanması qanunu və C. Daltonun atom nəzəriyyəsinin kəşf olunması kimya tarixində yeni dövrün başlanmasına səbəb oldu.

Fransız kimyaçısı N. Lemer (1645-1715) ilk dəfə olaraq öz yazılarında miqdari nəticələr barədə qeydlər etmişdir. Məsələn, o, yazır ki, 1 unsiya gümüşü nitrat turşusunda həll etdikdə daş duz şəklində çöküntü alınır. Bu çöküntünü süzüb, qurudub çəkdikdə çöküntünün tərkibində 1 unsiya 3 draxm gümüş-xlorid olacaq (nəzəri hesablamada bu 1 unsiya 2,6 draxm olur).

Lemer 12,5 unsiya civədən 1 funt kinavar almağın mümkün olduğunu öyrənmişdir. Onu da qeyd edək ki, 1 funt = 8 draxm = 480 qran = 25-35q (müxtəlif ölkələrdə 1q və digər çəki vahidləri müxtəlif idi).

Lemer ilə eyni dövrdə yaşamış Y. Kunkel də miqdari eksperimentlər aparmışdır. O, 20 qran misin gümüş duzu məhlulundan 60 qran gümüşü sıxışdırıb çıxardığını müşahidə etmişdir (nəzəri hesablamalarda 65 qran olur). Kunkel gümüşü gümüş-xlorid şəklində çökdürür və 12 hissə gümüş alır, daş duzu emal edərək 16 hissə də ağ gümüş əhəngi alır (hesablamalarda

15,95 hissə alınır). Kunkelin bu nəticələri dəqiqliklə hesabladığını görürük.

A. Marqgraf ilk dəfə olaraq müəyyən etdi ki, gümüşü gümüş-xlorid şəklində analiz etmək, onu alov vasitəsi ilə analiz etməkdən daha əlverişlidir.

B. Gümüşün çöküntüsünü almaq üçün onun duzunu nitrat turşusunda həll edirik. Duz o qədər əlavə olunmalıdır ki, məhlulda bulanıq alınsın. Məhlulun durulaşması üçün onu bir gün saxlanmaq lazımdır. Növbəti gün məhlulun şəffaf hissəsini süzüb götürürük. Yerdə qalan çöküntünü yuyuruq və quruduruq. Nəticədə 2 unsiya gümüşdən 2 unsiya 5 draxm 4 qran çöküntü alınır. Artıq kütlə duzun tərkibində olan turşunun miqdarını göstərir. Belə ki, 1 unsiya çöküntüdə 6 draxma qədər təmiz gümüş olur. Gümüş kifayət qədər təmiz olmadıqda çöküntü bir qədər az olur. Ona görə bu metodla yalnız gümüşü ayırmaq olur, mis isə məhlulda qalır”.

Berqman bir çox sulu məhluldan duz kristalları almış və onların miqdarı tərkibini öyrənmişdir. Amma aldığı kütlələrin qiymətlərini və təyin etmə metodlarını ətraflı şəkildə təsvir etməmişdir. Məsələn, kalium-sulfatın tərkibini belə ifadə etmişdir: 52 hissə qələvi ($54,05 \text{ K}_2\text{O}$), 40 hissə sulfat turşusu ($45,95 \text{ SO}_3$) və 8 hissə kristallaşma suyu (0,0). O, qeyd edir ki, “hər 15° temperaturda 1 hissə duz 16 hissə suda həll olur. Dadı çox acı olur. Çətin əriyir, orta temperaturda parçalanmır, yüksək temperaturda qızdırdıqda isə dağılıb məhv olur”.

Berqman “Metalların çöküntüləri” adlı kitabında bir cədvəl vermişdir. Bu cədvəldə çöküntülərin qurudulma dərəcələrini göstərmişdir. Qurudulma dərəcələri ekvivalent olaraq 100 hissə təmiz metal üçün tərtib olunmuş və çöküntülər sırası hazırlanmışdır. Onun aldığı nəticələrin bəzisi demək olar ki, büsbütün yanlışdır. Lakin uzun müddət bu nəticələrin doğru olduğunu hesab etmişlər.

1777-ci ildə Karl Fridrix Vençelin (1740-1793) “Təhsilə yiyələnmək” adlı kitabı nəşr olundu. O, bu kitabda təxminən 200-ə qədər müxtəlif növ duzların tərkibini dəqiqliklə analiz edərək nəticələrini dərc etdirmişdir. Vençel tanınmadığı üçün onun nəticələrini Berqman qəbul etmir, ona məhəl qoymur. Vençel

öldükdən sonra Bertsellius onun nəticələri ilə tanış olur və onun işlərinin dəqiqliyinə heyran olur. Aşağıda Vençelin hesablamalarının bir nümunəsi verilmişdir.

Vençel və Berqmanın analiz nəticələrinin müqayisəsi			
Birləşmə	Vençelə görə tərkibi	Berqmana görə tərkibi	Hesablanmış tərkib
NaSCU əsas	19,5	15	19,2
kristal turşu su	24,3 55,2	27 58	25,0 55,8
MgSCU əsas	16,9	19	16,3
kristal turşu su	30,6 52,5	33 48	32,6 51,1
K ₂ SO ₄ əsas	54,8	52	54,05
kristal turşu su	45,2	40 8	45,95

Vençel 240 qran sulfat turşusu məhlulu götürür. Onun tərkibində 75,75 qran təmiz turşu var. Vençel bu məhlulda 120 qran maqnezium- karbonat həll edir. 20 qran həll olmur, qalan 100 qran isə reaksiyaya girir. O, məhlulu buxarlandırır. Yerdə qalan çöküntünü qurudub tərəzidə çəkir. Onun kütləsi 247 qran olur.

Vençel 240 qran maqnezium-karbonat nümunəsini közərdir və ondan 140 qran birləşmiş qaz (CO₂) ayrıldığını müəyyən edir. Daha sonra 100 qran maqnezium-karbonata 43,67 qran torpağın ekvivalen olduğunu göstərir. Beləliklə 247 qran duzun tərkibi 43,67 qran torpaq, 75,75 qran turşu və qalan hissəsi sudan ibarətdir. Cədvəldə maqnezium-sulfatın tərkibinin təyini üçün verilən qiymətlərə baxdıqda Vençelin aldığı qiymətlərin hesablama yolu ilə alınmış qiymətlərə yaxın olduğu görünür.

C. Blek, H. Kavendiş və digər alimlər qaz analizi sahəsində xeyli dəqiq miqdari təcrübələr aparmışlar. Onlar havanın tərkibini öyrənmişlər. Bundan başqa onlar qazların sıxlığını və karbonatların

parçalanması zamanı ayrılan karbon qazının miqdarını da müəyyən etmişdilər.

Miqdari analiz XVIII əsrin ortalarına kimi kimyada geniş istifadə olunurdu. Lakin miqdari analizin metodları yalnız Lavuazyenin dövründə təkmilləşdi.

Lavuazyenin əsərləri nəşr olunduqdan sonra maddə kütləsinin saxlanması qanunu kimyanın əsas prinsiplərindən birinə çevrilmişdi. Eradan 500 il əvvəl Anaksaqor yazırdı; “Heç bir şey yoxdan əmələ gəlmir və yoxa çıxmır. İndi mövcud olanlar əvvəlkilərin yenidən bölünməsindən əmələ gəlir”.

Demokrit (b.e.ə. 420 – 370) və Aristotel (b.e. ə. 384 – 322) bunu düzgün hesab edirdilər. Samostatda yaşayan rum satirik şairi istehza ilə müraciət edərək soruşurdu: “Zəhmət olmasa mənə deyin, yüz kütlə meşəni yandırsam nə qədər tüstü alına bilər?”. Demokrit cavab verir: “Külün kütləsini ölç, onda ayrılan tüstünün miqdarını bilərsən”.

Bu ideya orta əsrlərdə unudulmuşdu, ancaq İntibah dövründə yenidən aktuallaşdı. İtaliyalı filosof olan Teleziy (1508 - 1588) deyirdi: “Materiya nə azala bilər, nə də çoxala bilər”. Frensis Bekon 1620-cı ildə yazırdı: “Heç nə başqasından əmələ gəlmir və heç nə yox olmur”. 1665-ci ildə Robert Huk kütlələrin cəminin dəyişməzliyi və hərəkət momenti haqqında qeyri- müəyyən bir ideya irəli sürmüşdür. 1748-ci ildə M. V. Lomonosov Eylerə yazdığı məktubunda deyirdi: “Təbiətdə rastlaşdığımız dəyişikliyə nəzər saldıqda görürük ki, bir şey çoxaldıqda digər bir şey azalır. Yəni hər hansı bir materiya nə qədər artarsa başqa bir materiya o qədər azalır”.

Mixail Vasilyeviç Lomonosov (1711-1765) Rusiyanın şimalında – Şimal Buzlu Okeanının sahillərinə yaxın bir kənddə, kifayət qədər imkanlı olan bir ailədə dünyaya gəlmişdir. Oxumaq və yazmaqda kifayət qədər bacarıqlı idi. Daha sonra təhsilini davam etdirmək üçün Moskvaya getmişdir. Lomonosov təhsil aldığı illərdə yaşadığı çətin həyat şəraiti barədə bunları qeyd edir.

Mən Spasski məktəbində təhsil alarkən ən çətin günlərimi yaşadım. Demək olar ki, bütün il boyu çətinlik çəkirdim... bir günün

əmək haqqı bir altın olurdu. Bu pul ilə də gündəlik ərzağı, çörəyi, kvası, kağızı, ayaqqabını və digər lazım olanları almaq mümkün deyildi. Beləliklə mən beş il yaşadım və təhsil almaqdan imtina etmədim”.

Lomonosov Almaniyada təhsilini artırıqdan sonra geri qayıdır. Elmlər akademiyasında adyutant olur və 1745-ci ildə kimya sahəsi üzrə professor dərəcəsinə yüksəlir. O, indi öz adını daşıyan və ilk rus universiteti olan dövlət universitetinin təsis olunması üçün mübarizə aparmışdır. Lomonosov şair, tarixçi, sosioloq və təbiətşünas idi, həmçinin fabrik işlərinin də idarə etməklə məşğul olurdu. Lomonosov qeyri-adi və gərgin bir həyat yaşamış, 54 yaşında vəfat etmişdir.

Materiyanın miqdarının sabit olması fikrini Lomonosov Lavuazyedən əvvəl demişdir. O, Lavuazyedən qabaq yanma prosesini tədqiq etmişdir. Lomonosov Boylun təcrübəsini təkrar aparmışdır. Qapalı qabda qurğuşunu yandırmış və onun kütləsinin artdığını müşahidə etmişdir. Lomonosov bunu belə izah edir.

“Robert Boylun bu təcrübə haqqındakı izahatı yanlışdır. Xaricdən hava daxil olmadan bütün metalları yandırdıqda onların kütləsi dəyişmir” (1756).

Sonra Boylun təcrübələrini çox diqqətlə araşdırır və yazır ki, “Boyl boğazı uzun olan kiçik retortada (distillə qurğusu) təcrübə aparmışdır. Retortanın boğazında iynənin ucu böyüklüyündə dəlik açmışdır. Retortanın içərisində



qurğuşunu 2 saat müddətində qızdırmışdır”. Daha sonra həmin dəliyi qapayaraq 2 saat da qızdırmanı davam etdirmişdir. Boyl düşünüb ki, havanı xaric etmək üçün bu kifayət edir. Kütləsini ölçüb görür ki, qızdırıldıqdan sonra qurğuşunun kütləsi artmışdır. Onun kütləsi 4 unsiya deyil, 4 unsiya 13 qran olmuşdur.

Antuan Loren Lavnazye (1743-1794).

Mis qravüra, 1790-cı il İyirmi il sonra Lavuazye bu təcrübələri təkrar edəndə, kimya elmində radikal dəyişiklik etdi və yanma

nəzəriyyəsi meydana gəldi. Lomonosov vaxtının çox hissəsini yalnız kimyəvi araşdırmalara həsr etmişdir. Bu nəzəriyyəni o, öz işləri və təcrübələri ilə dəqiq araşdırmışdır. Lakin nəzəriyyənin müəllifi olmaq yalnız dahi kimyaçı alim Antuan Loren Lavuazyeyə (1743-1794) müyəsşər olmuşdur.

Lavuazye mürəkkəb və ziddiyyətli xarakterə malik bir şəxsiyyət olmuşdur.

Elmlə məşğul olduğuna görə cəmiyyət arasında nüfuz qazanmışdır. Lavuazye çox imkanlı olmuş, ona miras qalan bütün

Mülkünü artırmışdır. Ümumiyyətlə o, həyatı boyu çox xoşbəxt olmuşdur. 25 yaşı olanda Lavuazye akademik seçilmiş və antiflogiston məktəbinə rəhbərlik etmişdir. Lakin o, çox şöhrətpərəst olmuş, başqalarının kəşflərini özünüküləşdirməkdən çəkinməmişdir. Buna görə çox vaxt gülünc vəziyyətə düşmüşdür. 1789-cu ildə flogiston nəzəriyyəsini teatrda səhnələşdirmiş, tamaşanın finalında auditoriyanın qarşısında Ştalin kitabını yandırmışdır. Onun parlaq karyerası Fransa inqilabına kimi davam etmişdir. 1794-cü ildə şirkətin vergi məsələləri ilə əlaqədar olaraq məsuliyyətə cəlb olunmuş və 51 yaşında edam edilmişdir.

Lavuazye öz sələflərinin flogiston nəzəriyyəsinin tərəfdarlarının təcrübələrini təkrar aparmışdır. O, Kavendişin üsulu ilə suyu parçalamış, Pristli və Bayenin üsulu ilə oksigen almış və Boylun təcrübəsini – yəni, qapalı qabda metalların yandırılması təcrübəsini də təkrar aparmışdır. Bu təcrübələr onun özünə məxsus olmasa da həmin təcrübələri apararaq aldığı nəticələr onu məşhur eləmişdir. O, ilk dəfə yanma prosesini izah etmiş və yanma prosesinin aparılması üçün oksigen lazım olduğunu bildirmişdir. O, sübut etmişdir ki, qeyri- metallar yandırıldıqda turşu məhsulunu, metallar yandırıldıqda isə əsasları əmələ gətirir. Həmçinin o, ilk dəfə olaraq elementlər və birləşmələr arasındakı iəıqı izah etmiş, metalları turşu məhlullarından ayırmağı öyrənmişdir.

Maddənin kütləsinin saxlamnası qanununu ilk dəfə 1789-cu ildə Lavuazye dəqiq ifadə etmişdir. Bu qanun onun ən böyük nailiyyəti hesab olunur. Lavuazye özünün bu nəzəriyyəsini inqilabi kəşf hesab etməmişdir. Onu təbii və etibarlı fakt kimi dəyərləndirmişdi. O,

kifin qıcqırması barəsində yazırdı: “Kifdən spirt və karbon qazı əmələ gəlir. Ona görə də biz belə bir qanunu ifadə edə bilərik ki, maddələrin təbii şəraitdə təbiətdə əmələ gəlməsindən və ya kimyəvi proseslərdən alınmasından asılı olmayaraq onlar eyni maddə olur. Burada yalnız dəyişilmə və transformasiya baş verir”.

Lavuazye stexiometriyaya xüsusi diqqət yetirmişdir. O, proporsiyaların miqdarının kimyəvi proseslərə təsirini müəyyən etmişdir. O, yazırdı ki, reaksiyaya girən maddələrlə reaksiyadan alınan maddələr arasındakı münasibəti cəbri tənlik şəklində göstərmək mümkündür. Əgər tənliyin hər hansı bir üzvü naməlum olarsa onu tapmaq mümkün olar.

Lakin o, bu ideyanı inkişaf etdirə bilmədi. Buna baxmayaraq stexiometriya qanununu yaratmaq üçün çoxlu işlər gördü.

Lavuazye daha çox flogiston nəzəriyyəsinin əleyhinə apardığı mübarizə ilə yadda qalıb. Lakin kimyaçılar, xüsusən də Fransadan kənarda olan kimyaçılar Lavuazyenin haqlı olduğunu dərhal qəbul etmədilər. Onun fikirləri uzun müddət tənqid olundu. Sonda isə təkzibolunmaz mənfəti və inandırıcı sübutları səvəsində nəhul olundu.

O, belə qənaətə gəlmişdir ki, ilk dəfə olaraq yalnız Vençel kütlələrin dəqiq qiymətini hesablamışdır. Bizim indi isətifadə etdiyimiz stexiometriya qanunu Vençelin hesablamalarından alınan nəticələrlə üst-üstə düşür. Lakin bu qanunun əsas mahiyyətini Vençel müəyyən etməmişdir. Neytrallaşma qanununu kimyaçılar daha sonra müəyyən etmişlər. Yeremiy Veniamin Rixter (1762-1807) ilk dəfə bu qanunu müfəssəl surətdə dərk eləmiş və stexiometriya qanununu yaratmışdır. Rixter Sileziyada anadan olmuşdur. Rixter əvvəlcə memarlıq ixtisası almış sonra isə hərbi xidmətə gedərək orduda mühəndislik korpusunda 7 il xidmət etmişdir. Ordunun nizam-intizam qaydalarına davam gətirə bilməmiş və Kenninsberq şəhərinə getmişdir. Kantdan riyaziyyat və fəlsəfəni öyrənməyə başlamışdır.

Mühazirələrinin birində Kant deyir ki, təbiət elmələri içərisində ən dəqiq elm riyaziyyatdır. Bu söz Rixterə güclü təsir edir və o, özünün doktorluq dissertasiyasını kimyada riyazi

hesablamalardan istifadə olunması məsələlərinə həsr edir. Rixter ömrünün çox hissəsini yoxsulluq şəraitində yaşayıb, vərəmli xəstələrə xas olan aktiv qızdırmalı xəstəliyə yoluxur. Sonradan onun maddi vəziyyətinin yaxşılaşmasına baxmayaraq, getdikcə səhhəti pisləşir və əməkdar elm xadimi kimi tanınmamış 45 yaşında vəfat edir.

İlk dəfə “stexiometriya” terminini Rixter elmə gətirmişdir. O, yazırdı: “Kimyada riyazi əməliyyatlardan istifadə etdim. Naməlum maddəni və ya elementin həcmi tapmaq lazım idi. Mən ona qısa ad tapa bilmədim və ona “stexiometriya” adını verdim. Bu ad iki yunan sözündən əmələ gəlib. Birinci söz aloixcioy “naməlum”, ikincisi isə perosiy “ölçürəm” mənasını verir. Bundan sonra həcmlər arasındakı riyazi münasibətə əsaslanaraq naməlum maddəni axtardım...”.

“Stexiometriyanın əsasları” (1973) kitabı Rixterin ən əhəmiyyətli elmi işidir. Kitabın giriş hissəsində Rixter kimyaçılar üçün aşağıdakı izahatları vermişdir.

“Əgər bir dərəcə artırmaq lazımdırsa + işarəsi (pilus) qoymalıyıq, əgər çıxmaq lazımdırsa – (minus) işarəsi qoymalıyıq. Məsələn, $19+424$ ifadəsi onu ifadə edir ki, biz $424-11$ 19 vahid artırırıq. Bunu da. Hesabladıqda 443 alınır; $424-19$ yazılışı isə onu ifadə edir ki, biz 424-dən 19 vahid itiririk. Bunu da hesabladıqda 405 alınır”.

Rixter kimyada çox ciddi riyazi mühakimələr yürütmüşdür. Amma bundan başqa da onun xidmətləri olmuşdur.

Stexiometriyaya həsr olunmuş fəsildə o, həmçinin ekvivalentlər qanununa dair mühakimələr də yürütmüşdür:

“Əgər biz iki elementdən ibarət olan birləşmə alsaq, birinci elementin xüsusiyyətindən asılı olaraq o, müəyyən miqdarda digər elementi özünə birləşdirəcəkdir. Məsələn: 2 hissə əhəngi həll etmək üçün 5 hissə xlorid turşusu lazımdır. 6 hissə əhəngi həll etmək üçün isə 15 hissə xlorid turşusu lazımdır”.

Neytrallaşdırma qanununu Rixter belə ifadə etmişdir: “Əgər iki neytral məhlulu bir-birinə qarışdırsaq, alınan məhsul da neytral olacaqdır... Buna əsaslanaraq elementi həcmlər arasındakı mütənasibliyə əsaslanaraq hesablayıb tapmaq lazımdır”.

Daha sonra alim qeyd edir ki, AB və CD birləşmələrinin kütləsi məlum olarsa, onda onların qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn AC və BD birləşmələrinin də kütləsini müəyyən etmək olar. Rixter bu ideyasını “Stexiometriyanın tətbiqi” adlı kitabının II və III cildlərində daha geniş şərh etmişdir. Bu kitabın birinci hissəsi ümumyyətlə qəbul edilən deyildir. Çünki bu kitabda o, uydurma və fərziyyələrə əsaslanaraq sıxlıqlar arasındakı mütənəsibliyi, kütlə dərəcəsini və digər məsələləri izah etmişdir. Amma II və III hissələr nisbətən yararlıdır. Buna aid bir neçə nümunəyə baxaq.

Rixterin müasirləri onun kütlə üçün apardığı mürəkkəb hesablamaları başa düşməmiş və güman etmişlər ki, onun işlərində ziddiyyətlər vardır. Ancaq böyük zəka sahibləri Dalton və Bertselius onların fikirlərini rədd etmiş və Rixterin ideyasını inkişaf etdirmişlər.

Ekvivalent kütlələr üçün ilk cədvəl (Fişerə məxsusdur)

Əsaslar			Turşular		
Maqnezium	615	(411)^a	Sulfat	1000	
Ammonyakl	672	(665)	Xlor	712	(714)^a
Əhəng	793	(572)	Karbon	577	(632)
Natrium-hidroksid	853	(816)	Fosfor	979	(975)
Kalium-hidroksid	1605	(1152)	Azot	1405	(1275)
Barit	2222	(2380)	Oksalat	755	(897)
			Limon	1683	(1303)

Fişer İ.V. Rixterin aldığı nəticələrə oxşar olan bir cədvəl tərtib etmişdir. Bertolle bu cədvəli “Statik kimyəvi təcrübələr” adlı

kitabına daxil etmişdir. Bu kitabda Bertolle Rixterin təklif etdiyi bütün nəzəriyyələri rədd etmişdir. Buna baxmayaraq, onun fikirlərinin yayılmasına kömək etmişdir.

Məşhur fransız kimyaçısı Klod Lui Bertolle (1748-1822) bir çox elmi mübahisələrə qoşulmuş, birləşmələrin tərkibi haqqında nəzəri mülahizələr yürütmüşdür. O, belə hesab edirdi ki, iki elementdən ibarət olan birləşmənin tərkibini istənilən nisbətlərdə maksimum miqdardan minimum miqdara qədər dəyişmək olar. Bu nəzəriyyə doğru idi. Bu da miqdari analiz nəzəriyyəsinin əsas müddəaları ilə uzun müddət ziddiyyət təşkil etmişdir. Qeyri-adi istedadla malik olan Bertolle öz ətrafına bir çox kimyaçını yığmış, analitik kimyada şübhəli məsələləri, element, birləşmə və xəlitələr arasındakı fərqləri müzakirə etmişlər.

Lakin Cozef Lul Prust (1755-1826) Bertollenin dəlilləri ilə razılaşmır. Proist metalların oksidlərini və sulfidlərini tədqiq etmiş və ilk dəfə olaraq belə bir qənaətə gəlmişdir ki, əgər iki element bir-biri ilə bir neçə birləşmə əmələ gətirirsə, onların proporsiyaqlarını dəyişməklə tərkibi müxtəlif nisbətlərdə olan yeni məhsullarını almaq olar. Onun özünün təklif etdiyi misala baxaq. Qalay və oksigenin əmələ gətirdiyi birləşmələrin tərkibi aşağıdakı kimidir;

Qalay(II)-oksid		Qalay(IV)-oksid	
Qalay, %	88,1		78,4
Oksigen, %	11,9		21,6

Lakin başqa qiymətlər də alınır.

Qalay(II)-oksid		Qalay(IV)-oksid	
Qalay, %	100		100
Oksigen, %	13,5		27,5

Prust həndəsi nisbətlər qanununu kəşf etməyə yaxın olsa da Dalton daha dəqiq hesablamalar apararaq onu qabaqlamışdır. Dalton analoji təcrübəni su və azot üzərində aparmışdır.

Con Dalton 1766-cı ildə kiçik bir şəhər olan İqlsfilddə anadan olmuşdur. Onun ailəsi çox kasıb idi və kустar üsulla toxuculuq etməklə dolanırdılar.



Con Dalton (1766-1844)

O, 12 yaşı olarkən kənd məktəbində müəllim işləməyə başlamış, 19 yaşında isə Kendaledəki kvaker məktəbinin (kvaker İngiltərə və ABŞ-da kilsə məktəblərini inkar edən xristian dini təriqətinin üzvləri) direktoru olmuşdur. 1793-cü ildə Dalton Mançestrə gəlir. Burada Yeni kollecdə təbiət elmləri və riyaziyyatdan dərs deməyə başlayır.

6 il burada qalır və vaxtının çox hissəsini elmi araşdırmalar aparmağa sərf edir. Dalton ömrünün 15 ilini ölən gününə qədər atmosfer havasının temperaturunu və təzyiqini öyrənməyə həsr etmişdir. Dalton qazların fiziki xassələrini tədqiq etmiş və həndəsi nisbətlər qanunu yaratmış, həmçinin rəngləri ayırd edə bilməyən nişanlarda rəng korluğu xəstəliyini müəyyən etmişdir. Ona görə də bu xəstəliyə onun adı verilmişdir (Daltonizm). 1822-ci ildə Dalton London kral cəmiyyətinin üzvi seçilmişdir. Öz elmi fəaliyyəti sayəsində fərqlənmə nişanı almış, 300 funt sterlinq dövlət təqaüdünə layiq görülmüşdür. Con Dalton 1844-cü ildə vəfat etmişdir.

Dalton ilk dəfə olaraq atom nəzəriyyəsini 1803-cü ildə Mançestrədə yazdığı mühazirələrində şərh etmişdir. Dalton qazların suda udulması barəsində danışarkən atom kütləsinin bu prosesə təsir etməsi məsələsinə toxunur. Lakin o, bu nəzəriyyəni daha müfəssəl şəkildə 1808-ci ildə yazdığı Kimya fəlsəfəsinin yeni sistemf adlı kitabında izah etmişdir. Bəzən atomistik nəzəriyyənin kim

tərəfindən yaradılması məsələləri mübahisələr yaradır. Q. Devi hesab edir ki, Daltonun qabaq ilk dəfə irlandiyalı kimyaçı Uilyam Hiqqins (1762/3-1825) bu nəzəriyyəni açıq ifadə etmişdir. Onun “Flogiston və antiflogiston nəzəriyyələrinə müqayisəli baxış” adlı kitabı vardır ki, bu kitab 1789-cu ildə C. Mürrem tərəfindən Londonda nəşr olunmuşdur. Kitabda suyun, azot oksidinin və kükürd oksidinin molekulyar formulu verilmiş, həmçinin hidrogen sulfidın tərkibi də göstərilmişdir. Hiqqins çox münasibətlik qanununu açıq ifadə etmişdir. Onun molekulyar formulları Daltonun formullarından üstün idi və Kekuleni də 70 il geridə qoymuşdu. Lakin “Hiqqins Daltonla eyni səviyyəyə çatı bilməz”.

Materiyanın bölünməz kiçik hissəciklərdən ibarət olmasını Dalton irəli sürmüşdür. Bir çox yunan filosofları, fiziklər və kimyaçılar -Demokritdən Boyla qədər, Dekartdan Rixterə qədər olan alimlər arasında həmişə bu məsələdə fikir ayrılığı olmuşdur.

Hətta Dalton belə bir ideya irəli sürürdü ki, elementlərin kiçik hissəciklərinin kütlələri və formaları eyni deyildir. Daltonun nəzəriyyəsinin müddəalarından biri də bu idi ki, kimyəvi birləşmələr bölünməyən atomların birləşməsi nəticəsində əmələ gəlir. Kütləsi müxtəlif olan atomlar müxtəlif kütləli kimyəvi birləşmələri əmələ gətirir. Dalton yazırdı ki, onun işlərinin əsas məqsədi müxtəlif birləşmələrdəki kütlə nisbətlərini öyrənmək olmuşdur. O, hidrogenin kütləsini vahid qəbul edir və hesab edir ki, digər atomların kütləsi hidrogen atomunun kütləsi ilə mütənasibdir. IV cədvəldə qələvi metalların və qələvi-torpaq metallarının oksidləşməsinə əsaslanaraq hesablama aparılmışdır. Lakin Daltonun tərtib etdiyi cədvəldə atom kütlələrinin qiymətlərində əskiklik vardır. Bəzi atomların kütləsi dəqiq hesablanmamışdır. Təəssüf ki, bu qeyri-dəqiqlik analitik kimyanın inkişafını ləngitmişdir. Məhz bu səbəbdən stexiometriyanın prinsiplərini işləmək uzun müddət mümkün olmamışdır. Bütün bunları həll etmək Bertseliusa müyəssər olmuşdur.

Atom çəkisi cədvəli (Daltona məxsusdur)

Kimyəvi elementlər	Atom çəkisi	Kimyəvi elementlər	Atom çəkisi
Hidrogen	1	Stronsionit	46
Azot	5	Barit	68
Karbon	5	Dəmir	38
Oksigen	7	Sink	56
Kükürd	13	Mis	56
Maqnezium	20	Qurğuşun	95
Əhəng	23	Gümüş	100
Soda	28	Platin	100
Potaş	42	Civə	107

BERTSELIUS DÖVRÜ

1790-1810-cu illərdə mineralogiyanın mineralların tərkibi və təhlili metodları sürətli inkişafı, haqqında faydalı informasiyaların toplanmasına gətirib çıxardı. Bu dövrdə mineralların və təbii duzların bir çox növlərinin tərkibi kifayət qədər dəqiqliklə müəyyən edilmişdi, Öz müasirlərinə nisbətən daha çox məşhur olan R. Kirvan və M. Q. Klaprot tətbiq etdikləri analiz metodları haqqında daha ətraflı məlumat vermişdilər.

Riçard Kirvan 1733-cü ildə Klohballimorda (İrlandiya) anadan olmuşdur. Ailənin ikinci oğlu olduğundan, digər irland ailələrində olduğu kimi, o da keşiş olmalı idi. O, Fransanın Puatye şəhərində təhsil almış və orada onun kimyaya qarşı marağı yaranmışdır. Kirvan 1754-cü ildə monax-iezuitlər qardaşlığına daxil olmaq üçün Fransaya gedir. Ancaq bir ildən sonra o, dueldə öldürülmüş böyük qardaşının malikanəsinə sahib çıxmaq üçün İrlandiyaya qayıdır. Sonra Kirvan ledi Blekin dul qızı ilə evlənir və toyun səhəri günü xanımının borcu səbəbindən həbs olunur və uzun müddət həbsdə qalır. Xanımının mirasını qaytarmaq üçün uzun müddət səy göstərməsinə baxmayaraq, Kirvanın xoşbəxt evliliyi olmuşdur. Ledi Blek onu hüquqşünas olmağa təşviq edəndək, Kirvan kimya ilə məşğul olurdu. Hüquqşünaslığı öyrəndiyi vaxtlarda onun həyat yoldaşı vəfat edir və kədərli Kirvanı iki qızı

ilə tənha qoyur. Xanımının ölümündən sonra Kirvan elmlə məşğul olmağa qayıdır və 1769-cu il və həmçinin 1777-1779-cu illəri Londonda keçirir. Onun elmi fəaliyyətində sonuncu illər daha səmərəli olmuşdur.

Kirvan həyatının böyük hissəsində flagiston nəzəriyyəsinin tərəfdarı olmasına baxmayaraq, sonda həmyerlisi Uilyam Higgins onu yeni inama cəlb edir. Kirvan London krallığı cəmiyyətinin üzvi idi. O, 1782-ci ildə “Kopli medalı” ilə təltif olunur və İrlandiya krallığı akademiyasına prezident seçilir. Kirvan 1812-ci ildə vəfat etmişdir.

Kirvanın işlərində çox az yeniliklər olsada, onun işlərinin nəticəsi çox dəqiqdir. Onun “Minerallı suyun analizi əsəri” adlı elmi işi 1799-cu ildə Londonda nəşr olunmuşdur. Kirvan bu əsərində suda aşkar olunmuş birləşmələri qeyd etmişdir.

“Havalandırılmış əhəng birləşmiş havanın (CO) artıqlığında özü həll olur. Bu birinci dəfə cənab Kovendiş tərəfindən qeyd olunub. Burada sonrakı araşdırmalar üçün iki vacib məsələ meydana çıxır: verilmiş həcmdəki su məhlulunda havalandırılmış əhəngin hansı miqdarı vardır?...”

Kirvan kitabın ikinci hissəində müxtəlif birləşmələrin sinifləndirilməsini vermiş və onlardan hər birinin identifikasiya metodunu qeyd etmişdir. Məsələn, o, dəm qazı (CO) barəsində yazır: Bu ağır yanan havadır və ya karbonlaşdırılmış hidrogendir. Bu hava onunla fərqlənir ki, ümumi hava ilə qarışdıqda partlayışsız yanır. Onu yandıran zaman alınan birləşmiş hava əhəngli suda çöküntü verir.

Kirvan həmçinin dəyişmə reaksiyalarını da öyrənmiş və misal olaraq bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olan duzları, o cümlədən qələvi metalların sulfatları ilə qələvi-torpaq duzlarının, qələvi metalların karbonatları ilə metalların duzlarının, maqnezium sulfat ilə nitrat və ya kalsium xloridin reaksiyalarını göstərmişdir. Bu duzların cüt-cüt birləşməsinin səbəblərini tam aydınlaşdırmamışdır. Kirvan duzların suda olan ümumi tərkibini öyrənmək üçün sadə metod təklif etmişdir. Bu metod məhlulun ümumi çəkisini ölçülməsi və təmiz

suyun çəkisini ümumi çəkiddən çıxılması üsuluna əsaslanırdı. O, analizə sistemətik yanaşmanın vacibliyini yazır:

Mən adətən sınaq işlərini aparan zaman gözümün önünə sanki tanımadığım ölkədə səyahət edərkən hansı kəşflər edəcəyimi və hansı faktlarla rastlaşacağımı gətirirəm. Burada səyahətçinin qarşısına təsadüfən duman və dolaşıqlar, çətinliklər çıxır. Təcrübəçi də buna müvafiq olaraq təcrübənin məqsədini elə seçməli və elə uyğunlaşdırmalıdır ki, fərziyyələri isbat və təkzib etmək mümkün olsun. Belə olan halda alman nəticə dəqiq və etibarlı olacaqdır. Bu işləri apararkən vahid və aydın fərziyələri rəhbər tutmağı işinin səmərəliliyini artırdı”



*.Martin Henrix Klaprot (1743-1817)
(O. Burgave, “Dahi Kimyaçılar haqqında Kitab”)*

Öz dövründə Kirvan bir analitik kimi yetərincə tanınmışdı və onun işlərinin nəticələri bütün Avropada çox vaxt elmi işlərdə sitat gətirilirdi. Lakin 18-ci əsrin sonlarında Kirvana nisbətən daha məşhur alim M.H.Klaprot oldu. O zamana aid yalnız bir neçə kitabda Klaprot elmi işləri ilə əlaqədar xatırlanırdı.

Martin Henrix Klaprot (1743-1817) sadə bir dərzinin oğlu idi. O, 15 yaşında əczaçı köməkçisi kimi işləyir, sonra bir neçə iş yeri dəyişir, nəhayət Berlində (1771) Valentina Rozanın aptekində işə başlayır. Klaprot işə başladıqdan 4 həftə sonra, Roza ona uşaqların tərbiyə edilməsini və aptekin idarə edilməsini vəsiyyəət edərək vəfat edir. Klaprot insafla öz vəzifəsini yerinə yetirirdi. 1780-ci ildə o, Marqqrafın qardaşı qızı ilə evlənir, bunun sayəsində o çoxlu cehizə və şəxsi analitik lobaratoriyaya sahib olur. 1809-cu ildə Berlin universitetində ilk dəfə olaraq kimya sahəsi üzrə professor olur. Klaprot ömrünün son vaxtlarında evdə olan anlaşılmazlıqlar səbəbindən infarkt keçirir. O, 1817-ci ilin birinci günü vəfat edir. Klaprot flagiston nəzəriyyəsinin tərəfdarı olan bir çox tanınmış kimyaçıların müasirlərindən idi. Lakin görkəmli alman alimlərindən

ilk dəfə olaraq o, açıq aydın antıflagiston nəzəriyyəsini qəbul edir və Ləvuəzyenm təcrübələrini təkrarlayır. Klaprot onun apardığı təcrübələrin nəticəsinə tamamilə güvənirdi və başqa təsəvvürlər onunla razılaşdırırmırdı. O, kimya cəmiyyətində baş verən qaynar müzakirələrdə nadir hallarda iştirak edirdi. Bu kimi mühafizəkarlıq onun digər nəzəriyyələri rədd etməsinə səbəb olurdu. Bansk-Ştyavniç Dağ akademiyasının professoru Antal Ruprext o vaxt üçün elementar hissəcik sayılan qələvi-torpaq turşusundan metal alır. Klaprot onun təcrübələrini təkrarlamaq qərarına gəlir. Lakin Klaprot belə bir nəticəyə gəlir ki, metallar torpaqdan deyil, qələvilərlə işlənmiş torpaqdan əmələ gəlir. Alim həmçinin belə bir nəticəyə gəlir ki, sadə torpaqların tərkibində metal olmur. Q.Devi elektrik cərəyanı ilə torpağı metallara qədər reduksiya etdikdə, Klaprot belə reaksiyanın mümkünlüyünə inanmaq istəmir. Bu hadisə ilk dəfə deyildi ki, qocaman görkəmli alimlər heç bir yeniliyi qəbul etməsin! Klaprot haqqında deyirdilər “O, satılmaz, düzgün tədqiqatçı idi, onda ya yaradıcılıq, ya da intuisiya çatışmır”.

Klaprot 3 yeni elementi kəşf etdi: Uran, Sirkonium və Serium. Bundan əlavə o, Titan, Stronsium və Tellurun tez tapılması üçün də intensiv tədqiqatlar aparırdı. O, təcrübi işlərindən aldığı nəticələri “Mineral hissəciklərin kimya elminə verdiyi tövhələr” adlı əsərində bir neçə cildə çap etdirir. Klaprot digər tədqiqatçıların onun tərəfindən həyata keçirilən təcrübələri yenidən təkrarlamaq bilmələri üçün, təcrübələri son dərəcə dəqiq təsvir edirdi. Misal olaraq soizit mineralinin analiz metodunu göstərmək olar.

Kimyəvi sınaqdan keçirmə

Filizin xüsusi çəkisi 3300. Lehimləmə lampası ilə qızdırılma zamanı kömür blokunda fişiltı əmələ gəlir və tüstü ayrılır. Közərtəndə qırmızımtıl rəngdə narın toza çevrilir. Közərtmə zamanı kütlə itkisi kifayət qədər çox olur. Turşularda həll olurlar.

a) Mən 100 qran narın xırdalanmış mineralı 200 qran kalium-hidroksidlə gümüşü qabda 2 saat ərzində zəif közərttdim. Alınan ağ-yaşılımtıl rəngli kütləni sudan ayıraraq öncə doymuş xlorid turşusuna salır sonra isə quruyana qədər buxarlandırırım.

Közərtədikdə çəkisi 44 qran olan, qalan sudan silisium turşusunu ayırırdıqdan sonra turşunun çöküntüsünü süzürəm.

b) Mən süzülmüş çöküntünü aşındırıcı ammoniyakla (NH_4OH) çökdürdüm. Çöküntünü kalium-hidroksidin ilıq məhlulunda həll etdim. Dəmir oksidi ilə müəyyən miqdarda manqan oksidi qalır. Közərtmədən sonra çöküntünün çəkisi 2,5 qran təşkil edəcək.

c) Mən yenə də alüminiumlu torpağı kalium-hidroksidin qələvi məhlulunda ammonium xloridlə çökdürdüm. Onu yuyub, süzdüm və közərttdim. Torpağın çəkisi 32 qran idi.

d) Mən birinci filtratı soda ilə qaynadaraq parçaladım və sərf olunan karbon turşusundan 36,5 qran ayrıldı ki, bu da əhəngli torpağın 20 qranına uyğundur.

Beləliklə, Klaprota görə soizitin tərkibi:

Silisium oksid (a)	44	
Alüminiumlu torpaq (c)	32	
Əhəngli torpaq (d)	20	
Dəmir oksidi (b)	20	
Manqan oksidi	2,5	98,5%

Alınan qiymət 100%-dən fərqləndiyi təqdirdə Klaprot intensiv olaraq kənara çıxmanın səbəbini araşdırırdı, bunlar ona filizdə heç kəsin şübhə belə etmədiyi yeni elementlər və ya komponentləri aşkarlamağa imkan verirdi. Məsələn, elyusit mineralının tədqiqatları zamanı fərq 21% təşkil edirdi (alüminium və silisium oksidin ayrılmasından sonra). Klaprot filizin tədqiqi zamanı boraks, fosfor turşusunu və digər tez-tez rast gəlinən komponentlərin heç birini tapmadı. Sonra ayrılıb qalan çöküntünü buxarlandırırdı və kristallaşırdı. Alınan kristallar kvadrat formaya malik idi və lakmusun rəngini dəyişdirmirdi. Nə ammoniyak, nə də soda məhlulu onlara heç bir təsir etmirdi. Amma kristallar tərzinə görə kalium-xloridi xatırladırdı. Sulfat turşusu ilə buxarlandırma zamanı kalium-sulfat, nitrat turşusu ilə emal edilməsi zamanı isə

kalium-nitrat əmələ gəlirdi. Bununla da Klaprot minerallarda kaliumun olmasını təsdiqlədi. O zamana qədər kalium bitkilərdə aşkar edilirdi ona görə onu bitki qələvisi adlandırırdılar. Klaprot bu elementi kaliyem, qələvi mineralını isə natron adlandırmağı təklif etdi. Lakin bu ad nə ingilis, nə də fransız ədəbiyyatında özünə yer tapa bilmədi.

İlk dəfə olaraq Klaprot sodanın əridilməsi üçün platinli, qələvinin əridilməsi üçün isə gümüşlü putalardan istifadə etmişdir. Klaprotun yerinə yetirdiyi analizin dəqiqliyini əlavə olaraq növbəti misallarla göstərmək olar. Nümunəni xırdalamaq üçün istifadə olunan həvəngdəstəni tədqiq edərək onun demək olar ki, təmiz silisiumdan təşkil olunduğunu müəyyən etdi. Elə buna görə də alim həvəngdəstədə nümunəni xırdalayanda alınan kütlədən nümunəyə daxil olan silisiumun miqdarını çıxırdı. İlk olaraq Klaprot belə qərara gəldi ki, çöküntünü daimi kütləyə qədər qurutmaq və ya közərtmək lazımdır. Aparılan analiz üçün yüksək temperatur lazım olan hallarda alim fosfor fabrikinin sobalarından istifadə edirdi.

Klaprot stexiometriya haqqında öz təsəvvürlərini inkişaf etdirir. Onun bu sahədə apardığı işlərdən biri belədir: Klaprot gümüş-xlorid və ya sürmə-oksidi kimi birləşmələri alaraq onları sərbəst metal olana qədər reduksiya edir və bu metalların kütləsini müəyyən edirdi. Bir neçə dəfə bunu etdikdən sonra müşahidə edir ki, kütlə nisbəti dəyişməmişdir və o, reduksiya dərəcəsini nəzərə almırdı. Daha sonra o, bir neçə çöküntüdə metalların və oksidlərin kütləsini müəyyən edərək qeyd etmiş və bu kütlələrdən identifikasiya işlərində istifadə etmişdir.

Klaprotun analitik nəticələri.

Çöküntü	Çöküntünün ümumi kütləsi	Klaprota görə	Nəzəri hesablamaya görə

AgCl	46	34,5	34,6 (Ag)
PbSO ₄	93	66	63,6 (Pb)
Sb ₂ O ₄	56	46	44,3 (Sb)
Fe ₂ O ₃	12	9	8,39 (Fe)
AgCl	1000	428,5	407,7 (NaCl)
SrCO ₃	100	114	125,2 (SrSO ₄)
BaSO ₄	1000	592,5	608,4 (Na ₂ SO ₄)

Nümunə kimi Stronsionat mineralının tərkibində Bariumun deyil Stronsiumun olmasını müəyyən etmək üçün aparılan tədqiqatları göstərmək olar. Kütləsi 100 qran olan mineral nümunəsini xlorid turşusunda həll edirlər, həll olma zamanı 30 qran dəm qazı ayrılır və bu səbəbdən çöküntünün kütləsi cəmi 70 qran qalır. Əgər tədqiq olunan maddə kimi Barium-karbonat götürülsə onun həll olması zamanı 22 qran qaz ayrılacaqdır. Bundan başqa 100 qran sulfat turşusunun emal edilməsindən 114 qran Stronsium-sulfat əmələ gəlir, bunun da 2,5 qranı 8 unsiya isti suda həll olur. Buna baxmayaraq Barium-sulfat demək olar ki, isti suda həll olmur.

Klaprot suyun analizi metodikasını dəyişdirdi, bu metod fraksiyalı kristallizasiya əsasında ayrılmaya əsaslanırdı, o, qeyd edir ki, "...çünki onlar etibarlı nəticə vermir". Klaprot yazırdı: "Mən daha etibarlı metod üzərində işlədim, burada sərbəst mineralların qələvilərini turşu ilə doyuzdurdum. Sonra mən alınan neytrallaşdırılmış duzu müvafiq reagentlə parçaladım. Sınaq təcrübəsini apardığım zaman aldığım qiymətlər əsasında nəticələri hesablayıram". Klaprot, 0,1kub.dyüm (290 qran) karlsbadski suyunun analizi zamanı 39 qran qələvi mineralı (Na₂CO₃), 34,625 qran daş duz, 70,5 qran Qlauber duzu, 2,5 qrana silikat turşusu və 2,5 qran dəmir alır.

Klaprot apardığı intensiv işlər sayəsində daha məşhur analitika alimlərindən birinə çevrilmişdi, onun tərəfindən alınan elmi nəticələri onun bir çox müasirləri istifadə etmişdir.

XVIII əsrin sonlarına doğru flaqiston nəzəriyyəsi Avropanın kimyaçıları tərəfindən yanlış nəzəriyyə kimi qəbul edilməyə başlandı. Lavuazye yanma və tənəffüs proseslərini “fakt və müşahidələrə istinad etməklə” öyrəndi və bu nəzəriyyənin səmərəsizliyini sübut etdi. O, flaqiston nəzəriyyəsinin tərəfdarlarını sarsıdan məqalələr seriyasını çap etdirirdi. 1801-ci ildə isə “Kimyanın elementar kursu” adlı əsərini çap etdirdi və bu dərslərdə kimyanın sisteməlik təsnifatını verməklə sanki “Yeni məktəb”-in əsasını qoydu. Lakin Lavuazyenin dostları — L. B. Qiton, A. F. Frukua, K. L. Bertolle kimyanın yeni metod və nəzəriyyələrinin yaradıcı sürətdə inkişaf etdirə bilmədiklər və bununlada kimyada durğunluq dövrü başladı. Artıq çox keçmədən Devinin kəşfi və Daltonun atomistik nəzəriyyəsi bu elmin inkişafına yeni impuls verdi.



Bertselius öz laboratoriyasında

İstənilən elmin müəyyən inkişaf mərhələsində elə anlar yaranır ki, artıq onun sorakı inkişafı dayanır. Bu onunla əlaqədardır ki, külli miqdarda təcrübi materiallar toplanır. Belə mərhələlərdə, güclü analiz etmək qabiliyyətinə malik olan bir ağıl sahibi lazımdır ki, başqalarının topladığı təcrübə və kəşfləri bir-birinə uyğunlaşdırsın və yeni nəzəriyyələrin əsasını qoysun. Biz artıq görürük ki, bu məsələni 18-ci əsrdə Lavuazye, bir qədər sonra isə Bertselius yerinə yetirmişdir.

İens Yakob Bertselius 20 avqust 1779-cu il tarixində İsveçrənin Versunda şəhərində anadan olmuşdur. Onun müəllimi və atası 1783-cü ildə ağciyər vərəmi xəstəliyindən vəfat etmişdir. İki il sonra isə anası Yensa yenidən beş yetim uşağı olan kilsə xadimi Ekmarka ərə getmişdir. 1787-ci ildə isə anası vəfat etdikdən sonra gənc oğlan atalığı ilə yaşamağa davam etmişdir. Lakin, 1790-cı ildə

Ekmark yenidən evləndi və aldığı qadın onu məcbur etdi ki, Bertseliusu və digər uşaqları onun dayısıgilə göndərsin. Onun dayısı isə leytenant Sosten idi. Sosten öz övladları və bacısı uşaqları arasında elə fərq qoymurdu. Lakin, Sostenin arvadı və öz uşaqları özlərini elə aparırdılar ki, İens özünü həmişə bu ailədə artıq hesab edirdi.

1793-cü ildə onu Lisepink şəhərində II dərəcəli məktəbə oxumağa göndərdilər. Məktəbdə tətil olduqda İens başqa uşaqlara dərs öyrədirdi. O, bir kənd fermerinin uşağının dərsləri ilə məşğul idi. Fermer İensi kartof saxlanılan otaqda yerləşdirmişdi. Tətillər qurtaran kimi İens məktəbə qayıtdı və tezliklə botanika ilə məşğul olmağa başladı. O, herbari yığırdı, quşların kolleksiyasını toplayırdı və ov etməklə məşğul olurdu. O, bir dəfə tüfəng atanda az qala yaxından keçən adamı vuracaqdı. Bu hərəkətinə görə onu az qala məktəbdən çıxaracaqdılar. 1796-cı ildə məktəbi qurtarır, məqsədi həkim olmaq idi. O, məktəbi qurtaranda onun dərsə davamiyyət cədvəlində belə yazılmışdır: “O, qeyri-adi qabiliyyətə malikdir, lakin mədəniyyəti o qədər də yüksək olmadığına görə onun gələcəyi qeyri-müəyyəndir”. Bertselius Unsal şəhərində universitetin tibb fakültəsinin tələbələrinin siyahısına salındı. Lakin pul qazanmaq məqsədi ilə məşğələləri yarımçıq buraxdı. O, təqaüd aldıqdan sonra, təhsilini davam etdirdi.

1798-ci ildə o, kimyanı öyrənməyə başladı. Mühazirə kurslarını dinləyərək Bertselius şifahi imtahan verməyə getdi, amma aşağı nəticə göstərdi, yalnız başqa fənlərdən yaxşı qiymət aldığına görə həmin imtahandan uğurla keçə bildi. Növbəti dərs yarım ilində kimyadan təcrübi işlər aparmağa başladı. Bertseliusun ilk eksperimenti dəmir-sulfatın yandırılması idi. Bu iş bir həftəyə yerinə yetirildiyi halda, Bertselius onu bir neçə saata yerinə yetirdi. O, işi bitirdikdən sonra, özünə yeni işin verilməsini xahiş etdi. Növbəti təcrübi işi almaq üçün səbirsizlik göstərdiyinə görə töhmət aldı. Bertselius həmin illəri belə xatırlayırdı ki, o zaman Afselius kimya kafedrasına rəhbərlik edirdi və praktiki məşğələlərə nadir hallarda gəlirdi. Çünki assisenti Ekeberk professordan daha savadlı idi (Ekeberk sonradan tantalı kəşf etdi). Lakin, Ekeberk demək olar

ki, kar idi və tələbələr bundan sui-istifadə edirdilər. Bertselius özünə yeni iş verilmədiyini gördükdə, özbaşına yeni təcrübələr apararaq və tez-tez ədəbiyyatda olan təcrübələri təkrarlayaraq, məşğələlərdən sonra icazəsiz qalıb işləyirdi. Bunu bilən Afselius Bertseliusa dedi ki, belə gizli işləri sevmir, yaxşı olardı ki, ona təklif olunmuş işlərlə məşqul olsun. Bertselius danışdı ki, o vaxtdan başlayaraq professor ona daha çox inanmağa başladı.

Bertseliusun ilk məqaləsi kurort yerlərindən götürülmüş mineral suların analizinə həsr olunmuşdur və 1800-ci ildə dərc olunmuşdur. İlk üç məqaləsini o, azotun və nitrat turşusunun etil spirtinə təsirinə həsr etmişdir. Lakin, həmin işlərdə Lavuazye tərəfindən tövsiyə edilmiş normalar istifadə olunduğundan, onlar dərc olunmamışdı. Bertseliusun həmin işləri 1807-ci ildə öz jurnalında çap olundu.

O, 1802-ci ildə universiteti bitirməsi haqqında diplom alır və Stokholm tibbi-cərrahi institutunun ştatdan kənar assistenti olur. O Stokholmda A. Verner ilə bir mənzildə kirayədə yaşayırdı. Bertselius həmin adamla o qədər də böyük olmayan kapitalını süni mineral sularının istehsalı üzrə fabrik layihəsinin işlənməsinə qoydu. O, həmin fabrikin sahibi Hizingerlə dostluq edirdi. Onlar bir yerdə müxtəlif duzların elektrik mühitində parçalanmasını öyrənərək belə qərara gəldilər ki, qızdırılmış maddələr, qələvilər və torpaq mənfi elektroda doğru hərəkət edir, eyni zamanda oksigen, turşular və oksidləşmə məhsulları müsbət elektroda doğru hərəkət edir. Bu təcrübənin nəticəsini müzakirə edərək Bertselius və Hizinger belə nəticələrə gəldilər ki, duzlar metal oksidinə və turşu anhidridinə parçalanırlar. Bu tədqiqatların nəticələri 1803-cü ildə dərc edildi. Bertselius və Hizingerin bu məqaləsi Devinin məşhur məqaləsinin dərc olunmasından üç il sonra mətbuatda işıqlandırıldı. Həmin işlərin çoxu Devinin işlərinin təkrarı idi. Bertselius və Hizingerin işi çox əhəmiyyətli hesab olunurdu, ona görə ki, həmin işlər təsdiq edirdi ki, qələvilər mürəkkəb maddələrdir və onlardan metalları ayırmaq olar. Bu məqalə gələcəkdə elektrokimyəvi dualizim nəzəriyyəsinin formalaşması üçün əsas ideya oldu.

Bertselius Hizingerlə birlikdə çöl şpatını tədqiq edərək Serium-oksidi kəşf etdi, lakin bu dəfə Bertseliusun bəxti gətirmədi. O öz kəşfi haqqında jurnala məlumat göndərəndə, Klaprot artıq öz jurnalında Serium-oksidi kəşfi barədə məlumat vermişdi. Jurnal rəsmi şəkildə etirazını bildirən akademik Bertselius, yenidən Hizingerlə birlikdə özü üçün xüsusi jurnal açır. Bununla yanaşı maliyyə vəsaitinə ehtiyacı olduğundan yeni işdə işləməyə başlayır. O, kasıbların həkimi kimi çalışır. Bununla yanaşı Bertselius Vernerlə birlikdə sirkə istehsalı fabrikinə açır. Sonradan Verner Bertseliusu aldadaaraq Rusiyaya qaçır. Bertselius isə on ilədək onun borcunu ödəməyə məcbur qalır. 1807-ci ildə Bertselius Tibb-cərrahı institutunun kimya professor vəzifəsinə seçilir. Sonradan 1808-ci ildə onun “Kimya dərsləri” adlı kitabı nəşr olunur və buna görə onu İsveç kral elmi akademiyasının üzvü seçirlər. Elə bu vaxt o sulfat turşusu və sirkə istehsal edən fabrikə şərik olur. Fabrik külli miqdarda gəlir gətirir və fabrik sahibləri çox varlanırlar. Lakin 1826-cı ildə fabrik yanır və Bertseliusun maddi vəziyyəti yenidən ağırlaşır.

1812-ci ildə Bertselius İngiltərəyə getdi. Orada Q. Davi, D. Uattom, U. Volastom və onlar kimi bir sıra məşhur alimlərlə tanış oldu. Bu illərdə Bertselius çoxlu işlər nəşr edir və onun işlərinin əsas hissəsi atom çəkisinin təyininə həsr olunur. 1818-ci ildə o, saray qulluqçusu olur. Lakin bu iş onun əsəblərinin gərginləşməsinə səbəb olur və o, müalicə məqsədi ilə səyahətə çıxmağı qərara alır. O, Avropanı gəzərək J. L. Gay-Lussak, K. L. Berthollet, P. A. Dulong, A. M. Amper, M. E. Şevrel kimi alimlərlə tanış olur. Bu görüşlər onun üçün çox xeyirli oldu. 1820-ci ildə Bertselius İsveç kral elmlər akademiyasının katibi vəzifəsini tutur və ömrünün sonunadək həmin vəzifədə çalışır. 1821-ci ildən başlayaraq “Fizika və kimyanın nailiyyətləri haqqında illik məlumatlar” adlı jurnalını çap etdirir. Bundan sonra onun maddi imkanı xeyli yaxşılaşdı. Bertselius iri elmi karyeraya malik idi və onun elektrokimyəvi dualizm nəzəriyyəsi kimyanın bütün başqa sahələrinə sirayət etməyə başlayırdı. Bu vaxtdan başlayaraq Bertselius az işləyirdi, daha çox avropaya səyahətlər edirdi. 1832-ci ildə o, artıq İsveçərə

qayıdır və xalq sağlamlığı komitəsinin prezidenti vəzifəsinə seçilir (bu zaman İsveçrədə xolera xəstəliyi çox geniş yayılmışdı).

Bertselius ömrünün böyük hissəsini elmi işlərlə məşğul olmağa sərf etmişdir. O, 56 yaşı olduqda köhnə dostu Poppiusun 25 yaşlı qızı ilə evlənmişdir. Bu evlilik münasibətilə şah ona baron titulu vermişdir. O, evlənən zaman dostu Libixə yazırdı “Subay adamın həyatı xüsusilə yaşlı vaxtlarında çox tənha olur və bu bədbəxtçilikdir. Bu bədbəxtçiliyin aradan qaldırılmasının yeganə yolu evlənməkdir. Mənim seçdiyim qadın 25 yaşında olmaqla məndən çox kiçikdir. Buna baxmayaraq o, yaşlı qadınlardan ağıllıdır. Ümid edirəm ki, onun bu ağılı aramızda on illiklərə dayanan yaş fərqlini siləcəkdir”.

Bertselius artıq cavan deyildi. 1837-ci ildə o yazırdı: “Hərdən məndə elə maraqlı fikirlər yaranır ki, həmin fikirləri həyata keçirmək mənə indi əvvəlki illərdən fərqli olaraq qorxu yaratmır. Ona görə də mən başqa təcrübələri də yerinə yetirməyə üstünlük verirəm”. Bu zamanlar Bertseliusun nəzəriyyəsində çatışmamazlıqlar yaranır və o, ömrünün sonlarına yaxın kimya jurnallarında məqalələr çap edərək öz nəzəriyyəsinin doğru olduğunu isbat etməyə çalışırdı. Libix onunla işlədiyi illərdə Völərə yazırdı: “Bertselius yatır, biz isə hələ işləyirik, artıq o, yuxudan oyanmışdır. Lakin bu qoca aslanın dişləri də kütləşib, ondan heç siçanlar da qorxmur”. Bertseliusun səhhəti sürətlə pisləşdi. O, padaqra xəstəliyindən əziyyət çəkirdi və bu səbəbdən də ayaqlarını itirərək ömrünün son günlərini əlil arabasında keçirdi. Bertselius 7 avqust 1848-ci ildə masa arxasında kitab oxuyarkən vəfat etdi. Bertseliusun fərqli cəhətləri ondan ibarətdir ki, onun güclü iş qabiliyyəti və qeyiri-adi enerjisi var idi. O, müntəzəm və planlı şəkildə işləyirdi, heç bir çətinlikdən qorxmurdu. Bertselius digər alimlər — Pristli və Devi kimi böyük kəşflər etməmişdir, Ştal və ya Dalton kimi güclü hipotezlər irəli sürməmişdir. Onun hipotezləri uzun müddətli iş prosesində yavaş-yavaş formalaşırdı. Bertseliusun ən önəmli nəzəriyyəsi elektrokimyəvi dualizm nəzəriyyəsidir. Bu nəzəriyyə bir müddətdən sonra yaddan çıxdı və yalnız Arreniusun işlərində yenidən tədqiq olundu.

Bertselius öz nəzəriyyələri haqqında yazırdı: “Atomlar iki növ elektrik saxlayır. Elektriklik onlarda müxtəlif qütblərə hərəkət edir, lakin bunlardan biri digərini üstələyir. Hissəciklər elektrik polyarlığına görə bir-birinə oxşayır. Buradan belə bir nəticə çıxır ki, bütün birləşmələr iki hissədən ibarətdir, elektrik təbiətinə görə fərqlidirlər, bir-biri ilə cəzbətmə qüvvəsi sayəsində birləşirlər. Belə hesab etmək olar ki, istənilən birləşmələri onun tərkibinə daxil olan elementlərin sayından asılı olmayaraq bir-birinə əks olan yüklü hissəciklərə bölmək olar. Məsələn, natriumsulfat sulfat turşusundan və qələvidən təşkil olunmuşdur. Hər ikisini sonradan elektromənfi və elektromüsbət tərkiblərə bölmək olar”.

Bertseliusun elementlərin atom çəkiliəri haqqında olan anlayışını çox vacib hesab etmək olar. Bertseliusun işlədiyi şəraiti nəzərə alaraq hesab etmək olar ki, o, çox böyük müvəffəqiyyətlərə nail olmuşdur. O, zamanlar praktiki olaraq yalnız barmaqla sayıla biləcək sayda maddələri — sulfat turşusu, bir neçə metallar və onların oksidlərini, soda, kükürd, fosfor, bor turşusu, ammonium-xlorid, daş duz və bir neçə bitkilərin ekstarktı kimi reaktivləri almaq mümkün olurdu. Bütün qalan maddələri tədqiqatçılar özləri alırdılar. Bertselius həyatının sonuna qədər kimyəvi maddələri və avadanlıqları öz şəxsi puluna almaq məcburiyyətində idi. Onun köməkçiləri cəmi bir və ya iki tələbə olurdu. Bertseliusun yanında 1823-1824-cü illərdə işləyən Völer onun laboratoriyası haqqında yazırdı: “Laboratoriya iki adi otaqdan ibarət idi, laboratoriyada nə qızdırıcı sobalar, nə su, nə şəkaf, nə də qaz var idi. Otaqların birində şam ağacından düzəldilmiş iki adi stol var idi, onların birinin Bertselius, digərində isə mən otururdum. Divardakı rəflərdə az miqdarda reaktivlər, otağın mərkəzində isə şüşəüfürən stol və civə ilə dolu qab var idi. Otağın küncələrinin birində isə qabları yumaq üçün yer var idi. Orada daşdan hörülmüş su axacağı və onun üzərində kran quraşdırılmışdı. Laboratoriyanı idarə edən Anna orada hər səhər laboratoriya qablarını yuyurdu. Digər otaqda tərəzilərlə və cihazlarla təchiz olunmuş böyük bufet var idi. Annanın idarə etdiyi mətbəxdə qum vannasını həmişə isti saxlamaq üçün nadir hallarda istifadə olunan çox da böyük olmayan qızdırıcı var

idi. Laboratoriyanın nəzdində o qədər də böyük olmayan təmir otağı fəaliyyət göstərirdi.

Bertseliusun yanında vaxtı ilə təhsil alan alimlər bunlardır: E.Mitçerlix, K.R.Mosander, Henrix və Qustav Roze, F.Völer, Q.Maqnus. Məşhur alim olan Bertseliusun külli miqdarda mükafatları var idi. Onun şöhrəti o qədər ucalmışdı ki, yanına hətta hökmdarlar da gəlirdi. Buna baxmayaraq o, çox təvazökar idi. Bir dəfə Roze ona müraciət edərək, tərkibində selen saxlayan mineralın onun adı ilə adlandırılmasını təklif etdi. Bertselius isə cavabında dedi: “Mən bizə İngiltərədən keçmiş və xoş olmayan əxlaqın düşməniyəm, yəni sağlam adamın adını minerala verməzlər. Bütün mineroloqlar mineralogiya öz dostlarının adını daxil etmək istəyirlər, bu adlar da çətin səslənir və heç bir məna kəsb etmir”.

Bertselius çoxlu əsərlər çap etdirdi. O, məşhur dərsliklərdən başqa elektrokimya, mineroloji sistemlər haqqında, lehimləmə borusu haqqında kitablar yazdı. Onun “İllik məlumatların məcmüəsi” jurnalı 27 il müddətində müntəzəm olaraq nəşr olundu. Almaniya da isə bu jurnalın buraxılışı hətta onun ölümündən sonra da davam etdirilirdi. Bertselius başqa alimlərlə yazışmalar aparırdı. Onun Devi, Bertolli, Dalton və bir çox tələbələrinə yazdığı məktublar mətbuatda dərc olunurdu. Bertselius İsveçrənin elmi-texniki dilinin inkişafındakı xidmətlərinə görə İsveç akademiyasının fəxri üzvü seçilmişdi. Onun məktublarının çoxu yumor üzərində yazılmışdır. Bu məktublardan biri belədir. Bir dəfə Völer Bertseliusa mineral nümunəsi göndərir və məktubda yazır:

“Bu maddəni mən x adlandırmışam və bunu piro-qlardan almışam, o ya Tantal turşusu ola bilər, ya da indiyə qədər məlum olmayan, qeyri-müəyyən xassəli yeni metal oksidi ola bilər”.

Cavabında Bertselius yazırdı:

“Mən sizə sizin x maddənizi qaytarıram, mən ona nə qədər sual verdimsə də o, mənə düzgün bir cavab vermədi. Mən əvvəl soruşdum: “Sən Titansan?”-o, isə bunu eşitdi və mənə cavabında dedi: “Völer artıq sənə deyib ki, mən Titan deyiləm!” — “Onda bəlkə sən Sirkoniumsan?” — “Xeyir, mən o deyiləm, mən soda ilə ağ şüşə əmələ gətirirəm, sirkonium isə belə şüşə əmələ gətirmir” —

“Onda sən yəqin Qalaysan” deyə soruşdum, — “Mənimlə qalay arasında heç bir ümumi əlaqə yoxdur” deyə cavab verdi, — “Onda sən yəqin Tantalsan” deyə sual verdim, o isə cavabında dedi: — “Mən Tantalın qohumuyam, lakin Kalium-bisulfid məni zəif həll edir, məhlulda çökdürən zaman isə qəhvəyi rəngli çöküntü əmələ gətirirəm”, — “Onda sən kimsən? Şeytanın balasısan?” deyə hirsələndim, o isə cavabında dedi: — “Mən də elə ondan qorxuram ki, mənim hələ öz adım yoxdu”. Doğrusunu desək, onun bu cavabını zəif eşitdim. Çünki sizin bu x maddəniz mənim sağ tərəfimdə yerləşir, mənim isə sağ qulağım kardır. Ona görə də mən sizin dostunuzu sizə geri qaytarıram. Sizin qulağınız mənimkindən yaxşı eşidir, yaxşı olar ki, özünüz onu sorğu-sual edəsiniz.”

Tədqiqatların təkrarlanmasına artıq ehtiyac yox idi, çünki Roze artıq bu elementi kəşf etmişdi və adını Niobium qoymuşdu. Bertsellius London şəhərinə Devinin evinə qonaq getməsinə belə təsvir edirdi: “Fransız kəniş məni yemək otağına apardı, orada səhər yeməyi üçün stol açılmışdı. Məni əhatə edən bu şahənəlikdən həzz almağım üçün burada bir neçə dəqiqəlik məni tək qoydular. Mənə isə elə gəldi ki, burada birdən-birə böyük əmlak sahibi olmuş və bu həyat şəraitinə uyğunlaşmamış adam yaşayır. Həmin kəniş qapını açdı və yemək otağına ser Hemfri daxil oldu. Bu məqamda mənim ilk təəssüratım dağıldı, bir anlıq elə bil ki, ser Hemfri yox oldu və o, çox maraqlı bir kimyaçı olan Deviyə çevrildi.”

Biz bir neçə misal çəkməklə Bertseliusu şəxsiyyətini xarakterizə etdik, çünki o, analitik kimyanın inkişafında böyük rol oynamışdır. Sonda isə R. Bunzenin sözlərini veririk:

“Bertselliusda mühüm xüsusiyyətlər — iti ağıl, ciddilik, məsuliyyət, böyük ürək var idi. Onu yaxından tanıyanlar onun xarakterində bu xüsusiyyətlərdən hansının daha çox üstünlük təşkil etdiyini deməyə çətinlik çəkirdi”.

1807-ci ildə Bertselius tibb institutunun tələbələri üçün dərsliklər yazırdı. Həmin dövrdə o, Rixterin işlərinə çox diqqətlə yanaşırdı və Rixter barədə bunları qeyd edirdi:

“Kifayət qədər məşhurlaşmayan kitablar arasında mənim üçün ən maraqlı Rixterin işləri idi. O, duzların tərkibi, metalların

çökdürülməsi kimi suallara aydınlıq gətirmişdir və çox maraqlıdır ki, heç kəs onun bu işlərindən istifadə etməmişdir! Rixterin analitik işlərinin nəticəsindən məlum olur ki, bir duzun tərkibini öyrənib o duzun tərkibi haqqındakı bilgilərdən istifadə etməklə digər duzların tərkibini təyin etmək mümkündür”.

Bertselius belə qərara gəlir ki, Rixterin işlərini davam etdirsin.

Dalton özünün atom nəzəriyyəsini və qısa nisbət dərc etdikdə, Bertselius artıq bu yeni dünya görüşünün doğru olduğunu təsdiq edən nəticələr əldə etmişdi. Lakin Bertselius başa düşürdü ki, Daltonun tapdığı çəkilər o qədərdə dəqiq deyil, ona görə də Bertselius onları daha dəqiq təyin etməyi qərara alır. Bunun üçün iki kəmiyyəti təyin etmək vacib idi, bunlardan biri birləşmədə atomların sayı, digəri isə hər atomun çəkisi idi. Bertselius vəsfi etalon kimi oksigendən istifadə etdi. Ona görə ki, atom çəkisinin təcrübi təyini onların oksidlərinin analizinə əsaslanırdı. O, oksigenin atom çəkisini çox hesablamışdı. Bertselius bir neçə element atomlarının çəkisini hidrogenə nisbətən hesablamışdı, lakin bir vahid kimi hidrogen atomu götürülmüşdü. Buna görə də onun aldığı kəmiyyət müasir kəmiyyətdən iki dəfə az idi.

Bir neçə birləşmələrdə atomların sayı düzgün təyin olunmamışdı və sonradan Bertselius yeni məlumat əldə etdikcə alınmış kəmiyyətlərdə düzəlişlər aparırdı.

Bu işdə Bertseliusa o dövrdə əldə olunmuş iki böyük kəşf kömək etdi. E. Mitçerlix müəyyən etdi ki, eyni sayda atom saxlayan birləşmələr quruluşca da eynidir və onların kristalları da oxşardır (bu hadisə izomorfizm adlanır).

P. L. Dülonq və A. T. Pti müəyyən etdilər ki, atom çəkisi və xüsusi istilik tutumu hər bir metal üçün sabit kəmiyyətdir.

Bu dövrdə ingilis həkimi U. Praut belə bir fikir irəli sürdü ki, bütün elementlər hidrogen atomundan təşkil olunmuşdur və buna əsasən də onların atom çəkiləri hidrogen atomuna nəzərən hesablanmalıdır. Bu hipotezi müdafiə edən insanlardan biri də T. Tomson olmuşdur. O, özünün aldığı bir neçə nəticələri dərc edərək göstərirdi ki, Prautun hipotezinin əsası düzgün qoyulmuşdur. Lakin Bertselius asanlıqla sübut etdi ki, Tomsonun nəticələri kifayət qədər

dəqiq deyildir. Tomson bilmirdi ki, təbiətdə rast gəlinən elementlər izotopların qarışığıdır.

Bertselius elementlərin atom çəkisinin necə hesablanmasını aşağıdakı misalda göstərir:

“Xlor. Onun atom çəkisini mən aşağıdakı kimi təyin etdim:

a) Quru distillə apardıqda 100 hissə susuz kalium-hipoxloritdən 38,15 hissə oksigen çıxır və yerində 60,85 hissə kalium-xlorid qalır (dörd ölçü aparır və dördünün də nəticələri bir-bir ilə uzlaşır), b) 100 hissə kalium-xloriddən 192,4 hissə gümüş-xlorid alınır, c) 100 hissə gümüşdən 132,75 hissə xlorid alınır. Əgər biz belə fərz etsək ki, xlorid turşusu $2\text{Cl}+5\text{O}$ -dan ibarətdir, onda alınmış nəticəyə uyğun olaraq bir xlor atomunun çəkisi 221,36-ya bərabərdir. Əgər biz hesablamayı xlorun sıxlığına görə aparsaq, onda Gey-Lüssak (5,4252) tərəfindən müəyyən edilən atom çəkisi 220-yə bərabər olacaqdır, hidrogenə nəzərən hesabladığımızda onun çəkisi 17,735-ə bərabər olacaq.

Elementlərin atom çəkisi (Bertseliusa görə)

Element	Atom kütləsi	Element	Atom kütləsi	Element	Atom kütləsi
O	8,013	Mo	47,96	Fe	27,181
P	15,717	Ti	24,332	Zr	33,67
F	9,367	Pd	53,359	Mg	12,689
Se	39,631	Cu	31,767	Li	6,44
V	68,58	Pb	103,729	S	16,20
Ta	92,448	Co	29,568	I	126,567
İr	98,841	Th	59,646	Si	22,221
Hg	101,431	Al	12,716	Sb	64,662
Sn	58,91	Ba	68,663	Ag	108,305
Ni	29,622	N	7,093	Zn	32,311
Ce	46,051	Br	78,392	Y	32,254
Be	26,544	B	21,828	Na	23,31
Sr	43,854	As	37,665	Cr	28,191
K	39,257	W	94,795	Os	99,722

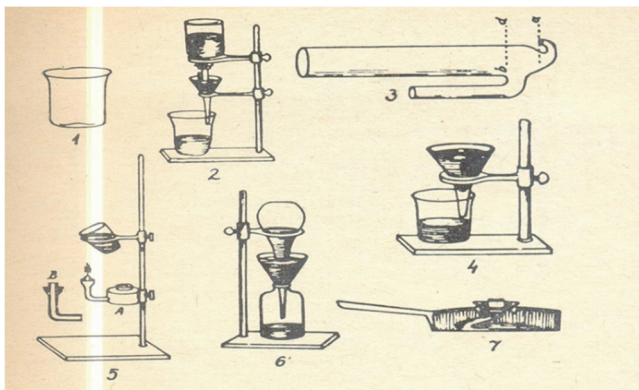
2H	1	Au	99,604	Bi	71,07
Cl	17,735	Rh	52,196	Mn	27,716
C	6,12	U	217,26	Ca	20,515
Fe	64,25	Cd	55,83		

Bertselius tərəfindən tərtib olunmuş atom çəkisinin birinci cədvəli 1414-cü ildə çap olunmuşdur.

Həmin cədvəl alman jurnalında yerləşdirilmişdi. Bu cədvəldə göstərilən atom çəkisinin qiymətləri cədvəlin İsveç variantında göstərilən atom çəkili ilə uyğun gəlir, lakin ilk nəticələrdən bir qədər fərqlənir. Bu kəmiyyətlərin hesablanmaları zamanı Bertselius bir atom çəkisi vahidi əvəzinə iki hidrogen atomunun çəkisini götürmüşdür və buna uyğun olaraq bu kəmiyyətlər müasir qiymətlərin yarısını təşkil edirdi (cədvəl 6). Bertselius külli miqdarda belə təyinatlar aparmışdı. Bertselius on il müddətində elə işlər görmüşdür ki, indi həmin işi müasir avadanlıqlarla təchiz olunmuş elmi tədqiqat laboratoriyalarının böyük bir kollektivi yerinə yetirir.

Keçən yüzilliyin birinci yarısında elementlərin atom çəkisi haqqında fikir ayrılıqları var idi, bəzi kimyaçılar Bertseliusu nəticələrini qəbul edirdi, bəziləri isə rədd edirdi. Ş. F. Jerar tərəfindən təklif olunmuş ekvivalent çəki anlayışı bu şəraiti daha da mürəkkəbləşdirdi.

Məsələn, suyun formulu gah H_2O kimi, bəzən HO kimi, bəzən də H_2O_2 kimi yazılırdı. Bu vəziyyətdən çıxış yolunu S. Kannissaro tapdı. S. Kannissaro 1860-cı ildə Karlsruhe şəhərində keçirilən kimyaçıların böyük qurultayında atom çəkili üçün özünün işlədiyi sistem haqqında məlumat verdi. Kannissaronun bu təklifi böyük əksəriyyət tərəfindən qəbul edildi. Bu sistemlə yalnız fransa kimyaçıları razılaşmadı, lakin zaman keçdikcə onlar da bu sistemlə razılaşmağa başladılar.



Bertseliusun laboratoriyasının ləvazimatları (Bertseliusun “Kimya dərsləri” kitabından).

1- stəkan; 2- çöküntünün fasiləsiz süzülməsi üçün qurğu; 3- kapillyar nəzarət qurğusu; 4- süzmə prosesində qıfı bərkitmək üçün qurğu; 5- çöküntünün qurudulması üçün qurğu; 6- fasiləsiz süzmə üçün qurğu; 7- forsunka (yağ yandırmaqla işləyən

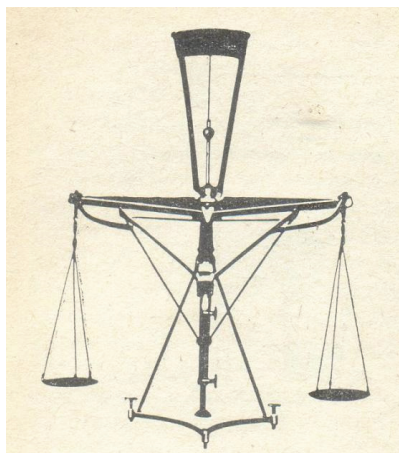
Beləliklə, böyük inamla demək olar ki, atom çəkirləri haqqında müasir anlayış, kimyəvi formullar və hesablamalar da daxil olmaqla Bertseliusun stexiometrik nisbətlərinin istifadə olunmasına əsaslanır.

Bertselius “Kimya dərsləkləri” əsərinin son onuncu cildində kimya avadanlıqlarının və laboratoriyalarda aparılan müxtəlif iş üsullarının və metodlarının əsaslı təsvirini verirdi.

Qablar və avadanlıqlar əsasən şüşədən hazırlanırdı. Bertselius özü yaxşı şüşə üfürən idi, öz əli ilə sınaq şüşələri və ayırıcı qıflar hazırlayırdı. O, buxarlanmanı qum və su hamamında aparırdı, amma yağ hamamından da geniş istifadə edirdi. O dövrdə artıq gildən qablar istifadədən çıxarılmışdı, fosforlu qablar isə az-az tapıldığına görə çöküntülərin yandırılmasını platin putada həyata keçirirdilər. Belə qablar çox bahalı idi. Məsələn, 1821-ci ildə Londonda hazırlanmış 110 qramlıq platin puta 3 funt 18 şillinqə hazırlanırdı. Bu isə indiki, kursla 400 funta bərabər idi.

Yandırma əməliyyatı müxtəlif növ sobalarda aparılırdı. Yanacaq kimi adətən kömürdən istifadə olunurdu. Əgər yandırma alovda aparılırdısa onda yanacaq kimi bitki yağlarından istifadə olunurdu. Qurutma əməliyyatı isə ən çətin sayılan əməliyyatlardan biri idi. Maddəni ya su hamamında, ya da ki indiki eksikatorları xatırladan qablarda CaCl_2 iştirakı ilə qurudurdular.

Bertselius süzmə üçün fabrikdə xüsusi uzun kağızlar sifariş etmişdir. Həmin süzgəclərin istehsalı yalnız qış vaxtı və çox nəmli şaxtada həyata keçirilirdi. Dondurulma zamanı kağızın dəşikləri genişlənirdi və ona görə də bu kağızlar vasitəsilə süzülmə effektiv olurdu. Vəsfə analiz üçün nəzərdə tutulmuş lesebe kağızlarını (İsveçdə xüsusi olaraq pambıqdan hazırlanırdı) yandırma zamanı 1000 hissə kağızdan 1,962 hissə kül alınırdu. Bertselius həmin külü analiz edir və onun tərkibini belə göstərdi; 60,39% SiO_2 , 12,55% CaO , 9,8% MgO , 2,39% Al_2O_3 və 16,08% Fe_2O_3 . Hesablama aparılan zaman bu komponentlərin çəkisi və bununla yanaşı silikat turşusunun çəkisi çıxılırdı. O zamanlar bəzi süzmə metodları



Bertseliusun analitik tərəzisi.

dəyişdirilməmişdi. Süzgəc kağızının dairəsi bizim bu gün etdiyimiz qaydada qatlanırdı və konusvari formalı şüşə süzgəcə yerləşdirilirdi. Kağızı həlledici ilə ısladırdılar.

Kimyəvi stəkanlar demək olar ki, indiki stəkanlar kimi idi, lakin onların çıxıntıları yox idi. Stəkandan tökülən mayenin onun divarlarından axmaması üçün stəkanın kənarı yağla yüngülcə yağlanırdı. Süzülmə aparılan

zaman məhlulu şüşə çubuq boyu tökürdülər.

A.E.Nordenşelt çöküntülərinin fasiləsiz yuyulması üçün qurğu təklif etdi. Bu qurğulardan Bertselius da istifadə edirdi, lakin bu

qurğu sonralar istifadə olunmadı. Bertseliusun dərsliklərində tərəzilərə böyük bölmə həsr olunmuşdur. O dövrdə istifadə olunan tərəzilərlə 5 mq-a qədər çəkini çəkmək olurdu. Bertselius yazırdı ki, K. Pfaffin tərəzilərinin həssaslığı 10 q-da 1 mq təşkil edirdi. İlk dəfə olaraq Bertselius fransızların çəki sistemini tətbiq edirdi, lakin öz dərsliyində köhnə çəki sisteminə keçid üçün xüsusi əmsal da qeyd etmişdir. Çəki vahidi kimi “qran”-dan istifadə etmək ona görə əlverişli deyildi. çünki müxtəlif ölkələrdə hətta bir ölkənin müxtəlif şəhərlərində onun çəkisinin qiyməti müxtəlif cür idi (Venesiyada 52,4 mq-a Avstrya-Macaristanda 72,9 mq-a bərabər idi). Bertselius bütün alimləri beynəlxalq çəki sistemindən istifadə etməyə dəvət etmişdi. Bertselius 1841-ci ildə ingilis kimyaçılarını ona görə tənqid edirdi ki, onlar köhnəlmiş ölçü vahidlərindən istifadə edirdilər.

Rezin borular haqqında ilkin məlumatlara təxminən 1840-cı illərdə təsadüf edilir. Çox güman ki, elə həmin vaxtlarda da şüşə tixacları olan qablar meydana çıxdı.

Analitik təyinatların dəqiqliyi haqqında Bertselius belə fikir irəli sürürdü: analiz tam aparılırsa 1-1,5% arasındakı səhvlər yol veriləndir. Əgər 2-3 komponent təyin olunursa onun səhvi 0,5%-dən çox olmamalıdır. Bertselius platin metalının təyini üsulunu işləyib hazırladı və bir neçə metalların vəsfi analiz sxemini yaratmağa cəhd etdi. Onun tərəfindən təklif edilmiş miqdarı analiz üsulları sahəsində yenilikləri o qədər də çox deyildi, lakin həmin üsulları yenidən işlənmiş və təkmilləşdirmişdir (məsələn: Bertselius, Klaprot kimi maddədən 5-10 qram deyil, maddədən 1 q nümunə götürülməsini təklif edirdi).

Miqdarı analiz maddələrin tərkibinə daxil olan elementlərin və ya onların qruplarının hansı çəki nisbətində olduğunu öyrənən analiz üsullarından bəhs edir. Başqa sözlə desək miqdarı analiz kimyəvi birləşmələrin tərkibini miqdarca öyrənən analitik üsullarından ibarətdir. Bu üsulla mürəkkəb maddənin tərkibinə daxil olan element və ya element qruplarının hansı çəki nisbətində olduğunu, məhlulda həll olmuş maddə miqdarını, mürəkkəb maddə

(kübrə, mineral, ərinti) tərkibində elementlərin miqdarını asanlıqla təyin etmək mümkündür.

Məlum olduğu kimi analizin təyin etməli olduğu maddələr hazırda son dərəcə çoxdur və demək olar ki, hər onların sayı artır. Maddələr çox olduğu kimi, onların təyin olunma üsulları da çoxdur. Odur ki, müəyyən klassifikasiyadan istifadə etmək lazım gəlmişdir. Maddələrin xassələrinə əsaslanaraq miqdarı analiz çoxlu kimyəvi, fiziki və fiziki – kimyəvi analiz üsullarına ayrılmışdır ki, bunlar da öz növbəsində müxtəlif təsnifata bölünmüşdür.

Kimyəvi analiz – Qravimetrik (çəki) analiz, həcmi (titrimetrik) analiz və qazometrik analiz üsullarından ibarətdir.

Birinci üsul – təyin ediləcək maddəni təmiz halda çıxarıb çəkmək (məs. mis sulfatı müəyyən şəraitdə elektroliz etməklə katodda metallik mis toplamaq), yaxud təyin ediləcək maddənin tərkibini məlum, sabit asanlıqla təmizləmə bilən birləşməyə keçirmək (bariumu barium sulfata keçirmək) sonra isə çəkib formula əsasən hesablamaqla əsaslandırılı üçün çəki analizi adlanır.

İkinci üsulda (həcmi analiz) təyin ediləcək maddənin miqdarı məlum qatılıqlı digər maddənin həcminə əsasən müəyyən edilir. İşin sonunda həcmə əsasən hesablama aparıldığı üçün bu üsul həcmi analiz üsulu adlanır.

Qazometrik analiz üsulu isə əsasən qazların analizində işlənir. Bu üsulda müəyyən şəraitdə çıxan qazın (təyin ediləcək maddənin ya özü ya da onun törəməsi olur) həcmi ölçülür.

Göstərilən analiz üsulları heç də həmişə verilən tələbatı ödəmir. Bəzən təyin ediləcək komponenti oxşar xassəli qatışıqlardan ayırmaq lazım gəlir, yaxud təyin ediləcək maddənin miqdarı o qədər az olur ki, onu göstərilən miqdarı analiz üsulları ilə təyin etmək olmur. Bu məqsəd üçün fiziki və fiziki kimyəvi analiz üsulları daha məqsədəuyğundur.

FİZİKİ ANALİZ ÜSULLARI

Maddənin tərkibini kimyəvi reaksiyalar aparmadan təyin edən üsullara fiziki analiz üsulları deyilir.

Fiziki analiz üsulları - sıxlığın, səs sürətinin, özüllüyün ölçülməsinə əsaslanan mexaniki, adsorbsiya, kondensasiya, istilikkeçirmə qabiliyyətinin ölçülməsinə əsaslanan termik və s. üsullardan ibarətdir.

FİZİKİ – KİMYƏVİ ANALİZ ÜSULLARI

Maddənin miqdarını təyin etmək üçün elə kimyəvi reaksiyalardan da istifadə olunur ki, bu zaman məhlulda fiziki dəyişiklik də gedir. Məsələn, elektrik keçiriciliyinin, rəngin intensivliyinin ölçülməsi və s. Kimyəvi reaksiya zamanı fiziki dəyişikliyə əsaslanan analiz üsulu fiziki – kimyəvi analiz üsulu adlanır.

Fiziki-kimyəvi analiz üsullarına optiki, elektrokimyəvi, xromatoqrafik və radiometrik analiz üsulları daxildir.

OPTİKİ ANALİZ ÜSULLARI

Optiki üsullara maddənin udduğu, yaxud yaydığı işığın spektrinin tədqiqinə əsaslanan üsullar daxildir.

FOTOMETRİK ANALİZ - Bu üsul rəngli birləşmənin spektrin görünən və ultrabənövşəyi sahəsində işıq enerjisinin ölçülməsinə əsaslanır.

Bu zaman işığın udulmasının dəqiq ölçülməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Məhlulda rəngli birləşmənin qatışığını təyin etmək üçün fotometrik analiz üç əsas üsula ayrılır.

1. **VİZUAL** (gözlə görmə) üsullarıdır ki, bu zaman işığın udulmasını miqdarən təyin etmək mümkün olmur, yalnız standart məhlul müqayisə etməklə müəyyən fikir söyləmək olar. Bu analiz kolorimetrik analiz adlanır.

2. **UDULAN** işıq fotoelementi olan cihazlarla ölçülür. Bu üsul fotokolorimetrik üsul adlanır.

3. Daha mürəkkəb aparat spektrofotometrdir ki, o, ən kiçik spektr sahələrini ölçür. Bu üsul spektrofotometrik analiz adlanır.

NEFELOMETRİK ANALİZ

Suspenziya hissəciklərinin yaydığı işığın miqdarının ölçülməsinə əsaslanır. Bu üsuldən çox az miqdarda maddə məhlulda asılı halda olduqda istifadə olunur.

Emission spektral analiz həyacanlanmış element atomlarının işığın müəyyən dalğa uzunluğunda şüalanmasına əsaslanır.

Fotometriya (plameni) - emission spektral analizin bir növü olub spektr xətlərinin çəkilməsi ilə yanaşı fotoelementi və qalvanometr vasitəsilə şüalanmanın intensivliyinin ölçülməsinə əsaslanır. Bu üsul elementin 2-4 % dəqiqliklə və qram həssaslıqla təyin edilməsinə imkan verir.

Lyuminisent analiz - Maddənin, yaxud maddə məhlulunun ultrabənövşəyi şüalarla qarşılıqlı təsiri zamanı lyuminisensiyanın ölçülməsinə əsaslanır. Bu üsulün həssaslığı daha çoxdur: 10⁻⁸- 10⁻¹⁰ q.

Rentgenspektralanaliz - Maddənin rentgen şüaları vasitəsilə analizinə əsaslanır.

Elektrokimyəvi analiz – Elektroqravimetrik və elektrotitrimetrik üsula ayrılır.

Elektroqravimetrik üsulun əsasını – elektroliz prosesi təşkil edir. Təyin ediləcək maddə elektrik cərəyanı vasitəsilə elektrodlar üzərinə toplanır və sonra çəkilərək miqdarı təyin edilir.

Elektrotitrimetrik analiz - Analiz edilən məhlula məlum qatılıqlı reaktiv məhlulu tökülür. Reaksiyanın sonu məhlulun elektrik xassəsinin dəyişilməsi ilə təyin edilir.

Potensiometrik analiz - Bu metod məhlula daxil edilmiş elektrod ilə məhlul arasındakı potensialın ölçülməsinə əsaslanır.

Kulonometrik analiz - Müəyyən miqdar maddənin elektrikle reduksiyasına sərf olunan elektrik miqdarının ölçülməsinə əsaslanır.

Konduktometrik analiz - Analiz edilən maddənin məhlulunun elektrik keçirməsinin ölçülməsinə əsaslanır.

Polyaroqrafik analiz - damcılayan cıvə elektrodu üzərində polyarizasiya hadisəsinin öyrənilməsinin nəticəsində alınan qiymətə əsaslanır.

Kütlə spektral analiz - Elektrik, yaxud maqnit sahəsinin təsiri ilə ionlaşmış atom, molekul, yaxud radikalın təyin edilməsinə əsaslanır.

Hal-hazırda bu üsuldən - metallarda qazın, ay suxurlarının və s. təyində istifadə olunur. Həssaslıq $10^{-6} - 10^{15}$ q olur.

Xromatoqrafik analiz - Bu üsul ilk dəfə 1903-cü ildə rus alimi M.S.Svet tərəfindən kəşf edilmişdir. Xromatoqrafik analiz həll olan maddə qarışıqlıqlarının, qaz qarışığı, maye buxarlarının dinamik şəraitdə sorbsiya üsulları ilə ayrılmasına əsaslanır.

Tədqiq edilən məhlul uducu təbəqəsi olan kalonkadan buxarlanır. Qarışıqda olan komponentlərin uduculuq qabiliyyəti müxtəlif olduğu üçün kalonkada ayrılma gedir.

Radiometrik analiz - Bu üsul yüksək həssaslığına, maddənin parçalamasından analiz edilməsinə görə son vaxtlar geniş yayılıb. ($10^{-7} - 10^{-11}$) q. Bu analiz üsulu bu və ya digər elementin radioaktiv şüalanmasına əsaslanır.

Nəzəriyyə və praktika həmişə həssas və dəqiq metodlar tələb edir. Lakin bəzən hətta kimyəvi və fiziki analiz üsulları da tələbatı ödəmir.

Məs: Tədqiq olunan maddə qarışıqda çox az miqdarda olur. Bu zaman analizdən qabaq qarışıqdan həmin maddələri ayırmaq və sonra qatılaşıdırma prosesi aparmaq lazım gəlir. Həssaslığı, dəqiqliyi, selektivliyi və analiz prosesinin aparılma tezliyini artırmaq üçün müxtəlif üsullar var ki, bunlardan ekstraksiya, çökdürmə, qoşa çökmə, xromatoqrafiya, distillə qovma və s.- ni göstərmək olar. Bu üsullardan isə ən geniş yayılanı ekstraksiya və xromatoqrafik analiz üsullarıdır.

Ekstraksiya üsulu həll olan maddənin iki müxtəlif maye fazasında müxtəlif dərəcədə yayılmasına əsaslanır. Ekstraksiya vasitəsilə $1 : 10^8$ nisbətində maddəni məhluldan ayırmaq mümkün olur. Məs: 5 ml ekstragent ilə 1 – 2l məhluldan 10^{-8} q maddəni ayırmaq, başqa sözlə qatılığı 200 – 400 dəfə artırmaq mümkündür.

Xromatoqrafik analiz vasitəsilə qatılaşdırma zamanı kalonkadan çox həcmdə duru məhlul buraxılır. Sonra udulmuş maddə az həcmə keçirilir. Qatılaşdırma analizinin birinci mərhələsidir. Sonra uyğun üsuldən biri ilə maddə təyin edilir.

Miqdari analiz üsulunda dəqiqlik

Miqdari analiz üsulları analiz nəticəsində yol verilmiş səhvlərin çox və azlığından asılı olaraq dəqiq olur. Nəzəriyyənin və praktikanın inkişafı ölçülmə səhvlərinin azalmasına və beləliklə də daha dəqiq nəticələr almağa aparır. Ölçülmə səhvi ölçmənin nəticəsi ilə ölçülən kəmiyyətin həqiqi qiyməti arasındakı fərqə deyilir. Həqiqi qiymət dedikdə ölçülən qiymətlə qəbul edilən səhvin fərqi nəzərdə tutulur. Məs: çəki analizi nəticəsində adi səhv 0,0001 q nəzərdə tutulur. Əgər çəkmə zaman maddənin çəkisi 0,2175 q tapılmışsa, onda onun həqiqi çəkisi $0,2175 - (0,0001)$ q olar və yaxud 0,2174 və 0,2176 q intervalında olar. 0,0001 mütləq xəta (mütləq səhv) adlanır.

Bir çox məqsədlər üçün mütləq xətanı, mütləq səhvi deyil nisbi səhvi hesablamaq lazımdır. Nisbi səhv mütləq səhvin $\frac{1}{100}$ -ə bölünməsinə deyilir. Məs: Alınan kəmiyyəti 100-ə vurub nisbi səhvi faizlə ifadə edirlər.

Deməli 100 q götürülən maddə üçün tapılan qiymətlə həqiqi qiymət arasındakı fərq analizinin mütləq səhvi adlanır. Əgər bu səhvi 100 q götürülən maddə üçün tapılan qiymətlə həqiqi qiymət arasındakı fərq analizinin mütləq səhvi adlanır. Əgər bu səhvi 100 q götürülən maddəyə aid etməsək, 100 q analiz edilən komponentə aid etsək onda nisbi səhv alınar. Məs: analiz zamanı 2,5 SiO_2 əvəzinə 2,4 % tapılıb. $2,4 - 2,5 = 0,1$ % - mütləq səhv $100 = 4$ % nisbi səhv adlanır.

Məlumdur ki, miqdari analizdə bir çox ölçmə əməliyyatları aparılır və bunların hər birinin özünə məxsus səhvləri olur.

Səhvlər iki qrupa bölünür:

1. Sistemativ (daimi) səhvlər.
2. Təsadüfi səhvlər.

Daimi, yaxud sistemativ səhv ölçmə metodundan asılı olaraq daimi səbəbdən ola bilər. Məs: istifadə olunan aparat, tərəzi, çəki

daşları, ölbü qabları və s. bu səhvə səbəb ola bilər. Yaxud, ölbmə metodikası, işlədilən reaktivlərdə müəyyən qatışıq olması, adsorbsiyası, itki və s. Bundan başqa subyektiv səbəb də ola bilər. Məs: rəngin intensivliyinə müxtəlif tədqiqatçı müxtəlif qiymət verir.

Göstərilən səhvlərə diqqətli olmaq, istifadə olunan aparat və qabları dəfələrlə yoxlamaqla mümkün qədər aradan qaldırmaq olar. Təsadüfi səhv isə çəkən zaman temperaturun dəyişməsi, çəkinin səhv olması, işi apararkən diqqətsiz olmaq, təsadüfi itki və s. nəticəsində əmələ gəlir. Təsadüfi səhvləri aradan qaldırmaq üçün analizi bir neçə dəfə aparır, alınan nəticələrdən orta qiymət götürülür.

Analizdə təsadüfi səhvi hesablayan zaman hər bir nəticə ilə bütün nəticələrin orta qiyməti arasındakı fərqi götürmək daha məqsəduyğun olur. Bu kəmiyyət orta qiymətdən kənara çıxma adlanır və analizdə uğunluğu göstərir.

ÇƏKİ ANALİZİNİN MAHİYYƏTİ

Əksər alimlər Analitik kimyanı müasir kimyanın anası adlandırırlar. Çünki bütün hallarda hər hansı maddəni mühüm məqsədlər üçün istifadə etmək istədikdə əvvəlcə onun kimyəvi tərkibini araşdırmaq lazımdır.

Analiz ilk öncə qızıl və gümüşdən olan məmulatların keyfiyyətinin yoxlanılmasında geniş istifadə olunurdu. Bu metalların keyfiyyətini yoxlamaq üçün geniş yayılmış bir üsul var idi — oda vermə və ya kuporlaşma üsulu. Bu üsuldan hal- hazırda da istifadə olunur. Bu miqdari üsulda maddənin analizi o maddənin qızdırılmadan öncəki və sonrakı çəkisinə əsasən aparılırdı. Vethomun vəsiyyətnaməsində onun təcrübədə istifadəsi haqqında bunlar qeyd edilir: “Və mən üçüncü hissədə onun arasından keçəcəyəm və əsl bədənime qayıdacağam, necə ki, gümüş də oda verildikdən sonra əsl gümüşə çevrilir, qızıl oda verildikdə isə qarışıqlardan təmizlənir” —və “İnsan oğlu, İsrailin evi mənim üçün

dəmir yanığı (şlak) idi. Onun içindəki mis, qalay, dəmir və qurğuşundur, hətta tüstünün içində gümüş yanığı da vardır... Necə yığarsız tüstünün içində gümüşü, misi, dəmiri və qalayı... Siz onların arasında əriyə bilərsiniz”. Oddan təcrübədə istifadə olunması barədə məlumatlara Nilin vadisində tapılmış Tel Amarn cədvəlində, vavilovluların mixi hərfləri ilə yazılmış cədvəlində də rast gəlinir. İmperator Vavilon Misir fironu IV Amenofisə (b.e.ə 1375-1350) öz nigarançılığını bildirir: ”Mənim qardaşım Amenofis son zamanlar mənə göndərdiyi qızıllara diqqət etmir. Pulların miqdarı hesablanıb və xəzinədar tərəfindən möhürlənib, amma bir müddət sonra qızılı sobada yandırırıq və məlum olur ki, əvvəl hesablanmış pula nisbətən onun miqdarı azalıb”.

Demək olar ki, tərəzi də çox qədimdən məlum olub. Antik sivilizasiyalarda tərəzinin insanlara Allah tərəfindən göndərildiyi güman olunurdu və buna inam var idi. Qazıntı zamanı tapılmış çəki daşlarının tarixi b.e.ə 2600-ci ilə gedib çıxır və bu daşların vavilonlulara məxsus olduğu bildirilir. Bu çəki daşları müəyyən həndəsi formaya malikdir, bəziləri də heyvan fiqurlarına bənzəyir. Çəki daşlarının üzərində onların çəkisinin qiyməti və yonulmuş sirli cizgilər vardır. Çəki vahidi “yüngül mina” (491,29 qr) idi. Onun çəkisi qədim fransız funtu (489,5 qr), holland funtu (492,17 qr), hannover funtu (489,6qr) ilə müqayisə edilirdi. P. Valdin bunları və digər faktları nəzərə alaraq qeyd edir ki, qədim Avropa çəki vahidləri vavilovlulardan alınmışdır.

Kuperləşmədən (oda vermə üsulu) Romada saxta pulların təyində istifadə edirdilər. Pliniy yazırdı ki, Mariya Qratsidian pulların təmizliyini yoxlamaq üçün göstəriş verdi. Qızılın təmizliyini yoxlamaq üçün ümumi qəbul edilmiş digər bir üsul “sınaq daşı” üsulu idi. ”Sınaq daşı”-nı qızıldan hazırlayırdılar və onun rənginə, eninə əsasən digər qızılları müqayisə edərək təmizliyini yoxlayırdılar. “Sınaq daşı”-nın ilk təsviri Teofrastın “Daşlar haqqında” adlı kitabında (b.e.ə 372- 287) verilib. Teofrast qeyd edirdi ki, ən yaxşı sınaq daşını Tmol çayında tapmaq olar.

Pliniy deyirdi ki, qızılı gümüşdən ayırmaq çox çətindir.

“Saxsı qaba qızıl ilə birlikdə iki hissə duz və üç hissə mis yerləşdirilir və qarışığı 2 hissə duz və 1 hissə schiste ilə örtülür. Qab oda qoyulur. Qarışıq qızıl olmayan nə varsa hamısını udur və qızıl isə təmiz qalır.

Şturtsu qeyd edir ki, burada misy adlanan maddə dəmir sulfat idi, duz natrium-xlorid idi, schiste isə üyüdülmüş kərpic idi. Qarışıq qızdırılan zaman gümüş-xlorid əmələ gəlir, o da sonra əriyir və üyüdülmüş kərpic tərəfindən adsorbsiya olunur. Bu proses “sementasiya” adlanır. Bu üsul yüz illərlə istifadə olunurdu.

İki qədim yunan əlyazması olan məşhur Stokholm və Leyden papiruslarında analiz üsullarından danışılır. Əgər istifadə olunan qızılı qızdırdıqda dəyişmirsə, onda bu qızılı təmiz hesab edirlər. Əgər qızdırdıqda qızıl bərkiyirsə, onda onun tərkibində mis var, əgər qızdırıldıqda ağarırsa, onda tərkibində gümüş var. Qalayı yoxlamaq lazım gəldikdə metal əridilir və papirusa tökülür. Əgər bu zaman papirus külə çevrilərsə, onda qalay təmizdir, yox əgər papirus yanmırsa, onda qalayın tərkibində qurğuşun var. Aydındır ki, təmiz qalayın ərimə nöqtəsi onun ərintisinin ərimə nöqtəsindən yüksəkdir. Pliniy kimyəvi reagentin keyfiyyətini yoxlamaq üçün palıd qozasının ekstraktından istifadə edilməsi barədə də yazırdı. Papirusu bu ekstraktla bulayırdı. Belə papirusun köməyi ilə mis-sulfati dəmir-sulfatdan ayırmaq olurdu. Sonda papirus məhlulda qalardı.

Antik dövrün təbibləri suyun təmizliyini yoxlayırdılar. Pliniy suyun tərkibində kükürd, turş duzlar və dəmirin olduğunu yazırdı. Bulanıq suyu süzgəcdən keçirir və yumurtanın ağı ilə təmizləyirdilər. Suyu distillə etməyi bacarırdılar. Həmçinin məlum idi ki, dəniz suyunu distillə etdikdə bu su içmək üçün yararlı olur. Vitruviy (b.e.ə I əsr) distillədən sonra alınmış çöküntünü çəkməklə suyun təmizliyini təyin edirdi.

Bu nümunələr göstərir ki, bizim qədimdə mövcud olmuş analiz üsulları barədə az məlumatımız var.

Çəki analizi birbaşa çəkmə ilə təyin olunan miqdarı analizin ən qədim və ən məntiqli üsullarından biridir. Bu üsulun inkişafının ilk etaplarında metalları element halına çevirərək təyin edirdilər.

Sonradan bunları az həll olan birləşmələr şəklində çökdürdülər ki, burada da metalın miqdarını eksperimental yol ilə tapırdılar. Stexiometrik reaksiyalardan sonradan istifadə edilməyə başlandı. Keçən əsrin birinci yarısında bu üsul analizin yeganə üsulu olmuşdur. Berselius və Klaprot öz analitik işlərində yalnız bu üsuldən istifadə etmişlər. Yalnız 1860-cı ildən analitik təcrübələrə həcmi analiz üsulları daxil oldu və bu analiz barədə kitablarda məlumatlar verildi. Keçən əsrin ortalarından indiyə qədər çəki analizində heç bir dəyişikliklər olmamışdır. Misal olaraq, Rozenin kitabında təsvir olunan dəmirin manqandan ayrılma üsulunu göstərmək olar.

Frezeniusun vəsfi analizə aid məşhur kitabı nəşr edildikdən sonra 1846-cı ildə miqdarı analiz dərslisi də işıq üzü gördü. Rozedən fərqli olaraq Frezenius daha dəqiq praktik məsləhətlər verirdi. Kitabda kimyanı öyrənməyə yeni başlayan və təcrübəli analitiklər üçün bəzi məsləhətlər vardır.

“Bilik və bacarıq məqsədə çatmaq cəhdi ilə, həmçinin düzgünlük və vicdanlıqla uyğun gəlməlidir. Hər bir analitik bəzən alınan nəticələrin doğru olmadığına şübhə ilə yanaşır, bəzən isə əvvəlcədən bilir ki, bunlar doğru deyil. O, məhlulun bir neçə damcısını artıq tökə bilər və yaxud digər bir səhvə yol verə bilər. Bu halda analitikin yeganə edə biləcəyi şey – analizi təkrar etməkdir, yenidən dəyişikliklər etmək və yaxud gözlə itkini qiymətləndirmək qeyri-mümkündür. Hətta kifayət qədər biliyi olan və ananliz texnikasını yaxşı bilən, lakin iradəsi zəif olan insan analitik ola bilməz. Öz nəticələrinin etibarlı və dolğun olduğuna əmin olmayan kimyaçı onları nəşr etdirməməlidir. O, bunu etsə bütövlükdə elmə zərər gətirmiş olar”.

Kitab tərzidə çəkmə prosesinin təsvirindən başlayır. Tərzilərin həssaslığının o vaxt da indiki kimi, yəni 0,1 mq olduğunu görmək olar. Analizin ilk əməliyyatı nümunənin metal konteynerdə buxar ilə qurudulması və yaxud isti hava axını ilə qurudulması idi. Qurudulmuş nümunəni həll edib, sonra çökdürürlər. Çöküntü nə qədər az həll olarsa əməliyyat bir o qədər dəqiq alınar. Həllolmanı çökdürücülərin buxarlandırılması ilə, bəzi

hallarda isə (qurğuşun xlorid, kalsium sulfat və ya kalium xloroplatinat K_2PtCl_6) spirt əlavə etməklə azaldırlar. Filtrləmə və yanma indiki kimi aparılırdı. Analiz qızdırmaq və ya qurutmaqla bitirdi. Hətta ən yaxşı filtrlənmiş kağızın qızdırıldıqdan sonra 0,3% külü qalırdı.

Frezenius ayrı-ayrı elementlərin çəki analizi ilə təyin olunma metodları haqqında yazmışdır. O, çöküntünün faizlə tərkibi və onların ekvivalent kütləsi, həmçinin müasir düşüncəyə əsaslanan molekulyar kütlə haqqında yazmışdır.

Frezenius kaliumu tədqiq edərək onu sulfat, xlorid, nitrat və ya platin-xlorid şəklində, bariumu – sulfat, karbonat və ya silisium-flüorid şəklində, kalsiumu – isə sulfat və karbonat şəklində analiz etməyi tövsiyə edirdi. O zamanlar Al, Cr, Ni və Co yalnız oksid şəklində, Zn, Mn, Bi və Cu sulfid və ya karbonatlar şəklində analiz edilirdi. Ag isə xlorid, sulfid, sianid və ya sərbəst metal şəklində analiz edilirdi.

Aşağıdakı cədvəldə müasir məlumatlarla Frenzenius tərəfindən müəyyən edilmiş çöküntünün tərkibini müqayisə etmək olar. İlk olaraq Frenzenius tərəfindən istifadə olunan formul və simvollar bizim dövrün qaydalarına tam uyğundur.

Frezeniusa görə analitik çöküntülərin tərkibi

Kimyəvi birləşmələr		Frezeniusa görə tərkibi	Müasir hesablamaya görə tərkib
Kalium sulfat	KO	54,08	54,06
	SO ₃	45,92	45,94
Natrium xlorid	Na	39,32	39,33
	Cl	60,68	60,67
Natrium karbonat	NaO	58,47	58,47
	CO ₂	41,53	41,53
Bariumsulfat	BaO	65,64	65,70
	SO ₃	34,36	34,30
Kalsiumoksalat	CaO	38,36	38,37
		49,32	49,31
C ₂ O ₃		12,32	12,32
	1aq	53,19	52,92
Alüminium oksid	2Al	46,81	47,08
	3O	80,26	80,33
Sink oksid	Zn	19,74	19,67
	O	73,56	73,56
Qurğuşun sulfat	PbO	26,44	26,44
	SO ₃	60,95	60,89
Arsen sulfid	As	39,05	39,11
	3S	68,94	69,05
Qurğuşun xromat	PbO	31,06	30,95
		48,03	46,74
CrO ₃		51,97	53,26
Silisium oksid	Si	75,28	75,26
	2O	24,72	24,74
Gümüş xlorid	Ag		
	Cl		

Kalsium və magneziumun qarışığının ayrılması aşağıdakı kimi həyata keçirilirdi. İlk olaraq Ca-u çökdürmək lazımdır. Onu ammonium mühitində ammonium-oksalat vasitəsi ilə çökdürürlər. Daha sonra ammonium xlorid iştirakı ilə fosfat süzgəci ilə magneziumu çökdürürlər. Əgər məhlulda fosfat saxlanılırdısa onda kalsiumu sirkə turşusu mühitində oksalat turşusu ilə çökdürürlər. Magneziumu isə magnezium fosfat və ya ammonium kimi duzlarla qarışdıraraq çökdürürlər. Yodları isə palladium yodid şəklində çökdürürdülər və alınan süzüntü ilə bilavasitə xlorid və bromidi təyin edirdilər. Əvvəlcə onları gümüş nitratla çökdürürdülər. Tutaq ki, alınan çöküntünün kütləsi 20 qr təşkil edir. Bundan sonra çöküntünü təxminən 20 dəqiqə ərzində xlor axınında güclü qızdırırlar. Bu halda gümüş bromid gümüş xloridə çevrilirdi. Çöküntünü soyutduqdan sonra çəkirdilər. Tutaq ki çöküntünün kütləsi 1qr-a qədər azalıb. Ekvivalent kütlə gümüş xlorid – 1792,21 qr, bromid – 2348,64 qr, yəni fərq 556,43 qr təşkil edir. Bu çöküntülərin çəkirlərində olan fərq gümüş-bromidin həmin duzlar qarışığında olan miqdarına ekvivalentdir. Uyğun olaraq:

$$\begin{aligned} 556,43 : 2348,64 &= 1 : x \\ x &= 4,221 \end{aligned}$$

Bununla da, qarışıqda 4,221 gümüş bromid və 20—4,221=15,779 gümüş xlorid saxlanıldığı müəyyən edilirdi.

Frenzenius həmçinin natrium və kaliumun qarışıqlarından onların təyini də misal olaraq göstərmişdir. O, həmçinin birləşmənin formulunu çıxarmaq metodunu da yazmışdır. Məsələn, duzun analizi göstərir ki, o aşağıdakı tərkibə malikdir: 17,93% Na₂O, 15,23% NH₄OH, 46,00% H₂SO₄, 20,48% H₂O.

Tədqiqat işlərinin böyük hissəsi çökdürülmə mexanizmlərinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. Bu istiqamətdə nəzərə çarpan işlərdən biri də Layoş Vinkler tərəfindən aparılan işlərdir. Layoş Vinkler ən yüksək dəqiqliyi əldə etmək üçün çəki metodlarının işlənilib hazırlanmasını qarşısına məqsəd qoydu. O, çökdürmə

prosesinə, filtrləməyə, qızdırılmaya xüsusi diqqət yetirirdi və eksperimentin elə şərtlərini seçmək istəyirdi ki, bu şərtlər əsasında analiz aparən zaman minimal səhvlər alınsın.

Layoş Vinkler 1863-cü ildə Macarıstanda anadan olmuşdur. Təhsilini başa vurduqdan sonra o, Budapeşt universitetində Karoya Tananın assistenti oldu. Tananın ölümündən sonra işə kafedra bölündü və Layoş Vinkler şöbələrin birində rəhbər vəzifəsinə yiyələndi. Layoş Vinkler 1939-cu ildə vəfat etmişdir.

Çəki (qravimetrik) analizinin mahiyyəti

Qravimetrik analizin əsasını tərkibin sabitliyi qanunu təşkil edir. Bu analizin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, analiz edilən maddədən dəqiq nümunə çəkisi götürülür, tədqiq olunacaq komponent müəyyən üsullarla ayrılaraq çəkilir.

Nümunə çəkisinə və ayrılan maddənin çəkisinə əsasən analiz nəticəsi hesablanır.

Analiz olunan element, yaxud komponent nümunə çəkisindən aşağıdakı üsullarla ayrılır:

1. Tədqiq edilən maddənin tərkibində suyu, yaxud başqa uçucu maddələri təyin etmək üçün nümunə çəkisi götürülür, qurudulur, qızardılaraq soyuq halda çəkilir. Alınan qalıqın çəkisinə əsasən analiz nəticəsi hesablanır.

2. Təyin ediləcək maddə təmiz halda ayrılaraq çəkilir. Məsələn, CuSO_4 – i müəyyən şəraitdə elektroliz etməklə katodda təmiz metallik mis toplanır, çəkməklə miqdarı təyin edilir. Onun kimi, müəyyən əməliyyatlarla toxumların tərkibindəki yağı təmiz halda çıxarır çəkməklə miqdarını təyin edirlər.

3. Tədqiq olunacaq maddənin tərkibi sabit məlum və asanlıqla təmizlənə bilən birləşməyə keçirir, son çəkiyə əsasən analiz nəticəsi hesablanır.

Üçüncü üsul çəki analizində ən çox işlənən üsuldur və bu qravimetrik analiz adlanır. Hər bir maddənin qravimetrik analiz üsulu ilə təyin edərkən aşağıdakı əsas analitik əməliyyatları tətbiq etmək lazım gəlir:

1. Nümunə çəkisi götürmək

2. Həll etmək
3. Çökdürmək
4. Süzmək
5. Yumaq
6. Çöküntünü qurutmaq
7. Yandırmaq və qızartmaq
8. Analiz nəticəsini hesablamaq.

Çəki analizinin əsas əməliyyatları:

Birinci əməliyyatı aparmaq, yəni nümunə çəkisi götürmək üçün analiz ediləcək maddəni hazırlayıb, lazımı miqdarını hesabladıqdan sonra həmin miqdarı çəki stəkanında, yaxud saat şüşəsində əvvəlcə texniki tərəzidə, sonra analitik tərəzidə çəkirlər. Nümunə çəkisi hesablandıqda çöküntü kristal isə - 0,5 amorf olsa 0,2 q-a qədər alınması nəzərdə tutulur.

Məlumdur ki, kiçik nümunə çəkisi ilə işlədikdə (absolyut) mütləq miqdarda itki az, faiz ilə səhv çox böyük olur. Məs: 0,01 q nümunə çəkisi ilə işlədikdə 0,0001 q itki olarsa belə = 1% səhv etmiş olarıq.

Deməli nümunə çəkisi böyük olsa səhv az olar. Məs: 1 q nümunə çəkisi ilə işləsək səhv 0,01 % olar. Lakin nümunə çəkisinin çox olması da müəyyən çətinliklərə səbəb olur. Çox vaxt böyük həcmli qablar lazım gəlir. Odur ki, elə miqdar nümunə çəkisi götürmək lazım gəlir ki, iş üçün əlverişli şərait əmələ gəlsin.

Praktikanın göstərdiyinə görə alınan çöküntünün həcmi elə olmalıdır ki, o diametri 9 sm olan süzgəc kağızına yerləşsin. Amorf çöküntü kristala nisbətən daha böyük həcm tutduğu üçün amorf çöküntü alınmalı olduqda 0,2 q, kristallik çöküntü alındıqda isə 0,5 qram çöküntüyə münasib nümunə çəkisi hesablayırlar.

2. Həll olma – bu proses dissosiasiya hadisəsi ilə sıx əlaqədardır. Tədqiq edilən maddəni ionlara ayırmaq lazım gəlir. Odur ki, analiz edilən maddəni məhlulə keçirməklə bərabər dissosiasiya dərəcəsini artırmağa, temperaturu artırmaq, məhlulu durulaşdırmaq və s ilə çalışmaq lazımdır. Temperaturu məhlulu qaynayana qədər artırmaq olar. Lakin sıçrama nəticəsində itki ola bildiyi üçün müəyyən halda saxlamaq lazımdır. Eləcə də çox

durulaşdırmaq da olmaz. Çünki qatılıq azalar və kütlələrin təsiri qanununa görə reaksiyanın sürəti də azalar. Odur ki, 0,1 N məhlulu praktikada əlverişli sayılır, götürülən nümunə çəkisi 100 ml-də həll olunur.

Amorf çöküntü alındıqda isə əvvəlcə az həcmdə həll edib (10 ml) çökdürmə qurtardıqdan sonra 100 ml-ə qədər durulaşdırmaq lazımdır.

3. Çökdürmə - tədqiq olunan ion praktiki həll olmayan birləşməyə çevrilib, çöküntü şəklində məhlulun dibinə ayrılır ki, bu prosesə çökdürmə deyilir. Çökdürmə düzgün aparılmasa kiçik kristallar alına bilər. Amorf çöküntü isə kolloid hala keçə bilər. Hər iki halda itki olacaq, süzmə prosesi çətinləşəcək.

Alınan çöküntü közərdilən zaman kimyəvi dəyişikliyə uğrayır. Odur ki, qravimetrik analizdə çöküntü forması ilə çəki forması bir-birindən fərqlənir. Bəzi halda hər iki forma eyni olur:

BaSO ₄	közərtmə	BaSO ₄
çöküntü forması		çəki forması

Lakin CaCO ₃	közərtmə	CaO + CO ₂
çöküntü forma		çəki forma

Çöküntü forması aşağıdakı tələbatı ödəməlidir:

1. Az həll olmalı $10^{-7} - 10^{-8}$ mol / l-dən çox həll olma olmalıdır.

2. Çöküntü böyük kristallardan ibarət olmalıdır.

3. Çəki formasına asan keçən olmalıdır.

Çəki forması aşağıdakı tələbatı ödəməlidir:

1. Tərkibi dəqiq kimyəvi formula uyğun olmalıdır.

2. Kifayət qədər kimyəvi davamlı olmalıdır.

O, havadan CO₂-ni, su baxarını udmamalı, havanın oksigeni ilə oksidləşməməli, yüksək temperaturda parçalanmamalıdır.

3. Çəki formasında təyin olan elementin miqdarı kifayət qədər az olmalıdır.

Bunlarla yanaşı, çökdürücü tədqiq olunan komponentlə az həll olan çöküntü əmələ gətirməli, özü uçucu olmalı, spesifik (məxsusi) olmalıdır. Yəni hər bir elementi çökdürərkən başqa ionu

da çökdürməməlidir. Məs: Al-u $\text{Al}(\text{OH})_3$ şəklində çökdürüb Al_2O_3 şəklində təyin edərkən məhlulda Fe^{3+} varsa o da çökə bilər.

Məxsusi çökdürücü reaktiv olmadıqda mane olan ion qabaqcadan ayrılmalıdır. Çökdürücünün miqdarı da analiz prosesində böyük əhəmiyyət kəsb edir. Artıq çökdürücü götürüldükdə onu yumaq çətinləşir, çox vaxt lazım gəlir.

Çökdürücünün miqdarı nümunə çəkisinə əsasən hesablanır. Məlumdur ki, praktiki tam çökmə o çökmə hesab olunur ki, məhlulda qalan miqdar 0,0001 q olsun, yəni analitik tərəzidə çəkilməsi mümkün olmayan miqdar olsun. Ona görə də çökdürücü həmişə hesablanmış miqdardan 1,5 dəfə artıq götürülür.

Çökdürmə prosesində kristalların forması da böyük əhəmiyyət göstərir.

Kristallar əmələ gəldikdə onların mümkün qədər iri olmasına çalışmaq lazımdır. 1) Bunun üçün çökdürməni qızdırılmış məhlulda aparmalı, çünki, isti məhlulda çöküntünün həllolma qabiliyyəti artır və məhlulu nisbətən artıq doyudurur. 2) çökdürməni mümkün qədər turş məhlulda aparmalı. 3) Çökdürücü maddə məhlulu duru halda götürülüb az-az şiddətli qarışdırılaraq tökülməlidir ki, yerli doyma hadisəsi baş verməsin. 4) Çökdürmə mümkün qədər duru məhlulda aparılmalıdır. 5) Çöküntü bir müddət (bir neçə saat) saxlanılmalıdır.

Amorf çöküntülər:

Amor çöküntülərin alınması zamanı müxtəlif reaksiyaların və bir çox faktorların təsiri nəticəsində kolloid məhlul əmələ gələ bilər. Ona görə də çökdürmə zamanı lazımı şərait yaradaraq böyük kılkalərdən ibarət amorf çöküntü almaq lazımdır.

Amorf çöküntü alarkən, məhlulun qatılığı əsas əhəmiyyət kəsb edir. Nə çox duru, nə də qatı məhlulda amorf çöküntü almaq olmur. Odur ki, orta qatılıqlı (təxminən 1 N məhlul) məhlulla işləmək lazım gəlir. Bunu nəzərə alaraq amorf çöküntü alınacağı halda nümunə çəkisi elə həcmdə (10 ml) həll edilməlidir ki, təxminən 1 N məhlul alınsın. Bundan başqa adsorbsiya hadisəsinin qarşısını almaq üçün çökdürücü də az həcmdə götürülməli və bir dəfəyə tökülməli, proses yüksək temperaturda aparılmalıdır.

Kolloidin kaokulasiya etməsi, yaxud kolloid alınmaması üçün elektrolit (məsələn: ammonium duzları) əlavə etmək də yaxşı nəticə verir.

Həmçinin çöküntünün qaba yapışmaması və kollodial hala keçməməsi üçün süzməni sürətlə aparmaq lazımdır. Belə ki, çöküntü alındıqdan sonra onu 5 dəqiqədən artıq saxlamaq olmaz.

Süzmə və yuma

Süzmə külsüz süzgəc kağızlarında aparılmalıdır. Külsüz süzgəc kağızı külünün çəkisi 0,0001 qramdan az olan süzgəc kağızına deyilir.

Amorf çöküntüləri süzmək üçün qara zolaqlı məsamələrin nisbətən iri olan süzgəc kağızından istifadə olunur.

Kristallik çöküntüləri süzmək üçün ağ zolaqlı kiçik məsamələri olan süzgəc kağızından istifadə olunur. Daha kiçik kristalları süzmək üçün, məsələn: BaSO_4 ü göy zolaqlı süzgəc kağızı lazımdır.

Süzmənin sürəti təzyiqdən və çöküntü hissəciklərinin ölçüsündən də asılıdır. Süzmə üçün süzülən mayenin isti olması da əlverişlidir. Süzmənin sürəti təzyiqdən asılı olduğu üçün çöküntünün üstündə olan maye sütunun hündürlüyü çox olduqca süzmə sürətli olur. Süzgəc kağızının altında qıfın borusunda əmələ gələn təzyiqin, sormanın daha çox əhəmiyyəti vardır ki, bu da süzgəc kağızı qıfı bərk yapışdıqda mümkündür. Deməli istifadə olunan qıfın borusu uzun və nazik olmalıdır. Süzgəcə tökülən maye süzgəcin kənarından 0,5 sm aşağı olmalıdır.

Yuma

Tam həll olmayan çöküntü olmadığı üçün yuma zamanı az da olsa itki olur. Odur ki, yuma üçün mümkün qədər az maye işlətmək lazımdır. Bundan başqa çöküntünün həll olma qabiliyyətini azaltmaq üçün yuyucuya çöküntü ilə eyni ionu olan elektrolit əlavə etmək lazımdır. Həm bu elektrolit tamamilə uçucu olmalıdır ki, qızartma zamanı uçub getsin.

Çöküntünü süzərkən dekante edirlər, yəni əvvəlcə məhlulun şəffaf hissəsini süzür, çöküntünü isə saxlayırlar, sonra çöküntünün

üzərinə bir qədər distillə suyu töküb, qarışdırıb bir qədər gözləyir, yenidən şəffaf hissəni süzülər. Bir neçə dəfə dekante etdikdən sonra çöküntünü də süzgəc kağızına keçirirlər. Sonra onu yuyucu vasitəsilə 3-4 dəfə yuyub təmizlənməsini yoxlayırlar.

Tam yumanı müəyyən etmək üçün yuyuntudan götürüb yuyulan iona məxsus reaktivlə yoxlayırlar. Tam təmizlənmiş, yuyulmuş çöküntünü süzgəc kağızı ilə birlikdə qurudurlar. Bunun üçün ağzı süzgəc kağızı ilə örtülmüş qıfı quruducu şkafda 90-110°C temperaturda 10-15 dəqiqə saxlayırlar.

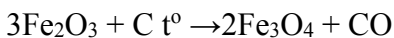
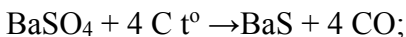
Yandırma və qızartma

Çöküntü süzgəc kağızı ilə birlikdə yandırılır, süzgəc tamam yandıqdan sonra qalan çöküntü qızardılır.

Əvvəlcə boş butə qızdırılaraq sabit çəkiyə gətirilməlidir. Bunun üçün boş butə lazımı temperaturda qızardılır. Sonra eksikatora 30-40 dəqiqə tərəzi otağında saxlanır və analitik tərəzidə çəkilir. Yenidən qızartma və soyuyub çəkmə prosesi sabit çəki alınana kimi davam etdirilir. Sabit çəki son iki çəki arasındakı fərq 0,0002 q-dan çox olmayan çəki qəbul edilir. Bundan sonra çöküntünü süzgəc kağızı ilə birlikdə büküb, butəyə qoyurlar və yandırırılar. Süzgəc kağızının küli 0,0001 q-dan az çəkiddə olduğu üçün nəzərə alınmır. Çox şiddətli yandırmaq da olmaz, çöküntüdə itki ola bilər. Sonra çöküntü xassələrinə münasib olaraq, mümkün qədər yüksək temperaturda qızardılır.

Qızartma müddəti çöküntünün quruluşundan asılı olaraq müxtəlifdir. Məsələn: məlum temperaturda BaSO₄ 45 dəqiqə, CaC₂O₄ isə 60 dəqiqə qızardılır.

Bəzən qızardılmış çöküntü soyuq halda 1-2 damla nitrat turşusu ilə turşulaşdırılır və yenidən qızardılır. Bu qızarma prosesində süzgəc kağızının tam yanmaması nəticəsində əmələ gəlmiş kömürlə çöküntünün reduksiya prosesinin qarşısını almaq üçündür.



1-2 damla HNO₃ reduksiya olunmuş maddələri və kömürlənmiş filtri oksidləşdirir.

Qızartma zamanı temperatur 800°C qədər qalxdıqda BaSO_4 parçalanır.



Odur ki, temperatur 600°C –yə yaxın olmalıdır. Butə maili vəziyyətdə qoyulmalıdır ki, hava cərəyanı asan daxil olsun və oksigenin təsiri ilə reduksiyanın qarşısı alınsın.

Qızartma çöküntü sabit çəkiyə gələnə kimi davam etdirilir. Çöküntü eksikatora saxlanmalı, hətta tərəzinin qutusunda da rütubəti özünə çəkən maddə qoyulmalıdır. Sabit çəki almaq üçün bir-birinin ardınca çökməli olduqda arada mümkün qədər az vaxt qalmasına çalışmaq lazımdır.

ÇƏKİ ANALİZİNİN ƏSAS ƏMƏLİYYATLARI, ONLARIN NƏZƏRİ ƏSASLARI. Ba^{2+} VƏ Fe^{3+} - ün ÇƏKİ ANALİZİ ÜSULU İLƏ TƏYİNİ

Çəki analizi, onun mahiyyəti haqqında məlumatımız oldu. Bu mövzumuzda isə çəki analizi vasitəsilə aparacağımız işlər və onların aparılmasında istifadə edəcəyimiz nəzəri məsələləri öyrənəcəyik. Ümumiyyətlə çəki analizi üsulunun əsasını tərkibin sabitliyi qanunu təşkil edir. Analiz özü isə analiz ediləcək maddədən dəqiq nümunə çəkisi götürüb, tədqiq olunacaq komponenti müəyyən üsullarla ayıraraq çəkməkdən və həmin çəkiyə əsasən də analiz nəticəsinin hesablanması ibarətdir.

Hər bir analiz prosesi “çəki analizinin əsas əməliyyatları” deyilən əməliyyatları həyata keçirməklə aparılır.

I. Nümunə çəkisi götürmək. Bu üç mərhələdə keçirilir.

1. Maddənin analiz üçün hazırlanması
2. Nümunənin çəkilməsi
3. Nümunənin götürülmə qaydası

Maddəni analiz üçün götürərkən 1-ci növbədə onu eyni formaya gətirmək lazımdır, yaxud qurudulub sabit çəkiyə gətirilir. Elə bir miqdar götürülür ki, analiz nəticəsində çöküntü amorf olduqda 0,2 qr kristal olduqda isə 0,5 qr-dan artıq olmasın. Sonra nümunə şəkisi stəkan, yaxud saat şüşəsi, yaxud büksə keçirilib əvvəlcə texniki sonra analitik tərəzidə dəqiq çəkilir.

Həll etmə: - Həll ediləmə maddənin təbiətindən asılı olaraq uyğun həlledici seçilir. Suda, turşuda, zərhlədə həll olmayan maddələri həll etmək üçün Na_2CO_3 , K_2CO_3 - la qaynadır, karbonatları alıb, sonra həll edirik.

Çökdürmə: - Alınacaq çöküntünün kristal ya amorf olmasına uyğun olaraq aparılır.

Nümunə göstərək:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – da SO_4^{2-} BaCl_2 - lə

çökdürülərkən çökdürücü belə hesablanır.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{BaSO}_4$

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

N.ç. _____ X qr.

$$X = \frac{N \cdot \text{ç} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BaCl}_2}{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$$

Təcrübədə 1,5 dəfə artıq çökdürücü götürülür. Çökdürmə 200-400 ml-lik stəkanda aşağıdakı qaydaları nəzərə almaqla aparılır.

a) Çökdürücünün isti məhlulu çökdürülən maddənin isti məhluluna əlavə edilir.

b) Əgər kristal çöküntü alırıqsa, hər iki çöküntü və çökdürücü durulaşdırılır, amorf halda isə əksinə qatı olmalıdır. Məs.Fe -i qatı NH_4OH ilə çökdürüldükdə, kristal çöküntü alınmalıdırsa çökdürücünü şüşə çubuqla qarışdırmaqla damlalarla tökürük.

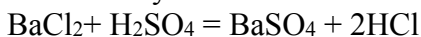
c) amorfsa birbaşa tökürük vaxt itirmədən 5 dəq. ərzindəki məhlul kolloid hala keçməsin, süzmə çətinləşməsin və s.

d) kristal isə ən azı 2 saat gözləməliyik. Bəzən bu gözləməni azaltmaq üçün vaxtaşırı qarışdırırıq.

e) tam çökmə üçün çökdürücü 1,5 dəfə artıq götürülür və tam çökmə yoxlanılır.

Süzmə: Süzmə hər bir çöküntü formasına uyğun süzgəç kağızlarından, məs: ağ zolaqlı, göy zolaqlı və s. istifadə etməklə aparılır. Süzmə zamanı süzməni sürətləndirən amilləri (qıfın borusunun uzunluğu) nəzərə almaq lazımdır.

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - də Ba-un təyininə baxaq. Bunun iş prinsipi belədir ki, götürülən nümunə çəkisi suda həll edilir. Ba 2N H_2SO_4 - təsir edilməklə təyin edilir.



Alınan çöküntü süzülür, yuyulur, qurudulub közərdilir. Alınan BaSO_4 çöküntüsünə görə Ba-un miqdarı qram və % - lə hesablanır.

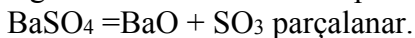
1. İlk əvvəl götürülmüş nümunə çəkisi 0,5 qr. çöküntü alınması nəzərdə tutularaq hesablanır. Təxminən elə BaCl_2 - də 0,5 qr. - a yaxın götürmək lazım gəlir. Analitik tərəzidə çəkini dəqiqləşdirdikdən sonra nümunə çəkisi dəqiq məlum olur. 0,4 - 0,6 intervalında götürülmüş nümunə çəkisi suda həll edilib 100 ml - ə kimi durulaşdırılır. Sonra çökdürücü hesablanır. Belə ki, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ----- H_2SO_4 olduğu üçün

1N H_2SO_4 götürüldükdə hesablama belə aparılır:

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ ml} \text{ ----- } \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2} \\ 100 \text{ ----- } y \end{array}$$

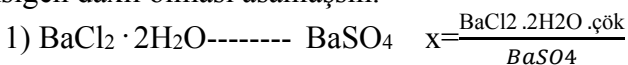
Praktikada 1,5 dəfə artıq çökdürücü götürülür, sonra çökdürmə prosesini başlayırıq. Alınmış məhlulə 3-5 ml HCl məhlulu əlavə edilir. Əgər HCl çox tökülsə az da olsa həll olmaya səbəb olar. Əgər az götürülsə kristallar kiçik alınar. Qaynayana qədər məhlulları qızdırırıq, 3-5 ml H_2SO_4 və 30 ml su tökürük. Sonra şüşə çubuqla stəkana toxunmamaq şərtlə isti məhlulu BaCl_2 - in üzərinə tökür, stəkanın ağzını süzgəc kağızı ilə örtürük. Bu zaman az həll olan BaSO_4 çöküntüsü alınır. BaSO_4 çöküntüsü tərkibi dəyişməyən çəki və çöküntü forması eynidir. (Hh $\text{BaSO}_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$) Həmçinin ona görə H_2SO_4 - lə çökdürürük ki, sonrakı közərtmə prosesində qalığın uçması asan olsun. Süzmək üçün ən kiçik məsaməli göy zolaqlı süzgəc kağızından istifadə edilir. Yuma turşulaşdırılmış (100 ml su, 5 ml 2N HCl) su ilə aparılır və nəticə AgNO_3 - lə yoxlanılır.

Əgər közərtmə zamanı temperatur 800° - yə qalxsə



Eyni zamanda süzgəc kağızının karbonu hesabına reduksiya gedər. $\text{BaSO}_4 + 2\text{C} = \text{BaS} + 2\text{CO}_2$

Bu halın qarşısını almaq üçün butə yanakı vəziyyətdə qoyulur ki, oksigen daxil olması asanlaşsın.



X-----çök.

Sonra bu qiymətə əsasən bariumun qramlarla, %-lə nəzəri və praktiki miqdarı hesablanır. Tapılmış praktiki miqdardan tapılmış nəzəri miqdar çıxılaraq mütləq xəta hesablanır. Daha sonra nisbi xəta tapılır.

ÇƏKİ ANALİZİNDƏ SƏHVLƏR

Nə qədər dəqiq işləsək də alınan nəticələr təyin elədiyimiz maddənin nümunədə olan həmin çəkisindən fərqli olur, başqa sözlə desək müəyyən qədər səhv etmiş oluruq. Bu səhv sistematik və təsadüfi olur.

Sistematik səhvlər o səhvlərdir ki, ondan qaçmaq onu etməmək olar. Metodiki, istifadə edilən cihaza və reaktivə görə məs: tərəzi dəqiq olmadıqda, reaktiv çirkli olduqda, tərəzi daşları yoxlanılmadıqda olur. Operativ səhvlər isə analizi aparmaq bacarığından, az və yaxud çox yumaqdan, dəqiq çəkməməkdən, nümunə çəkisini tökməkdən ibarətdir. Bunlarla yanaşı fərdi səhvlər də vardır ki, məs: məhlulun rənginin dəyişmə anının tutulmaması, iki çəki, yaxud iki titirləmə zamanı tərəzi və büretmə iki bölgü arasında hansının daha yaxın olduğunu müəyyən edə bilməmək və s

Təsadüfi səhvlər. ----- Bunu əvvəlcədən görmək, nəzərə almaq çətindir. Çünki müxtəlif səbəblərdən ola bilər. Məs: təsadüfi çirklənmədən, mufeldə temperaturun kəskin dəyişməsindən, laboratoriyada havanın temperatur fərqiindən və s. olur. Təsadüfi səhvləri aradan qaldırmaq üçün təkrar təyindən istifadə olunur və çox yaxın, oxşar qiymətlər alıb orta qiymət götürülür. Səhvlər belə hesablanır:

Mütləq və nisbi xəta.

Mütləq xətanı D ilə işarə edək. $D = P - q$ Yəni nəticədə alınan qiymətlə təyin edilənin həqiqi qiyməti arasındakı fərq. Əksəriyyət

halda analiz prosesində nisbi xəta hesablanır. Nisbi xəta mütləq xətanın ölçülən miqdara nisbətinin % - lə miqdarıdır.

$$\text{Nisbi xəta} = \frac{D \cdot 100}{q}$$

Məs: Əgər analiz nəticəsində mütləq xəta -0,5 % - sə (20,30 % - 20,35 = -0,5 %), onda

$$20,35 - 20,30 = 0,05\%$$

$$-0,05 \text{ ----- nisbi xəta olar. Nisbi xəta} = \frac{0,05 \cdot 100}{20,35} \text{ olar.}$$

Bütün səhvlərin olmamasına hər vasitə ilə çalışmalı, eyni tərəzidə, eyni çəki daşları ilə çəkməli, havanın eyni temperaturunda prosesin başa çatmasına çalışmaq lazımdır.

İndi amorf çöküntü alınacağı hala baxaq. Bunun üçün üç valentli dəmirin DAZ- də təyininə nəzər salaq. İşin prinsipində həm oxşar, həm də fərqli cəhətlər var.

DAZ isti suda həll edilir. HNO_3 – lə turşulaşdırılır. Məhlulda olan dəmir ammonium hidrokşidlə hidrokşid şəklində çökdürülür. Alınmış amorf çöküntü qızdırma zamanı Fe_2O_3 - ə parçalanır. Nümunə çəkisi götürüldükdə DAZ kristallarının şəffafı seçilir, xırdalanır, büksdə çəkilir, büksün çəkisi çıxılır alınan nümunə çəkisi təxminən 10 ml isti suda həll edilir sonra 7-8 damla, yaxud 0,5 ml qatı nitrat turşusu ilə turşulaşdırılır. Sonra çökdürücü hesablanarkən həm turşunu neytrallaşdırmaq, həm də çökdürməyə sərf olan miqdar ayrı-ayrılıqda hesablanaraq toplanıb ümumi miqdar götürülür.

Çökdürmə zamanı stəkandan ammonyak iyi gəlməsi tam çökmə getdiyini göstərir. Sonra dekantasiya edilmir, isti su ilə yuyulur. Yuma tamlığı BaCl_2 – lə yoxlanılır, qurudulur, qızardılır, közərdilir.

ƏSAS PROSESLƏRİN NƏZƏRİ ƏSASLARI

Təcrübəni apardığımız ardıcılıqla nəzəri əsasları izah edək. Qeyd etdik ki, 0,2- 0,5 qr çöküntü alınması nəzərə alınaraq nümunə çəkisi hesablanır. Lakin biz ən az nümunə çəkisi ilə işləsək az miqdar mütləq xəta belə böyük % -lə səhv verir. Məs: əgər 0,001 qr nümunə çəkisi götürdükdə onda mütləq xəta 0,0001 qr % -lə isə 0,2 % edər.

0,01-----100

0,0001----- X X = 1 % başqa sözlə 5 dəfə çox səhv olar.

Əgər 1 qr nümunə çəkisi 0,01 % səhv olarsa, deməli çox nümunə çəkisi az nisbi səhv olar. Nisbi səhv isə mütləq səhvin təyin edilən miqdara nisbətidir. Nəzərə alsaq ki, analitik tərəzi həssasdır və 0,0001 qr dəqiqliklə çəkir, 0,000001 odur ki, o qədər nümunə çəkisi götürülür.

İndi çökdürmənin nəzəri əsasına baxaq. Təyin ediləcək ionu məhluldan çökdürmək üçün onu praktiki həll olmayan hala gətirmək lazımdır. Hansı maddələr praktik həll olmayandır? O maddələr ki, həll olmuş hissəsini analitik tərəzidə çəkmək olmur, onlar praktik həll olmayandır.

Həmçinin miqdarı analizi öyrənərkən göstərildi ki, hər hansı çətin həll olan elektrolit o zaman doymuş olur ki, ionların qatılıqlar hasili (aktivlik) həmin temperaturda sabit olur və mütləq həll olmayan maddə yoxdur, heç bir çöküntü də tam həll olmur. İonların hasilinə bərabir olan miqdar həmişə məhlulda qalır. Odur ki, nəticə 0,0002 qr səhvlə qəbul edilir. Tam çökmə üçün isə çökdürücü kifayət qədər götürülməlidir. Lakin həddindən artıq çökdürücünün də çöküntünün tam alınmasına maneçiliyi ola bildiyini, həmçinin müxtəlif elektrolidlərin müxtəlif təsirini də nəzərə almaq lazımdır. Çökməyə çökdürmənin sürətinin də təsiri var.

Bilirik ki, çökmə, çökən hissəciklərin orientasiyasından ----- istiqamətlənməsindən də asılıdır. Çökdürməni ahəstə apardıqda ilk kiçik kristallar yaxşı orientasiya edir, iri kristallar əmələ gəlir. Sürətlə apardıqda isə əksinə, çox kristallaşma mərkəzləri alınır, kristallar düzgün orientasiya etmir, amorf kristal əmələ gəlir.

Həmçinin qatı məhlullarda da buna oxşar proses gedir, amorf çöküntü alınır.

Məhlulun qarışdırılması isə yerli doyma – qatılaşmanın qarşısını alır. Odur ki, prosesi qarışdırmaqla aparmaq lazımdır.

Temperaturun təsiri isə həll olmanı artırır. Kiçik kristallar həll olur, böyüklərin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Odur ki, hər iki məhlul isti götürülür. Bu zaman qoşa çökmə hadisəsini xatırlamaq lazımdır. Qoşa çökmənin həmişə qarşısını almağa çalışmaq lazımdır. Amma bəzən qatılığı çox az olan maddəni qoşa çökmə ilə çökdürmək lazım gəlir. Məs: suda qurğuşunu təyin edərkən qurğuşun sulfid çökmür, lakin natrium karbonat əlavə etdikdə alınan kalsium karbonat kollektor rolunu oynayır. Bu zaman qurğuşun karbonat da çökür.

Qoşa çökmədən istifadə edərkən səthdə, yaxud daxilə getməsindən asılı olaraq baş verən adsorbsiya və okkulizasiya prosesini də yada salaq.

Adsorbsiya iki fazanın qarışması zamanı səthdə hər hansı maddənin qatılığının dəyişməsidir. Adsorbsiya onunla izah olunur ki, ion, yaxud molekul səthdə yayılarkən daxiləki hissəciklərdən fərqli şəraitdə olur. Adsorbsiyanın əksi desorbsiyadır. Bu iki proses getdikcə dinamik tarazlıq adsorbsiya tarazlığı yaradır və buna bir neçə faktor təsir edir.

İki tip adsorbsiya var ki, bunlar birli və ikili adlanır. Birlidə çöküntüdə olan ion adsorbsiya və çöküntü səthi yüklənir və əks yüklü ionla ikincili adsorbsiya gedir, diffuziya təbəqəsi alınır ki, bunu yumaqla aradan qaldırmaq olur.

2-ci tip qoşa çökmə okkulizasiyadır ki, bu zaman çöküntünün daxilində müxtəlif növ qarışıq əmələ gəlir. Məs: Barium sulfat alanda natrium sulfat, kalium sulfat əmələ gəlir. Odur ki, damlalarla töküb qarışdırmaq lazımdır. İzomorfizm də okkulizasiyanın səbəbidir. Bundan başqa kimyəvi birləşmə əmələ gəlməsi okkulizasiyadır. Məs: Pb^{2+} ilə Hg^{2+} H_2S -lə çökdürüldükdə Cl , Br , Y ionları da çökür. Bu kompleks birləşmələrin alınması ilə izah oluna bilər, bunun qarşısını almaq üçün əvvəlcə əsas komponenti çökdürmək lazımdır.

Çökdürmədən sonra süzmə prosesidir. Süzmə üçün süzgəç kağızının növü, ölçüsü, dekantasuya, süzməni sürətləndirən amillər nəzərə alınmalıdır.

Yuma prosesində hansı məhlulla yumalı sualı ortaya çıxır, bunun üçün çökdürücünün duru məhlulu, yaxud əlavə edilən elektrolit yuyucu kimi götürülür ki, qızartma zamanı tam ayrılınsın. Hesablama yolu ilə də yuma zamanı həll olan miqdarı hesablamaq olar.

HƏCMİ ANALİZ, MAHIYYƏTİ, TİTİRLƏMƏ

XVIII əsrin ortalarında istehsal prosesləri kустar üsuldan manufaktura istehsalına keçirdi. Həmçinin, manufakturaların inkişafı ilə əlaqədar olaraq istehsal prosesində sadə və sürətli analitik nəzarətə ehtiyac yaranırdı. Buna görə də yeni analiz metodu — həcmi və ya titrimetrik analiz meydana gəldi.

Sulfat turşusunun qurğuşun qablarda istehsalı ilk sənaye miqyaslı kimya istehsalı hesab olunur. Bu istehsalın müəllifi dəqiq məlum deyil. Amma alman tədqiqatçıları güman edirlər ki, bu Robert adlı şəxsdir. O, bunu ilk dəfə 1740-cı ildə özünün Binqhemdəki fabrikində həyata keçirmişdir. Həmin dövrdə potaşa böyük ehtiyac var idi. Potaşdan qara barıtın istehsalında, həmçinin kətanı ağartmaq məqsədi ilə geniş miqyasda istifadə edirdilər.

Ölkələrin bir çoxu potaşı xaricdən alırdı və buna görə də potaş çox baha olurdu. Potaşı əvəz edəcək təbii soda çox az miqdarda istehsal olunurdu. Məhz buna görə də Fransa Elmlər Akademiyası soda istehsalı üçün 12 000 frank mükafat elan etmişdi. Çünki bu Fransa inqilabı dövrünə təsadüf edirdi). Bununla bağlı bir neçə iş təqdim edilmişdir. Monax-benedikten Malerb daş duzu qlauber duzuna çevirmiş, qlauber duzunu ağac kömürü və dəmir iştirakı ilə qızdırıb soda almışdı. De la Metri qlauber duzundan alınmış natrium-sulfidi asetata çevirmiş və onu közərtməklə soda almışdır. Nəhayət N. Leblan özünün məşhur metodunu təklif edərək sənayenin xüsusi sahəsinin əsasını qoymuşdur. Bu tədqiqatlar toxuculuq sənayesinin sürətlə inkişaf etdiyi İngiltərə kimi bir ölkə üçün çox əhəmiyyətli idi. Bu metod çox geniş yayılmışdı. Amma bu kəşf Nikol Leblanın (1742-1806) özünə çox az xeyir gətirmişdir.

Onun fabriki hersoq Filipp Orlean tərəfindən maliyyələşdirildi. 1793-cü ildə hersoqu öldürdülər, fabrik müflisləşdi, patent nəşr edildi və son nəticədə Leblan çox kasıblaşdı. Həmin dövrdən yoxsulluq Leblanın yaxasını buraxmadı və o, Sen- Deni kilsəsində özünü öldürdü.

K. V. Şeele xloru kəşf etmişdir. K. L. Bertolle və S. Tennant isə xlor və hipoxloridlərdən parça ağardıcısı kimi istifadə etmişdir. Xlorun alınması üçün xlorid turşusu lazım idi, ona görə də onun alınması kifayət qədər mükəmməl olmuşdur.

Beləliklə, XVIII əsrin kimya sənayesinin əsas məhsulları sulfat turşusu, xlorid turşusu, soda və xlor suyu olmuşdur. Onlardan digər sənaye müəssisələrində də geniş istifadə olunurdu. Ona görə də digər fabriklərin istehsal etdiyi malların keyfiyyəti bu məhsulların keyfiyyətindən asılı olurdu. Bunun nəticəsində buraxılan məhsulların kimyəvi tərkibinə və təmizliyinə nəzarət olunması ehtiyacı yarandı. Bu məsələni həll etmək üçün fabriklərdə analitik laboratoriyalar yaradıldı. V. Lampadius analitik kimya kitabında (1801) yazırdı: “Həftələrlə, aylarla səbrlə gözləyə bilməyən adamlar analiz işlərinə girişməməlidir”. Təbii ki, sənaye müəssisələri analizin nəticələrini öyrənmək üçün həftələrlə, aylarla gözləyə bilməzdi. İstehsalatda istifadə olunan kimyəvi maddələrin əksəriyyətinin təyini üçün çevik və sadə üsullara ehtiyac var idi. Bu problemlərin həlli yolları həcmi analizin inkişafından keçirdi. Bu analiz üsulunun inkişafına nəzər salaq.

İ.R.Qlauberin (1658) kitablarının birində bəzi titrləmə elementlərini özündə birləşdirən üsul təsvir olunmuşdur. Burada Qlauber azot turşusu və potaşdan istifadə olunaraq təmiz şoranın alınması qaydasını izah edirdi. Potaşdan azot turşusuna “qaz qabarcıqları çıxmıyana və hər iki maddə öz xassələrini itirib bir-birini sıxışdırmıyana qədər” damcı-damcı əlavə edirdi.

E.Ranke-Madsenin kitabına əsaslansaq həcmi analizin yaranma tarixi 1726-cı il hesab oluna bilər. Həmin ildə Klod Jozef Joffrua Fransa akademiyasında sirkənin qatılığı mövzusunda dissertasiya müdafiə etmişdir. Bu dissertasiyadan verilmiş nümunədə deyilirdi.

“Müxtəlif qatılıqlı sirkə nümunələrindən kimyəvi əməliyyatların köməyi ilə ən çox oksigenə malik olan nümunə seçilməlidir. Bunu müxtəlif üsullarla etmək olar. Mən hər sirkə növündən təxminən 2 dirhəm götürdüm, nümunəni stəkada qarışdırdım və kütləsini dəqiq çəkdim. Sonra məhlulə sirkə turşusunun yox olmasına və məhlulun duzlu olmasına, həmçinin qaz qabarcıqlarının çıxmasının kəsilməsinə qədər nazik-nazik doğranmış quru potaş əlavə elədim. Qazın çıxması başa çatdıqdan sonra turşunun udulmasına sərf olunan potaşın miqdarına əsasən sirkənin gücünü müəyyən elədim. Adətən daha zəif Paris sirkəsi üçün təxminən dörd qran, daha güclü sirkə üçün isə 8 qrana yaxın potaş tələb olunur. Orlian sirkəsinə hətta 11 qran potaş lazım olur və bundan əlavə təcrübələrim göstərdi ki, Orlian sirkəsinə 12 qran da sərf oluna bilər”.

Beləliklə, Joffrua ilk dəfə olaraq analitik məqsədlər üçün neytrallaşdırmadan istifadə etmişdir. O, həm “standart məhlul”-dan, yəni qatı kalium-karbonatdan, həm də “indikator”-dan, yəni qaz qabarcıqlarının çıxmasından istifadə etmişdir. O, sirkə turşusunun gücünü sərf olunan “standart məhlul”-un miqdarı ilə xarakterizə etmişdir.

1747-ci ildə L. Monye mineral suda karbonatın miqdarının müəyyən edilməsi metodunu təsvir etmişdir. Lakin Joffruadan sonra bu istiqamətdəki mühüm addım L. Monyeyə yox F. Venelə məxsusdur. 1750-ci ildə Vençelin mineral suyun tədqiqi haqqındakı hesabatında qeyd olunub ki, standart məhlulu (ilk dəfə olaraq) indikatorla, yəni bənövşəyi ekstraktı ilə bir yerdə tətbiq etmişdir.

Vençel qeyd edirdi ki, su özü qələvi xassəsinə malik deyildi və indikatora yalnız standart məhlul təsir etmişdi.

1756-cı ildə Edinburq Universitetinin farmokologiya sahəsi üzrə professoru olan Frensis Houm (1719-1813) “Ağartma üsulları” adlı kitab nəşr etdirmişdi. Bu kitabda potaşın tədqiqat üsulları təsvir olunmuşdur:

“Turşunun zərrəciklərə necə təsir göstərdiyini və onların hansı miqdarının zərrəciyi parçaladığını müəyyən etmək üçün bir dirhəm təmiz potaş götürdüm. Onun üzərinə bir hissə spirt və 6 hissə sudan

ibarət qarışıq (bu qarışığa sonralar turşu adını verdim) əlavə etdim. Qarışdırma zamanı intensiv qaz ayrılmağa başladı. Onun tam başa çatması üçün 12 çay qaşığı ilə dolu qarışıq tələb olundu. Hər çay qaşığı ilə dolu qarışıq əlavə edildikdən sonra köptüklənmə intensivləşdi, lakin çox davam etmədi”.

Bu üsulun yeniliyi ondan ibarət idi ki, standart məhlulun sərf olunan həcmi ölçülürdü (çay qaşığı ilə olsa da), bu da həcmi üsul hesab olunur. Çökdürmə titrləməsinin ilk nümunəsi Houm tərəfindən də izah edilmişdir. O, suyun codluğunu müəyyən edərək, çökmə bitənə qədər “əsasi duz” məhlulu əlavə etmişdi.

1767-ci ildə Londonda Uilyam Lyuisin “Amerika potaşının keyfiyyətini müəyyən etmək üçün aparılan təcrübə və müşahidələr” adlı monoqrafiyası işıq üzü gördü. Lyuis əvvəlcə potaşın suda məhlulunu hazırlamış, sonra onu süzməklə torpaq qarışıqlarından təmizləmiş və turşu-əsasi titrləməsi aparmışdır.

“Qələvinin udulması üçün tələb olunan turşunun miqdarını damcı və ya çay qaşığı ilə yox çəki ilə müəyyən etmək lazımdır. Udulmanı isə qaz qabarcıqlarının çıxmasının başa çatması ilə yox (bunu tələb olunan dəqiqliklə eləmək olduqca çətin və hətta praktiki olaraq qeyri-mümkündür) daha effektiv və müxtəlif effektlər əsasında, məsələn, bir sıra bitki ekstraktlarının və ya onlara batırılmış kağızların rənginin dəyişməsi ilə müəyyən etmək lazımdır. Qəndin qablaşdırıldığı nazik bənövşəyi-qırmızı kağız bu məqsədlə istifadə edilə bilər”.

Lyuisin bioqrafiyasını və təcrübə işlərini F. U. Qibbs və sonralar U. Stefen öyrənmişdir. Riçmondlu aşpazın oğlu olan Lyuis 1780-ci ildə anadan olmuşdur. O, Oksford və Kembric Universitetlərində təhsil almış və 1731-ci ildə Kembric Universitetini bitirib tibb sahəsində bakalavr dərəcəsinə yiyələnmişdi. Londonda kimyaçı-məsləhətçi kimi işləməyə başlayan Lyuis kimyəvi təcrübələrlə bağlı olan müxtəlif məsələlərlə məşğul olmağa başladı. O, 1745-ci ildə London kral cəmiyyətinin üzvü seçildi. Bundan bir qədər sonra isə Kinqstona köçdü. Burada xüsusi olaraq təbii kimya sahəsində tədqiqatlar aparmaq üçün laboratoriya yaratdı.

Gənclik illərində hüquqşunas və şair olan Lui Bernar Hiton de Morvo (1737-1816) sahibi olduğu şora fabrikindən daha çox gəlir əldə etmək istəyirdi. Buna görə də o, şoranın alınması üsullarını öyrənirdi. Bu tədqiqatlar zamanı o, ilk dəfə olaraq indikatorlardan azot turşusunun neytrallaşdırılması üçün aparılan texnoloji prosesdən istifadə etmişdi. Morvonun öz sözü ilə desək elə üsul hazırlamışdı ki, “daha məharətsiz əllərlə də bunu bacarmaq olardı”.

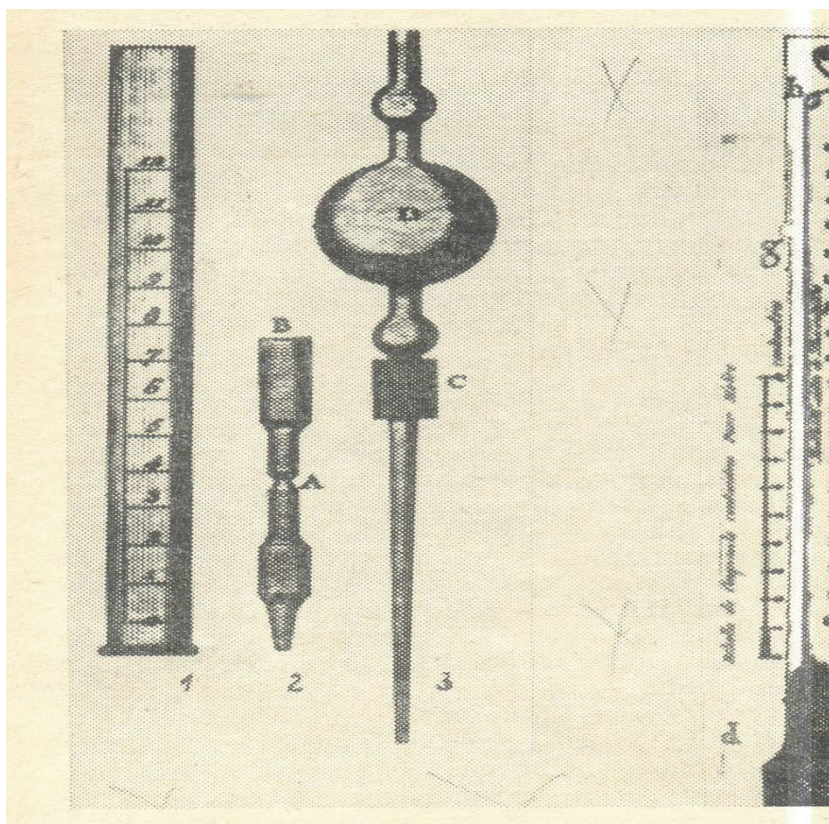
Suda həll olan karbon qazının analiz olunması ilə bağlı digər bir maraqlı metod vardır. Hiton de Morvo qazın miqdarını müəyyən etmək üçün qurğu təsvir etmiş onun adını qazometr qoymuşdur. Bu qurğunun yan səthində bölgülü kağız zolağı yapışdırılmış silindr şəkilli şüşə boru olduğundan onu müasir büretlərin ilk nümunəsi hesab etmək olar.

1784-cü ildə R. Kirvan ilk dəfə olaraq dəmirin təyin edilməsi üçün standart məhlul kimi kalium-sianid məhlulundan istifadə etmişdir. O, bu məhlulu dəmirin sulfat turşusundakı məhlulu ilə standartlaşdırmış və standart məhlulun hər bir nümunəsinin rəng intensivliyini ayrıca yarıqda göstərmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, həcmi analiz metodlarının təkmilləşməsi sahəsində ən böyük töhfəni fransız alimləri vermişdir. Çünki bu ölkədə inqilabdan sonra sənaye və elm arasında sıx əlaqə yaranmışdı. Bir çox məşhur kimyaçılar dövlət qulluğunda çalışırdı və kimya sənayesinin problemləri ilə məşğul olurdular. Bertolle toxuculuq sənayesi ilə, Volken kimyəvi məmulatların hazırlanması ilə, Hiton de Morve isə şora istehsalı ilə məşğul olurdu. Məhz o zaman Dekruazil oksidləşmə-reduksiya titrləməsinin ilk üsullarını işləyib hazırlamışdı.

Fransua Antuan Anri Dekruazil (1751-1825) haqqında madam Rolan yazırdı: “Mənə elə gəlir ki, pul üçün o, hər bir işə qoşular”. O, daha çox gəlir gətirən işlərlə məşğul olurdu. Dekruazil dəniz fənərinin (mayak), qəhvəyeyicinin (bugünkü “ekspres” tipli), spirti distillə edən portativ aparatın və yanğınsöndürənin yaradıcısı kimi şöhrət qazanmışdır. Bertollenin tələbələrindən biri olan Ruan yeni ağartma üsulunu nümayiş etdirdikdən sonra Dekruazil Fontene

şəhərinin merini təcrübə mexanizmini maliyyələşdirməsi üçün razı saldı. O, qeyd edirdi ki, ağartma prosesində hipoxloridin qatılığı əsas rol oynayır və onun təyin edilməsi üçün öz məşhur üsulunu işləyib hazırlamışdır. Bu üsul qısa zaman ərzində kifayət qədər böyük şöhrət qazansa da Dekruazil onun təsvirini yalnız bir neçə il sonra – 1795-ci ildə nəşr etdirmişdi. O, hazırladığı cihazın hissələrindən ölçü silindirini xatırladan birini “bertollimetr” (böyük alimin şərəfinə) adlandırır. Həmçinin cihaza “ölçü” adlandırılan pipet də daxildir. Onu xlor suyuna salıb yuxarı dəliyini barmaqla qapayırlar, bu qayda ilə mayedən istənilən ölçüyə qədər götürüb *A* silindirə əlavə edirlər. Silindir “cizgilər” vasitəsi ilə dərəcələrə bölünüb. Xlor suyunun hesablanması sıfırıncı dərəcədən aparılır. Bundan sonra pipeti xatırladan qurğuya *D* həcmi dolana qədər 1%-li indiqo və sulfat turşusu məhlulu əlavə olunur. Daha sonra müəllif qeyd edir ki, məhlul asta-asta xlor suyuna əlavə olunmalıdır. Bu zaman məhlul tədricən qırmızıntıl rəng alır. Vaxtaşırı məhlul axınıni saxlamaq və silindiri silkələmək (içindəkini qarışdırmaq məqsədi ilə) lazımdır. Burada meniskin formasını təhrif edən qabarcığın, köpüyün alınmasına imkan vermək olmaz. Udulmanın baş verməsini qırmızı və göy rəngdən yaranan zəif sarı-yaşıl rəngin meydana gəlməsi ilə görmək olar. Proseduranın sonuna yaxın göy rəng tədricən yox olur. Indiqonun keyfiyyəti yüksək olduqda, təcrübə məhlulu yaxşı hazırlandıqda donma nöqtəsindən 10°, yüksək temperaturda xlorlu su üçün “bertollimetr” üzrə qiymət 8 bölgüyə uyğun gəlir.



Dekruazilin ilk titrləmə qurğusu (1795-ci il). Bu şəkil E. Ranke-Madsenin “1806-cı ilə kimi titrimetrik analizin inkişafı” adlı kitabından götürülüb.

Dekruazilin alkalimetrik büreti (1806-cı il). Dekruazilin məqaləsindən götürülüb.

Yüzdilliyin sonunda kəşf olunmuş bu üsul demək olar ki, Qərbi Avropanın bütün ağartma sənayelərində tətbiq edilirdi. Titrləmə üçün müəyyən edilmiş bu cihazda Dekruazil analitik məqsədlər

üçün ilk dəfə olaraq pipet və büretdən istifadə etmişdir. F. Ahard fiziki təcrübələr üçün 1785-ci ildə pipetdən istifadə etmişdir.

Turşu-əsas titrləməsinin tarixinə qayıdaq. 1792-ci ildə D.Fordays ilk dəfə olaraq sulfat turşusunun təyin edilməsi üçün qələvidən (qələvi karbonatı ilə birlikdə) və eyni zamanda da titrləmə nöqtəsinin təyin edilməsi üçün bənövşəyi indikatora istifadə etmişdir.

Blek o zaman kimyaçı analitiklərin buraxdığı iki kiçik səhvi müəyyən etmişdi. O, “birləşmiş hava”-nı, yəni karbon qazını çıxarmaq üçün məhlulu qaynatmış və qələvi indikator ilə (lakmusla) onu yoxlamışdır. Blek ilk dəfə olaraq əks titrləmədən istifadə etmişdir. O, doyma nöqtəsinin daha dəqiq olması üçün turşu qalığını kalium-karbonat məhlulu ilə neytrallaşdırmışdır.

Turşu-əsas titrləməsinin əsas prinsipləri 1860-cı ildə Dekruazilin “Satışda olan qələvilər haqqında məlumatlar” başlıqlı məqalələri nəşr olunduqdan sonra cəmiyyətə məlum oldu. Bu məqalədə büretin birbaşa sələfi olan “alkalimetr”-in təsviri böyük maraq kəsb edir. Alkalimetrin diametri 14-16 mm, uzunluğu isə 20-22 sm idi. Alkalimetrin doldurulması asan olsun deyə, borunun yuxarısında qıfəbənzər genişlənmə və havanın çıxması üçün balaca dəlik nəzərdə tutulmuşdur. İşarə qoyulmuş yerə qədər doldurulmuş boruda 38 qr maye olur. Sağ şkala 0,5 qrama uyğun bölgülərə ayrılmışdır, sol şkala isə “bertollimetr” kimi, yəni xlor suyunun möhkəmliyinin ölçülməsi üçün istifadə olunur. 40 ml suda 10 qr potaş həll edilir. “Büret”-i sıfırıncı dərəcəyə qədər durulaşdırılmış sulfat turşusu ilə doldururlar. Potaşın keyfiyyətinin müəyyən edilməsi üçün Dekruazilin təqdim etdiyi metod kifayət qədər sadə idi. Mayenin çıxma sürəti büretdəki dəliyi qapayan barmağın gah güclü, gah da zəif şəkildə sıxılması ilə tənzimlənir. Maye 40 bölgüsünə qədər düşəndə titrlənən məhluldan bir damcı götürülür və üzərində bir qədər bənövşəyi indikator olan lövhəciyin üzərinə qoyulur. Bu əməliyyatı doyma nöqtəsində indikatorun rənginin yaşıldan qırmızıya doğru dəyişməsinə qədər təkrar edirlər. Orta qiyməti 55 hesab olunur, standart məhlul az sərf olunduqda isə

hesab edilir ki, potaşın keyfiyyəti aşağıdır. Eyni qayda ilə natrium-karbonat və hidroksid, bütün zərrəcikləri və s. təyin olunur.

1809-cu ildə Dekruazil təcrübədə istifadə etmək üçün ölçü kolbası — “Boğazında almaz iynə ilə nişan qoyulmuş iki detsilitrdən bir qədər böyük bardaq” təqdim etmişdir. Bu nişana qədər doldurulmuş məhlulun həcmi 2 l olur.

XIX əsrin sonuna qədər, yəni sintetik indikatorların meydana çıxmasına qədər aparılan təkmilləşdirmələri nəzə almasaq turşu-əsləsi titrləmə metodikası dəyişməmişdir.

İndi çökdürmə titrləməsinə nəzər salaq. 1792-ci ildə K. Bartoldi sulfat turşusunu əvvəlcədən təmiz maqnezium-sulfatla standartlaşdırılmış əhəng suyu ilə çökdürərək piqment rəngləndiriciləri ilə (bitki ekstraktları ilə) analiz etməyi təklif etmişdi. “Kimya salnaməsi”-nin (1802-ci il) X cildində potaşın təyin olunması üçün naməlum müəllif tərəfindən təklif edilmiş üsul təsvir olunub. Bu məqalədə çökdürücü kimi kalsium-nitrat təklif edilir. Müəllifin fikrinə görə barium və ya stronsium duzları bu iş üçün daha münasibdir. Amma kalsium-nitrat zərərsiz olduğundan o, bu birləşməni məsləhət görmüşdür. Fransız aliminin titrimetriyaya həsr edilmiş daha əvvəlki məqaləsində olduğu kimi mənası dəqiq verilməsə də bu məqalədə “titr” sözünə rast gəlinir. Beləliklə, çökdürmə titrləməsinin əsasları hələ XVIII əsrdə işlənilib hazırlanmışdı.

Oksidləşmə-reduksiya titrləməsi uzun zaman yalnız xlor suyu və hipoxloridlərin təyin edilməsi üçün tətbiq edilmişdir. Bir çox kimyaçılar, eləcə də Dalton bu metodu təkmilləşdirməyə çalışmışlar. Dalton dəmir(II)-sulfatın standart məhlulundan istifadə etməyi təklif etmişdir. Fe (II) ionlarını “xlorid turşusu məhlulu” (hipoxlorid) ilə emal edərkən bu ionlar “qırmızı dəmir oksidi”-nə — Fe(III)-oksidinə çevrilir. F. Otto kalium-sianid məhlulundan istifadə etməklə qeyri-dəqiq üsul olan damcı üsulunu təklif etdi də bu üsul uzun müddət istifadə edildi. Y. Y. Velter indi qəhlulunun standartlaşdırılması üçün qaz halında olan xlor tətbiq etməklə Dekruazilin metodunu təkmilləşdirdi. Əslində bunu tətbiq etmək uğursuz idi, çünki Gey-Lussakın dediyi kimi hipoxlorid məhlulunun

sərfi onun indiqoya əlavə olunma sürətindən asılıdır. Lakin Velter bütün hipoxlorid məhlulunu demək olar ki, birdən-birə əlavə etdiyindən dəqiq nəticə əldə etmişdi. Tezliklə Gey-Lüssak hipoxloridin titrlənməsi üçün daha yaxşı üsul hazırladı. O, arsen turşusunun titrlənməsi üçün oksidləşmə-reduksiya indikatoru kimi indiqodan istifadə etməyi təklif edirdi. Bu metod oksidləşmə-reduksiya indikatorlarının həcmi analizə tətbiq edilməsinin başlanğıcı oldu.

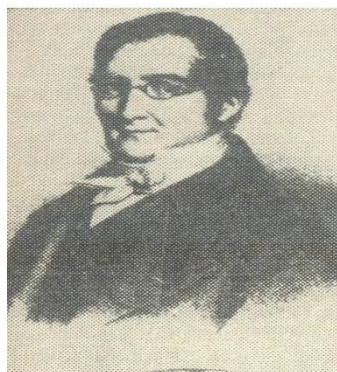
Yəqin oxucular hiss elədi ki, hansı həcmi üsuldən danışılırsa danışılısın Cozef Gey-Lüssakın adı mütləq çəkilir. Bu alim tərəfindən hazırlanmış üsulların geniş yayılması sayəsində titrimetriya istehsal analizi üsulundan ayrıca elm sahəsinə çevrilmişdir.

Cozef Lui Gey-Lüssak 1778-ci ildə qədim Limuzen qraflığındakı balaca Sen-Leonar şəhərciyində anadan olmuşdur. O, 1796-cı ildə Parisdəki Politeknik məktəbin nəzdində olan kollecə daxil olmuşdur. Burada onun fəvqəladə istedadının fərqinə varıb, onu Bertollenin laboratoriyasına assistent kimi göndərirlər. Sonralar Gey-Lüssak hündürlük artdıqca havanın tərkibinin, temperaturunun, eləcə də maqnit qüvvəsinin necə dəyişdiyini müəyyən etmək məqsədi ilə hava şarında 7000 m hündürlüyə qalxması ilə fəxr edirdi. 1805-1860-cı illərdə öz dostu A. Humboldtla Vezuvinin (vulkan) püskürməsinə müşahidə etmiş və bəzi geoloji tədqiqatlar aparmışdır. 1807-ci ildə Gey-Lüssak Fransa akademiyasının üzvü seçilmişdi. Növbəti il Gey-Lüssak özünün kəşf etdiyi və Gey-Lüssak qanunu adlanan qaz qanunu haqqında məlumatı dərc etdirir.

Sonra isə Politeknik məktəbində kimya kafedrasındakı yerini saxlamaqla Sorbonnda fizika kafedrasının rəhbəri olur. Çoxsaylı vəzifələrinə baxmayaraq Gey-Lüssak tədqiqat işini davam etdirir. O, buxarın sıxlığının təyin edilməsi, həll olma və kapilyarlıq kimi hadisələrin təbiətinin öyrənilməsi, yodun xassələrinin araşdırılması ilə məşğul olmuşdur. Bertolledən sonra Gey-Lüssak da Fransanın peri titulunu qazanmışdır. Həyatının sonunda alim ağır xəstə olsa da elmi işini davam etdirməyə, bütün yeniliklərdən xəbərdar olmağa

çalışırdı. Deyirlər ki, onun son sözləri belə olmuşdur: “Təəssüf ki, mən həyatın bu qədər maraqlı olmağa başladığı zaman bu həyatı tərk edirəm”. Gey-Lüssak 1850-ci ildə vəfat etmişdir. Gey-Lüssakın titrimetriya sahəsindəki ilk işi Velterin metodunun tənqidinə həsr edilmişdi. Bundan başqa orada Gey-Lüssakın özünün bir neçə məsləhətləri də yer almışdı.

Bu əsərdəki ən maraqlı məsələ titrimetriya üçün mexanizmin təsvir edilməsi idi. F hərfi ilə işarə olunmuş pipet 2,5 kub sm-lik pipetdir. Onu xlor məhluluna salıb nişandan yuxarı çıxana qədər doldururlar. Sonra mayenin səviyyəsini G şəklində göstərilmiş nişana qədər adi üsulla çatdırırlar. Götürülmüş məhlulu H stəkanına tökürlər. Yoxlanılan rəngləndiricini ölçmək üçün I büretindən istifadə olunur. Büretin böyük bölgüləri F pipetinin kiçik bölgülərinə uyğun gəlir, bu bölgülər arasındakı məsafə beş hissəyə də bölünüb.



1828-ci ildə Gey-Lüssak satışda olan potaşın tədqiqi haqqında məqalə yazır. Bu məqalədə o, qələvini analoji üsulla analiz etmiş Dekrauzili xatırlayır. Gey-Lüssakın metodu aşağıdakı kimi idi. O, 100q sulfat turşusunu (1,84) suda həll edərək 1 litrə qədər durulaşdırır (təxminən 1 M məhlul almışdı).

Cozef Lui Gey-Lüssak (1778-1850)
QR.Buqqe “Dahi kimyaçılarhaqqında kitab”)

Gey-Lüssak müəyyən edir ki, 4,807 qr kalium-karbonatın neytrallaşdırılması üçün bu məhluldan 50 ml lazımdır. Alim titrləmə prosesini təsvir edərək ilk dəfə olaraq “titrləmə” ifadəsini işlətmişdir. Bu məqalədən bir nümunəyə baxaq:

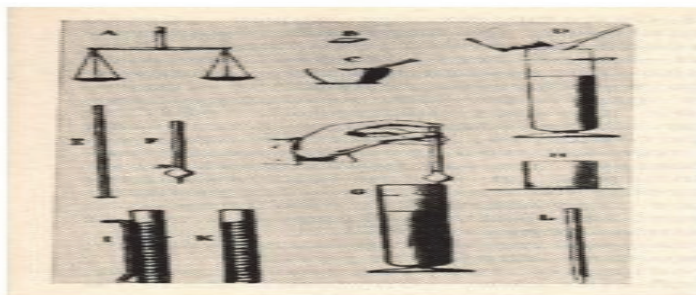
“Kimyəvi stəkanı götürün və ona pipetlə qələvi məhlulu əlavə edin... məhlulun rəngi yaşıl olana qədər stəkana lakmus

məhlulu da əlavə edin. Lakmusun rənginin dəyişməsinə rahat müşahidə etmək üçün stəkanın arxasına ağ kağız vərəqi qoyun. Büreti sıfırıncı bölgüyə qədər normal turşu ilə doldurun. Bir əlinizdə büreti digərində isə stəkanı tutun. Turşunu qələvi məhlul üzərinə əlavə edin. Stəkanı çalxalamaqla qarışığı daim qarışdırın. Titrlemənin əvvəlində məhlulun rəngi dəyişmir. Lakin kalium-karbonatın doyma dərəcəsi 11/20 olduqda məhlul karbon turşusunun ayrılması səbəbindən qırmızı rəngə boyanır. Turşu əlavə edilən zaman qabarcıqlar azaldıqda turşunu damcı ilə əlavə edin və hər damcıdan sonra məhlulu lakmus kağızı ilə yoxlayın. Titrlemə nöqtəsini keçdikdən sonra məhlulun qırmızı rəngi intensivləşəcək, kağız qırmızı rəng alacaq və rəngi artıq dəyişməyəcək.

Bu cür titrləməni aparmaq elə də asan deyil, lakin tez-tez elədikdə əl öyrəşir.

Gümüşün çökdürmə üsulu ilə titrlənməsi üçün istifadə olunan məşhur bir üsulu Gey-Lüssak 1832-ci ildə dərc etdirmişdir. Bu metoddan hal-hazırda da istifadə olunur və o dəqiqliyinə görə indikatorlarla aparılan digər titrləmə metodlarından geri qalmır. Gey-Lüssak qeyd edir ki, gümüşün təyini üçün istifadə olunan köhnə üsul qənaətbəxş nəticələr vermir və bu da pul itkisinə gətirib çıxarır.

Bu mühakimənin doğruluğunu yoxlamaq üçün Fransada gümüş ərintisi nümunələri hazırlanmış və tədqiq edilməsi üçün Avropanın müxtəlif laboratoriyalarına göndərilmişdir. Analizlərin nəticələrində olan sapıntılar Gey-Lüssakın fikirlərini təsdiq etdi.



*Gey-Lüssakın laboratoriyasındakı Titrlemə qurğuları (1824-cü il).
Şəkil Gey-Lüssakın məqaləsindən götürülüb*

Gey-Lüssak öz təcrübələrində həm çəki analizindən həm də miqdarı analizdən istifadə etmişdir. Gey-Lüssak hesab edirdi ki, standart məhlulun həcmi temperatur artdıqca artır, ona görə də temperatur əlavələrini hesablamışdı. O, mayeni pipetə ağızla deyil, bunun üçün xüsusi olaraq hazırladığı vasitə ilə yığmağı məsləhət görürdü. Lakin bu vasitə elə narahat idi ki, ondan praktiki olaraq istifadə olunmadı.

1835-ci ildə Gey-Lüssak hipoxloridlərin və xlorlu əhəngin təyini məsələsinə dair bir məqalə yazmışdı. Standart məhlul kimi arsen turşusu, kalium-sianid, cıvə-nitratdan istifadə etməyi, avadanlıq kimi isə əvvəlki təcrübələrdə istifadə olunan avadanlıqlardan istifadə etməyi təklif etmişdi. Bu məqalədə yalnız arsen turşusunun titrlənməsindən ətraflı bəhs edilmişdir. “Arsen turşusu məhlulu sulfat turşusu və indi qə məhlulu ilə həll edildikdə zəif rənglənir. Xlor damcı ilə əlavə olunur və məhlulda sərbəst xlor ionları əmələ gələnə kimi göy rəng saxlanılır. Rəng dəyişməsi yalnız arsen turşusunun hamısının arsenə çevrilməsindən sonra baş verir”.

Beləliklə, Gey-Lüssakın bu məqaləsində ilk dəfə olaraq həcmi analizdə oksidləşmə-reduksiya indikatorlarından istifadə olunması barədə danışılır. Lakin bu indikatorlar rəngini birdəfəlik dəyişir. Gey-Lüssak indikatorun özü üçün titrləmə aparmış və lazımı əlavəni etmişdir. Ümumiyyətlə Gey-Lüssak olduqca dəqiq işləyirdi. Məsələn o, doyma nöqtəsində arsen turşusunun qalığını tarazlaşdırmaq üçün ümumi həcmdən damcıların həcmi çıxmışdır.

Gey-Lüssak həcmi analizin bütün əsas istiqamətlərində dəqiq analiz üsulları hazırlamış, lakin onları sistemləşdirməyə çalışmamışdı. O, standart məhlullarının qatılığını atom kütlələri ilə əlaqələndirmirdi, stexiometrik nisbətlərə əsaslanmırdı, sadəcə verilmiş nümunənin çəkisini nəzərə almqla hesablama aparırdı. Onun standart məhlullarını yalnız spesifik analizlər zamanı az sayda reaksiyalara tətbiq edirdilər. Konstruksiyaları bir tipli olsa da bürətləri də konkret qaydalara uyğun olaraq dərəcələnmışdi.

Gey-Lüssakın işlərinin nəticəsində həcmi analiz universitet laboratoriyalarında və sənayedə geniş istifadə edilən sürətli, rahat və kifayət qədər dəqiq bir metoda çevrildi. Bu metodlarla əsl elmi tədqiqatlar universitetlərdə aparılır və bu universitetlərdə demək

olar ki, geniş yayılmış bütün reaktivlərdən standart məhlullar hazırlanmış və kimyəvi preparatlar analiz edilmişdir. O zaman dərc edilən metodların bir çoxu təcrübələrdə tətbiq edilməmiş qaldı. Lakin yodometriya və permanqanatometriya kimi bəzi metodlar hal-hazırda da analitiklər tərəfindən istifadə edilir.

XX ƏSRİN II YARISINDA HƏCMI ANALİZ

Həcmi analiz analitik-kimyanın ən böyük qoludur. Çoxsaylı metodlardan və onların müxtəlif modifikasiyalarından hansının bütövlükdə kimya elminin inkişafına daha çox təkan verdiyini demək çətinidir. Biz yalnız bu sahədə əldə olunmuş əsas nailiyyətləri qeyd edəcəyik.

Turşu-əsasi titrləməsi.

R. Varder 1881-ci ildə hidrokisidlərin və karbonatların təyin edilməsi üçün differensial metodu işləyib hazırlamışdır. İndikator kimi narıncı metil və fenolftaleindən istifadə etmişdir.

P. Degener zəif turşuların titrlənməsi üçün turşulara qarşı həssas olan və daha dəqiq nəticələr verən üzvi indikatorlardan, məsələn, fenolftaleindən istifadə etmişdir.

V. Varta və Y. Pfayfer suyun codluğunu təyin etmək üçün metod işləyib hazırlamışdır. Standart məhlul kimi natrium-hidroksid və natrium-karbonat məhlullarından istifadə etmişdir. Bu metod kompleksometrik titrləmə meydana gələnə qədər bütün dünyada geniş miqyasda tətbiq edilirdi.

Kyeldal ammonium duzlarından ammonyaki ayırmaq üçün istifadə olunan köhnə üsulu dəyişdirmişdi. Bu üsul ilə üzvi birləşmələrin tərkibində olan azotu müəyyən etmək mümkün idi. Layoş Vinkler ammonyaki bor turşusu məhlulunda həll etməyi, bundan sonra isə turşularla birbaşa titrləmə aparmağı təklif etmişdi. Nitratların metallarla ammonyaka qədər reduksiya edilməsi hələ Devarda qədər məlum idi. Lakin 1892-ci ildə o, reduksiya etmək üçün yeni bir ərintidən istifadə etməyi təklif etdi. Bu ərinti onun adı ilə adlandırılır.

Oksidləşmə-reduksiya titrləməsi.

Y. Dyöri arsenin və antimonun oksidləşdirilməsi üçün standart kalium-bromat məhlulundan istifadə eləməyi məsləhət görmüşdü. Lakin uzun müddət kimyaçılar münasib indikatorlar tapa bilməmişdilər. Nəhayət E. Şulek indikator olaraq naftoflavon və para-etoksixrizoidindən istifadə eləməyi təklif etdi.

1928-ci ildə Q. Uillard və P. Yanq indikator kimi difenilamini tətbiq eləməklə ikivalentli dəmirin və oksalatların serimetrik titrlənməsini həyata keçirdilər. Elə bu standart məhlulun köməyi ilə onlar bir neçə başqa birləşməni də təyin eləmişdi. V. S. Sırokomski və digərləri dəmiri, antimonu, arseni və telluru standart kalium-periodat məhlulu ilə titrləmiş, ekvivalent nöqtəsini müəyyən etmək üçün difenilamindən istifadə etmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, difenilaminin meydana çıxması ilə çox sayda analiz metodu işlənib hazırlanmışdı.

İlk standart oksidləşdirici məhlullar xlor suyu və hipoxlorid olmuşdu. Lakin onlar davamsız idi. Ona görə də A. Noll standart məhlul kimi xlorun stabilləşdirilmiş məhlulu olan xloramin T (para-toluolsulfoxloramid) məhlulunu məsləhət görmüşdü.

L. Erdey askarbin turşusunu reduksiyaedici kimi istifadə etmişdi. Onun oksidləşmə reduksiya potensialı çox kiçikdir, ona görə də o, havada stabil olur. Bu standart məhlulun köməyi ilə Erdey üçvalentli dəmiri, gümüşü, xloratları, bromatları, yodatları və başqa ionları təyin eləmişdi.

Birvaletli civənin duzlarından, azot və xlor turşularından ibarət standart məhlullar, bizim əsrdə yenidən tədqiqat obyektinə çevrildi. Məlum oldu ki, bir sıra hallarda, xüsusən üçvalentli dəmirin təyin edilməsi zamanı bu standart məhlullar tam yararlıdır.

O. Dimrot və F. Fister öz tədqiqatlarında ikivalentli xrom əsasında böyük oksidləşmə-reduksiya potensialına (-0,41 B) malik olan sistemdən istifadə etmişdilər. Lakin bu sistem məhlulun hazırlanması və saxlanması çətin olması səbəbindən geniş tətbiq edilmədi.

Daha maraqlı üsul 1935-ci ildə Karl Fişer tərəfindən yaradılmış yodometrik üsuldur. Burada titrləmə nöqtəsini yalnız

yodometrik üsulla deyil, elektrokimyəvi üsulla da təyin eləmək mümkün idi.

Əsrimizin 30-cu illərində məlum oldu ki, bəzi aminopolikarbon turşuları bir neçə metalı özündə birləşdirən davamlı komplekslər yaradır. “İ. Q. Farbenindustri” firması tərəfindən “trilon” adı ilə buraxılan birləşmə sənaye proseslərində geniş istifadə olunmağa başladı. Bu sahədəki nəzəri tədqiqatlar 40-cı illərdə aparılmağa başlandı və artıq 1946-cı ildə Q. Şvarsenbax kalsium və maqneziumun, eləcə də suyun codluğunun təyin edilməsi üçün kompleksometrik üsulu təklif etmişdi. Ən yaxşı kompleks əmələ gətirən birləşmə etilendiamintetraasetat (EDTA) turşusunun natrium duzu hesab olunurdu. Metalxrom indikatorlarının yaradılması metal ionlarının məhlullarının standart məhlulla birbaşa titrlənməsi də daxil olmaqla bir çox metodların yaranmasına gətirib çıxardı. Bu cür indikatorların xassələri aşağıdakıdan ibarətdir. Bu indikatorlar və metal ionlarından əmələ gələn komplekslərin möhkəmliyi daha aşağıdır. Ona görə də titrləmə nöqtəsində bu tip komplekslər parçalanır və məhlul sərbəst indikatorun rəngini alır. İlk metalxrom indikatoru — mureksid (ammonium purpurat) Q. Şvarsenbax tərəfindən təklif edilib. Kompleksonometriyanın inkişafı sürətlə gedirdi. Belə ki, 1958-ci ildə yalnız EDTA turşusunun analizdə tətbiqinə həsr edilmiş 100 məqalə dərc olunmuşdu.

Həcmi metodların mikroanaliz sahəsində tətbiq edilməsinə 1891-ci ildə başlandı. Bu ildə F. Milius və F. Förster ilk dəfə olaraq 0,001n standart məhluldan və indikator olaraq eozindən istifadə edərək turşu-əsas titrləməsinə həyata keçirmişdilər. 3 ml həcmə malik ilk mikrobüret F. Pilx tərəfindən yaradılmışdır, 1922-ci ildə isə Y. Banq iki paralel boruya malik mikrobüreti yaratmışdı. Bu büret hal-hazırda da istifadə olunur.

Susuz mühitlərdə titrləmə, eləcə də kompleksometriya əsrimizin nailiyyətidir. Bu mühitlərdə istifadə edilən məhlullar əvvəllər də istifadə olunurdu. Məsələn, R. Boyle yazırdı ki, suda həll olunan bir çox duzlar spirtə həll olmur. T. Lovis spirtin köməyi ilə kalsium-xloridi barium-xloriddən (sonuncu spirtə həll olmur)

ayırmışdı. Eyni zamanda Lovis ilk dəfə olaraq tərkibində su deyil, məhz efir və sirkə turşusu olan həlledicilər hazırlamağa başlamışdı. Su olmayan mühitlərdə titrləməni ilk dəfə olaraq 1903-cü ildə D. Forlender aparmışdır. O, benzolda həll edilmiş sulfat turşusu ilə anilini titrləmişdi. Əvvəllər kimyaçılar əsasən bu məsələnin nəzəri həlli ilə məşğul olurdular, lakin sonra Forman amin turşularının təyin edilməsi metodu ilə bu cür tədqiqatların praktiki əhəmiyyətini sübuta yetirdi. Onun metodunda amin turşularının titrlənməsi spirt-aldehid-formaldehid qarışığında aparılırdı. Bu sahədə Konnan, V. T. Qoll, A. Verner, O. Folin, Tomiçek, Frits, İ. M. Koltqof, Brükenştayn, A. Qotye, Pellerin, J. Şarlo kimi alimlər və başqaları çalışmışlar. Turşu-əsas titrləməsi daha ətraflı şəkildə işlənilmişdir. Su olmayan mühitlərdə oksidləşmə-reduksiya titrləməsi sahəsindəki ilk işlər Tomiçek, eləcə də L. Erdey və İ. Radi tərəfindən yerinə yetirilmişdir.

Təyin olunan maddənin tam reaksiyası zamanı qatılığı dəqiq məlum olan münasib maddə məhlulunun ölçülməsinə və bu ölçüyə əsasən aparılan analiz üsuluna həcmi, yaxud titrimetrik analiz deyilir. Bu analiz üsulunda qatılığı məlum olan əsas reaktivdən başqa reaksiyanı sürətləndirmək, yaxud asanlaşdırmaq, müəyyən istiqamətə yönəltmək məqsədilə köməkçi reaktivlərdən də istifadə olunur ki, onların miqdarı analiz nəticəsinin hesablanmasında nəzərə alınmır. Həcmi analizdə tətbiq olunan reaksiyalar nəzəri cəhətcə bir çox xassələrə malik olmalıdır. Məs: 1) Bu reaksiyalar müəyyən və məlum istiqamətdə getməli; 2) xarici amillərdən asılı olmamalı; 3) reaksiyanın tam getməsinə artıq reaktiv işləməməli; 4) reaksiyanın sonu aydın surətdə məlum olmalıdır; 5) tarazlıq sabiti mümkün qədər böyük olmalıdır.

Bunlar həcmi analizin tətbiq sahəsini nisbətən məhdudlaşdırsa da həcmi analiz çəki analizinə nisbətən daha düzgün nəticə verir və daha az vaxtda icra olunur.

İş icra olunarkən kənar reaksiyalar getməməli, ekvivalent nöqtəsinin təyininə və əsas reaksiyanın getməsinə mane olan maddələr alınmamalıdır.

Həcmi analizdə özünəməxsus bir neçə növ ölçü qabları işlədilir ki, bunları üç növə ayırmaq olar:

1. Böyük həcmdə dəqiq və məlum qatılıqlı məhlullar hazırlamağa məxsus olan qablar.

2. Kiçik həcmdə dəqiq və məlum qatılıqlı götürməyə məxsus qablar.

3. Dəqiq və müxtəlif həcmli ölçməyə məxsus qablar.

1-ci növ qablara ölçü kolbaları, menzurkalar, 2-ci növə pipetlər, üçüncü növə isə büretlər aiddir.

Həcmi analizdə aparılan reaksiyalar kifayət qədər çox və müxtəlifdir. Odur ki, onları dörd qrupa ayırırlar.

1. Turşu - əsaslı titrləmə - Neytrallaşma üsulu

2. Oksidləşmə - reduksiya - Redoksimetriya

3. Çökdürmə üsulu

4. Kompleksonometriya

Hansı üsulun işlənməsindən asılı olmayaraq işçi titrli məhlul, ekvivalent nöqtəsinin dəqiq təyini, analiz nəticəsinin düzgün hesablanması və s. tələb olunur. Dəqiq titrli məhlul hazırlanması götürülən maddədən asılı olaraq iki üsulla aparılır.

1. Analitik təmiz və kifayət qədər stabil (sabit) maddədən məhlul hazırlamaq.

2. Analitik təmiz olmayan və tərkibi asan dəyişə bilən maddədən məhlul hazırlamaq.

Həcmi analizdə iş icra etmək üçün aparılan əməliyyatlardan bəziləri çəki analizində olduğu kimidir. Bəziləri isə demək olar ki, ancaq həcmi analizdə tətbiq edilir ki, bu əməliyyatlara həcmi analizin əsas əməliyyatları deyilir.

Bu əməliyyatlarla tanış olaq:

1. Nümunə çəkisi götürmək (hesablanması)

Həcmi analizdə ən çox 1; 0,1; 0,01; 0,001 və s. normal məhlul işlədilir. Belə məhlulları hazırlamaq üçün əvvəlcə həll ediləcək maddənin qram ekvivalentini hesablayırlar. Maddələrin qram ekvivalenti isə məlum olan qayda ilə, yəni mürəkkəb maddənin molekul çəkisini, bəsit maddənin isə atom çəkisini valentliyə

bölməklə müəyyən edilir. Belə ki, mürəkkəb maddə üçün ekvivalent çəki $E = \frac{M}{Q}$ və bəsit maddə üçün $E = \frac{A}{Q}$ olar.

Alınmış qram ekvivalenti istənilən normallığa vurmaqla 1 litir istənilən normallıqda məhlul üçün nümunə çəkisini hesablayırıq. İstənilən həcmdə məhlul hazırlamaq üçün isə

$$Pi(v) = \frac{Pi(11000) \cdot v}{1000} \text{ olur.}$$

V-istənilən həcm.

Pi (v) - İstənilən həcmdə məhlul hazırlamaq üçün nümunə çəkisi

$$Pi(1000) = \frac{M \cdot ni}{Q} \text{ yaxud}$$

$$Pi(v) = \frac{M \cdot ni \cdot v}{Q \cdot 1000} \text{ bəsit maddə üçün}$$

$$Pi(v) = \frac{A \cdot ni \cdot V}{Q \cdot 1000} \text{ olar.}$$

Məhlulun qatılığı titr (T), normallıq (N) molyallıq və molyarlıqla hesablanır ki, bunlardan bəzilərinə baxaq:

1. Məhlulun 1 ml-də həll edilmiş maddəni göstərən kəmiyyətə titr deyilir. Titri hesablamaq üçün bütün həcmdə həll edilmiş maddə miqdarını həcmə bölmək lazımdır.

$$T = \frac{P}{V}$$

1. Normallığın hesablanması:

Məhlulun normallığı onun 1 litrində həll edilmiş maddənin qram ekvivalentinin miqdarını göstərir.

$$P_v = \frac{P \cdot 1000}{v}$$

P_{1000} - 1 litirdə həll edilmiş nümunə çəkisidir.

Qatılığı titrlə də ifadə etmək olar. Belə ki, neytrallığı məlum olan məhlulun titrini bilmək istəsək belə bir tənəsüb qurarıq
1 ml məhlulda ----- Tq həll olarsa

1000 ml “-----” . ----- P 1000q həll olar.

$$P_{1000} = \frac{1000 \cdot T}{1} = 1000T$$

P_{1000} - in qiymətini yerinə yazsaq

$$N = \frac{T \cdot 1000}{\vartheta} \text{ Bu ifadəni belə də yazmaq olar:}$$

$$N = \frac{T}{\vartheta/1000}$$

$\frac{\vartheta}{100}$ - isə ekvivalentin 1000 –də biridir. Başqa sözlə dəqiq 1 N məhlulun 1 ml-də həll olan maddə miqdarını, yəni onun titrini göstərir. 1 N məhlulun titrini T_n ilə işarə edirlər və T_n -ə normal titr deyilir. Onda normalıq

$N = \frac{T}{T_n}$ olar, yəni normalıq praktiki titrin normal titrə olan nisbətində deyilir.

Bəzi maddələrdən, analitik təmiz və stabil olmayan maddələrdən titrli məhlul hazırlamaq üçün çıxarışa aid olan maddə məhlulunddan istifadə olunmalıdır. Məs:

KOH, HCl və s. maddələrdən bir başa nümunə çəkisi götürüb, müəyyən həcmdə həll edib dəqiq titrli məhlul almaq olmaz. Çünki bu zaman hiqroskoniklik CO_2 , H_2O buxarı ilə reaksiyaya girmə, buxarlanma və s. onların nümunə çəkisində dəyişiklik yaradır. Belə maddələrə işçi maddələr deyirlər və onların titri çıxarışa aid olan maddələrlə titrlənməklə dəqiq təyin edilir.

Çıxarışa aid maddə olaraq tərkibi sabit və kimyəvi təmiz olan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, kəhrabaturşusu, $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$, KCl , NaCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ və s. göstərmək olar.

Deməli dəqiq nümunə çəkisi götürüb müəyyən həcmdə həll edib, titrini müəyyən etməklə yanaşı işçi məhlulun titrini başqa bir neçə üsulla da təyin etmək olar: Məs., dolayı yol deyilən yolla: HCl –un titrini tetra boratla təyin edib, sonra KOH –in titrini HCl vasitəsilə təyin etmək mümkündür. Bundan başqa laboratoriyada titrli məhlulu “fiksonal” deyilən standart titrli məhlulla da hazırlayırlar. Bunun üçün ağzı bağlı ampulada dəqiq miqdar maddə, yaxud məhlul olur ki, o da 0,1 N 1 litir məhlul üçün hesablanmış olur. 1 litirlik ölçü kolbalarına qoyulmuş qıf ampulanı lazımı qaydada boşaldır, sonra ampulanı və qıfı destillə suyu ilə yuyaraq ölçü kolbasına keçirir, kolbanı ölçü cizgisinə qədər doldurub qarışdırırlar.

Deyilənlərdən başqa titrin titrləmə yolu ilə təyini vardır ki, bu zaman iki üsuldən istifadə edilir.

1. Ayrıca nümunə çəkisinə əsasən titrin təyini.

Bu zaman nümunə çəkisi 2; 3 dəfə çəkilib, hər biri ayrı-ayrı kolbada həll edilərək titrlənir.

Pipetlə titrləmə üsulu - Bu üsulda nümunə çəkisi ölçü kolbasına keçirilir, dəqiq həcmdə həll edilir, sonra pipetlə məlum həcmə götürülüb titrlənir. Proses 3-4 dəfə təkrar edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, nümunə çəkisini bir neçə dəfə çəkib ayrılıqda həll edib titrləməklə apardıqda daha dəqiq nəticələr alınır. Çünki həcmə ölçü yalnız bir dəfə berütdən istifadə etməklə götürülür. Lakin pipetə məhlulu götürüb titrləmə aparmaq həm az vaxt apardığı, həm də asan olduğu üçün daha əlverişlidir.

T İ T R L Ə M Ə

Çıxarışa aid olan maddə məhlulundan pipetlə müəyyən həcmdə götürüb stəkana və ya Erlenmeer kolbasına tökür, üzərinə buret vasitəsilə verilən maddə məhlulundan damcı əlavə edərək

qarışdırırlar. Reaksiyanın tamam olmasını məhlullardan birinin rəngsizləşməsi (əgər rəngli isə), yaxud xüsusi olaraq əlavə edilmiş indikatorun rənginin dəyişməsi ilə bilmək olar. Beləliklə iki məhlulun reaksiyaya girib, onların arasındakı münasibətlərin təyin edilməsi titrləmə adlanır. Titrləmə prosesində çıxarışa aid olan məhlul və işçi məhlulla yanaşı köməkçi reaktiv məhlulları da istifadə olunur ki, onların qatılığı təxmini hesablanır. Köməkçi reaktivlərin miqdarı reaksiya tənliyinə əsasən hesablanır.

Titrləmə apararkən aşağıdakı qaydaları bilmək lazımdır.

1. Titrləməni 0,1 ml-dən az fərqi olan nəticələr alana kimi təkrar etmək lazımdır.

2. Büreti verilən məhlulla doldurmadan qabaq həmin məhlulla onu yaxalamaq lazımdır.

Köməkçi reaktivlər menzurka vasitəsilə ölçülür.

Titrləmə bir büret qurtarana kimi qurtarmalıdır. Reaktivlər uçucudursa şüşə qapaqlı erlenmeer kolbasından istifadə etmək lazımdır və s.

Titrləmə səhvi %-lə göstərilir. Ən çox səhv verən büretdir, çox qatı məhlul ilə işlədikdə səhvin faizi çoxalır. Çox duru məhlulla işlədikdə titrləmənin sonu aydın görünür. İşçi məhlulun qatılığının (T, N və faktorun) çıxarışa aid olan maddə məhlulunun qatılığına əsasən hesablanması:

1. Normallığın hesablanması.

Verilən məhlulun titrləmə nəticəsində sərf olan həcmi V ilə, çıxarışa aid olan maddə məhlulunun həcmi V çıx ilə işarə edək. Uyğun olaraq normallığı da N və N çıx ilə işarə edək. Məlumdur ki, normallıqları bərabər olan məhlullar bərabər həcmdə reaksiyaya daxil olurlar və məhlulun normallığı ilə həcmi ilə tərs mütənəsb olduğundan

$$\begin{array}{lcl} N \text{ çıx} \text{ ----- } V \text{ çıx} & \text{buradan} & \frac{N_{\text{çix}}}{N} = \frac{V}{V_{\text{çix}}} \\ N \text{-----} V & & N = \frac{N_{\text{çix}} \cdot V_{\text{çix}}}{V} \end{array}$$

olar. Bu tənliklə işçi məhlulun normallığını hesablayırlar.

2. Verilən məhlulun normallığının çıxarışa aid olan maddə məhlulunun faktoruna əsasən hesablanması.

$$V \cdot N = V_{\text{çix}} \cdot N_{\text{çix}}$$

Məlumdur ki, normallığın istənilən məhlulun normallığından neçə dəfə az və ya çox olduğunu göstərən kəmiyyət faktor adlanır.

$$K = \frac{N}{N_{\text{çix}}}$$

3. Nist – istənilən məhlulun normallığıdır, onda $N_{\text{çix}} = K_{\text{çix}} \cdot N_i$ çix burada $N_{\text{çix}}$ -in qiymətini yerinə yazsaq:

$$V \cdot N = N_{\text{çix}} = K_{\text{çix}} \cdot N_i \cdot V_{\text{çix}}$$

$$N = \frac{K_{\text{çix}} \cdot N_{\text{çix}} \cdot V_{\text{çix}}}{V}$$

4. Titrəmə reaksiyasına əsasən verilən məhlulun normallığının məhlulun titrinə əsasən hesablanması.

$$\Theta_{\text{q}} \dots \dots \Theta_{\text{çix}}$$

$$V \cdot T_{\text{q}} \dots \dots V_{\text{çix}} \cdot T_{\text{çix}}$$

$$V T_{\text{çix}} = \Theta_{\text{q}} \cdot V_{\text{çix}} \cdot T_{\text{çix}}$$

$$T_n = \frac{\Theta}{1000}$$

$$T = \frac{\Theta \cdot V_{\text{çix}} \cdot T_{\text{çix}}}{V \cdot \Theta_{\text{çix}}}$$

5. Verilən məhlulun titrinin çıxarışa aid olan maddədən götürülən nümunə çəkisinə əsasən hesablamaq:

$$\Theta_{\text{qver-mad}} \dots \dots \Theta_{\text{qçix}} \text{ uyğun gəlir}$$

$$V T \dots \dots P_{\text{çix}} \text{ q. uyğun gəlir.}$$

$$V T_{\text{çix}} = P_{\text{çix}}$$

$$T = \frac{\Theta \cdot P_{\text{çix}}}{V \cdot \Theta_{\text{çix}}} = \frac{\Theta}{\Theta_{\text{çix}}} \cdot \frac{P_{\text{çix}}}{V}$$

Təyin ediləcək maddənin miqdarını qramlarla topladıqdan sonra onun faizini hesablamaq olar.

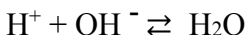
$$1 \text{ ml} \dots \dots T_{\text{q}} \text{ maddə varsa}$$

V Xq olar.

$$X = VT; \quad N_{\text{çix}} \dots VT \quad y = \frac{100 \cdot VT}{N_{\text{çix}}} \\ 100 \dots y \%$$

Həcmi analizin neytrallaşdırma metodu.

Neytrallaşdırma üsulu hidrogen ionu ilə hidroksil ionu arasında gedən neytrallaşma reaksiyasına əsaslanır.

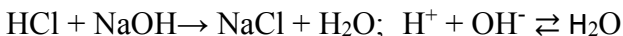


Turşuların titrlənmiş məhlullarından istifadə edərək əsasların və əksinə olaraq əsasların titrlənmiş məhlullarından istifadə edərək turşuların miqdarının təyin edilməsi üsullarına neytrallaşdırma üsulları deyilir. İşçi məhlul kimi turşulardan istifadə olunduqda asidimetriya, qələvilərdən istifadə olunduqda isə alkalimetriya metodu deyilir. Hər iki halda reaksiyanın sonunu rəngli indikatorlar vasitəsilə təyin edirlər.

Göstərilən üsulda ekvivalent nöqtə neytral $P^H = \text{qələvi } P^H > 7$ və turş $P^H < 7$ olduqda alınır.

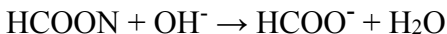
Aşağıdakı hallara baxaq:

1. Qüvvətli turşunun qüvvətli qələvi ilə titrlənməsi

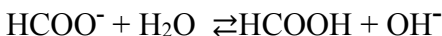
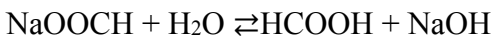


Alınan NaCl hidroliz etmədiyi üçün mühit neytral olur və ekvivalent nöqtədə aydındır ki, $P^H = 7$ olur.

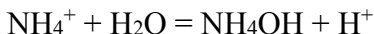
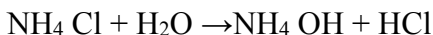
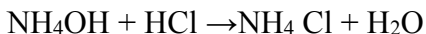
2. Zəif turşunun qüvvətli əsasla titrlənməsi



Ekvivalent nöqtəsində natrium formiat duzu alınır və onun hidrolizi zamanı məhlulda OH^- ionları artıq olur, deməli ekvivalent nöqtə $P^H > 7$ olur.



3. Zəif əsasın qüvvətli turşu ilə titrlənməsi



Deməli, ekvivalent nöqtə $\text{P}^{\text{H}} < 7$ – də olacaq.

TİTRLƏMƏ ƏYRİLƏRİ VƏ İNDİKATOR NƏZƏRİYYƏLƏRİ

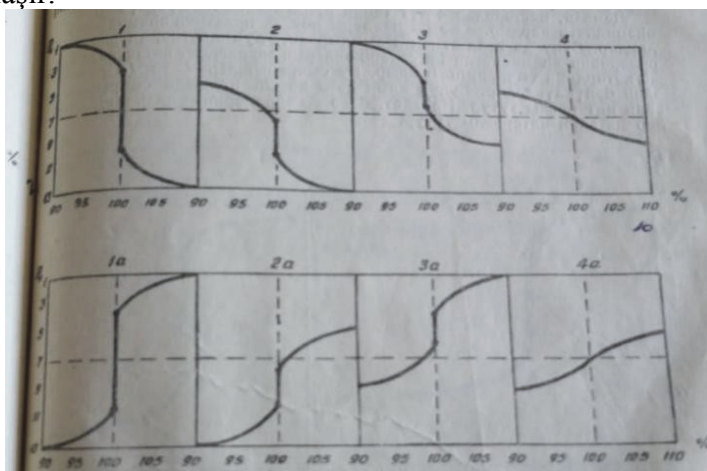
Titrləmə prosesinin qrafiki təsviri zamanı alınan əyriyə titrləmə əyrisi deyilir. Titrləmənin gedişindən asılı olaraq P^{H} kəmiyyətinin dəyişməsinə baxaq. Ən əvvəl qüvvətli turşuların qüvvətli əsaslarla titrlənməsinə misal olaraq xlorid turşusunun NaOH məhlulu ilə titrlənməsinə misal olaraq nəzər salaq. Titrləmə zamanı əvvəldə və axırda qatılıq çox dəyişməsin dəyə 1 N HCl-lə 1N NaOH – titrləyək. Götürülmüş 1N məhlul üçün $\text{P}^{\text{H}} = 0$, HCl-un 0,9 molunu neytrallaşdırdıqdan sonra $\text{P}^{\text{H}} = 1$. 0,99 molunu neytral (yəni 99 % -ni 0,999 molunu) doydurduqdan sonra $\text{P}^{\text{H}} = 3$ nəhayət 99,99 % doydurduqdan sonra $\text{P}^{\text{H}} = 4$ olur, lakin bir damcı artıq HCl-un əlavə edilməsi $\text{P}^{\text{H}} - \text{in}$ 4 – dən ona qədər sıçramasına səbəb olur. Deməli ekvivalent miqdarda 6 ədəd sıçrama baş verir.

Bunu əyri vasitəsilə ifadə edə bilərik.

İkinci halda zəif turşunun qüvvətli əsasla titrlənməsi zamanı $\text{P}^{\text{H}} - \text{in}$ dəyişməsinə baxaq. Bu zaman asetat turşusu ilə NaOH –in titrlənməsinə nəzər salsaq görürük ki, $\text{P}^{\text{H}} - \text{in}$ qiyməti birinci haldan fərqli olaraq 2,4 – dən 4,1 - ə qədər sürətlə dəyişir. Sonra isə natrium asetat buferi yaranması ilə əlaqədar olaraq əlavə edilən qələvi PH – in qiymətinə az təsir edir. Beləliklə yavaş-yavaş $\text{P}^{\text{H}} = 7$ olan neytral nöqtədən keçib qələvi zonaya çatır. Bu zonada 99,9 % turşu doymuş olduğundan $\text{P}^{\text{H}} - \text{in}$ qiyməti 7,6 olur. Daha sonra ekvivalent miqdar qələvi əlavə edildikdə $\text{P}^{\text{H}} = 7,6 - \text{dan}$ 9,5 -ə qədər sıçrayır.

Qüvvətli turşunu zəif əsasla titrlədikdə alınan əyrinin başlanğıcı qüvvətli turşunu qüvvətli əsas ilə titrlədikdə alınan əyrinin başlanğıcı kimi olur. Həmin əyrinin qurtaracağı isə zəif əsasi reaksiya zonasında qurtarır. (şəkil)

Zəif turşuların zəif əsaslarla titrlənməsinə nəzər saldıqda isə görürük ki, titrləmə əyrisi tamamilə neytral zonadan keçir və xəttə yaxınlaşır.



Titrləmə əyriləri

Deməli titrləmə zəif əsasi reaksiya zonasında başlayıb zəif turş reaksiya zonasında qurtarır. Bu zaman sıçrayış olmur, neytral nöqtədə əyri bükülür.

Deyilənlərdən belə nəticə çıxarmaq olar ki, asidimetriya və alkalimetriya metodları ilə titrləmə apardıqda PH –ın qiyməti 4 cüt tipik əyri üzrə dəyişilə bilər və 4-cü halda reaksiyanın sonu aydın görünür (bunu şəkildən də görmək olur.). Odur ki, bu hal və bu əyridə göstərilən halın praktiki deyil, yalnız nəzəri əhəmiyyəti var.

NEYTRALLAŞMA ÜSULU İNDİKATORLARI VƏ NƏZƏRİYYƏLƏRİ

Neytrallaşma reaksiyası zamanı xarici əlamət müşahidə olunmadığına görə reaksiyanın sonunu müəyyən etmək üçün uyğun indikatorlardan istifadə olunur. Indikator kimi rəngi yaxşı aydın

görünən, PH –ın kiçin intervalında kəskin dəyişən rəngli və dəyişikliyi dönən olan maddələr işlənə bilər.

XIX əsrin axırlarına kimi indikatorun rəngdəyişmə mexanizmi izah edilməmiş qalırdı. Ostvald 1894-cü ildə ion nəzəriyyəsini verdi. Bu nəzəriyyəyə görə indikatora üzvi turşu, yaxud əsas kimi baxılır və onların dissosiasiya olunmuş ionları ilə molekullarının müxtəlif rəngdə olması söylənirdi. Məs: lakmus üçün

Hind. $\rightleftharpoons H^+ + \text{İnd.}$ yazmaq olar.

qırmızı göy rəngli
rəngli

Əgər lakmus olan məhlulə 1-2 damla NaOH əlavə etsək onda reaksiya sağa doğru gedər, göy rəng alınar və əksinə HCl əlavə etsək sola döner, qırmızı rəng alınar. Neytral reaksiyada Hind və İnd ekvivalent miqdarda olacaq, məhlulun rəngi bənövşəyi olar.

Məlumdur ki üzvi birləşmənin rəngli olmasına səbəb onlarda xromofor qrupların olması ilə izah olunur. Xromofor qrup kimi

$C=O$; $O=N-$; $-N$

$-N-$ benzoy qrupu göstərmək olar ki, onlar uyğun olaraq

$HO-N$ $-N-NH$

nitroqrup, hidroqrup xinoid formaya keçirlər.

Xromofor qrupdan başqa digər qruplar da var ki, rəngin intensivliyinin artmasına səbəb olur, onlara auxoxrom qruplar deyilir.

$-NH_2$ $-O-CN_2$; C_2H_3 və s. auxoxrom qruplardır.

İndikatorun təsir mexanizminin daha dərinədən öyrənilməsi göstərdi ki, ion nəzəriyyəsi ilə tam izah olunmur. Müəyyən olundu ki, xromofor və auxoxrom qrupları olmadan da dissosiasiya ilə yanaşı struktur quruluşdan da asılı rəngdəyişmə baş verir.

Bu fikir yeni xromofor nəzəriyyəsini yaratdı. Bu nəzəriyyəyə görə P^H -dan asılı olaraq molekul daxilində qruplaşma gedir. Bu qruplaşma dönəndir və tautomer izomeriya adlanır.

Məs: fenolftalein rəngdəyişməsi zamanı benzol və xinoid quruluşu arasında tarazılıq yaranır və fenolftaleinin rəngsiz forması qırmızı formaya çevrilir.

Demək olar ki, indikator məhlulunda iki növ tarazılıq vəziyyəti yaranır.

Molekulun dissosiasiyası və tautomer formanın tarazılığı. Tautomer forma tarazılığı tədricən yaranır, dissosiasiya tarazılığı isə ani olaraq yaranır. Bu bir daha onu göstərir ki, ion nəzəriyyəsi ilə indikatorun rəngdəyişməsi tam izah olunmur. Müasir ion xromofor nəzəriyyəsi bu məsələni daha düzgün izah edir.

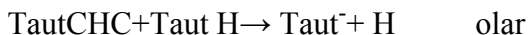
Müasir nəzəriyyə: Indikatorların rənginin dəyişməsini sadə ion nəzəriyyəsi ilə izah etmək olmaz. Digər tərəfdən xromor nəzəriyyəsi də hidrogen ionlarının miqdarı ilə rəngin dəyişməsi arasındakı əlaqəni yalnız indikator quruluşunun dəyişməsi ilə izah edir ki, buda düzgün deyildir. Bunları nəzərə alaraq hal hazırda ion nəzəriyyəsi ilə xromor nəzəriyyəsini birləşdirirlər. Bunu nitrofenol misalında aydınlaşdıraraq. Nitrofenolun normal, asi birləşmə və asi birləşmə ionları arasında ki, müvazinəti sxematik şəkildə belə yazmaq olar:



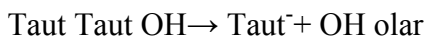
Lakton və xinon formalarının müvazinətini isə belə göstərsək:



Lakton və xinon şəkilləri nitrofenolun tautomer şəkilləridir. Onda



Turş indikatorlar rənginin dəyişməsini bu müvazinət sxemi vasitəsilə başa düşmək olar. Indikatora turşu töküldükdə reaksiya sola, əsas əlavə etdikdə isə reaksiya sağa gedəcək. Əsas indikatorlar üçündə eyni ilə aşağıdakı sxemi yazmaq olar:



Bu tənliklərə kütlələrin təsiri qanununu tətbiq etsək onda $[\text{Taut}_n\text{H}/\text{Taut}_i] = K$ və $[\text{Tautu}^-][\text{H}^+][\text{TautuH}]/K_1$

Tautah-ın qiymətini tənlikdən təyin edib ikinci tənlikdə yerinə qoyduqda $[Taut^-] [H^+]/[Taut_1] = K \cdot K_1 - K_{indk}$

Eyni ilə $[Taut^+][OH^-]/[Taut_1] K_{indk}$ yazmaq olar.

Bundan başqa indikatorun ion koordinasiya, xinoftenolyat və s. nəzəriyyələri var.

İndikator göstəricisi.

İon xromofor nəzəriyyəsinə biz ionlaşma və tautomerlər reaksiyalarında yaranan tarazlığı yazmaq



Hİnd. (1) qatılığını C_{Tf}

İnd - əsas formanın qatılığına isə $C_{\alpha.f}$ ilə işarə etsək
taut alarıq.

$$HInd_{II} = K_{taut} (HInd_I)$$

$$HInd_{II} = K_{taut} C_{Tf} \text{ alarıq}$$

$$K_{diss} = \frac{[H][Ind]}{[HInd]}$$

$$K_{diss} = K_{dis} \cdot K_{taut} = K$$

$$K_{diss} = K = \frac{[H] \cdot C_{\alpha.f}}{C_{Tf}}$$

$$P^H = P^k \cdot L_q \frac{C_{Tf}}{C_{\alpha.f}}$$

Dissosiasiya sabiti tənliyində qiymətlərini yerinə yazaraq P^k -nı asanlıqla hesablaya bilərik.

$P^k = \lg K$ indikator göstəricisidir. Çıxarılan formul isə indikator nəzəriyyəsinin əsas formuludur.

İndikatorun rənginin dəyişməsinə başlanan nöqtə indikatorun rəngdəyişmə intervalının ortasına yaxın yerdə olur. Bu nöqtəyə uyğun $P^k = -\lg P^k$ ilə işarə edirlər ki, bu da titrləmə göstəricisidir. Neytrallaşma üsulunda hər aparılan titrləmədə elə indikator işlədilir ki, reaksiyanın ekvivalent nöqtəsində məhlulun P^H -L onun rəngdəyişmə intervalına düşsün.

Deməli, neytrallaşdırma üsulunda məhlulda reaksiyanın gedişini hidrogen göstəricisinin dəyişməsi ilə müşahidə etmək olar.

NEYTRALLAŞMADA İŞLƏDİLƏN ƏN MÜHÜM İNDİKATORLAR

İndikakatorlar rəngdəyişmə intervalından asılı olaraq üç qrupa bölünür.

1. Rəngdəyişmə intervalı $P^H - 7$ -dən az olan, yəni rəngini turş reaksiya zonasında dəyişən indikatorlar. Bunlara əsasən qarşı həssas indikator deyilir. (məs: metiloranj, metilrot və s.)

2. Rəngdəyişmə intervalı $P^H - 7$ -yə yaxın olan, yəni rəngini tədricən neytral reaksiya zonasında dəyişən indikatorlar. Bunlara neytral və ya bərabər həssas indikator deyilir. (Məs: neytralrot).

3. Rəngdəyişmə intervalı $P^H - 7$ -dən çox olan, yəni rəngini əsasi reaksiya zonasında dəyişən indikatorlar. Bunlar turşuya qarşı çox həssas indikatorlardır. (məs. fenolftalein).

Bu indikatorların bəzi nümunələri haqqında qısa məlumat:
Metiloranj: $Na_2SO_4 - C_6H_4 - N = N C_6H_4 - (CH_3)_2$

Bu indikator göstərildiyi kimi əsasən qarşı həssas indikatorlardandır. Onun titrləmə üstü 4-ə bərabərdir. Titrləmə prosesində iştirak etmək üçün 0,1 %-li sulu məhlulunu hazırlayırlar, bunu məhlulda çox əlavə etdikdə narıncı rəng verir və bu rəng də çox tədricən dəyişdiyindən reaksiyanın sonu çətin görünür (kəskin aydın görünmür). Bunu nəzərə alaraq titrlənən məhlulda indikatoru az miqdarda əlavə etmək lazımdır. Bu zaman reaksiyanın sonunda məhlulun rəngi kəskin sürətdə sarıdan qırmızı gül rənginə çevriləcəkdir.

Metilrot - $(CH_3)_2 N - C_6H_4 - N - C_6H_4 - COON$. Hazırda ən yaxşı indikator hesab olunur, rəngi metiloranj kimidir. Lakin metiloranjdan daha kəskin dəyişir. Titrləmə üstü 5,5 və rəngini dəyişmə intervalı 4,4 – 6,3-ə qədərdir. 90 %-li spirtə 0,2 %-li məhlul hazırlayırlar. Hər 10 ml titrlənən məhlulda bir damcı tökmək lazımdır.

4. Fenolftalein $C_6H_4 - CO_2 * C (C_6H_4ON)_2$ – Bunun 0,1 q-nı 100 ml 70%-li spirtdə həll edirlər. Hər 10 ml titrlənən məhlulda bir damcı fenolftalein məhlulu tökülür. İndikatorrəngdəyişmə intervalı 8-lə-10) arasındadır. Titrləmə üstü isə məhlulun qatılığından asılı olaraq 8 və ya 9 olur. 100 ml-də 6,7 ml 1%-li fe nolftalein məhlulu olduqda $P^H = 8$ olur. Bu indikator bir rənglidir.

5. Neytralrot

Rəngdəyişmə indikatorları 6,8 – 8. 70 %-li spirtdə 0,1 %-li məhlulu hazırlanır. Hər 10 ml titrlənən məhlulda 1 damcı əlavə edilir. $P^H = 7$ olur.

İşıqsüzən indikatorlar - Bəzən indikator məhlulunu bir boya ilə qarışdırırlar. Boyanın rəngi indikatorun öz rəngindən aydın seçilməlidir. Belə boya ilə qarışıq olan indikatora işıqsüzən indikator deyilir. Boya indikatorun həssaslığına təsir etmir. Lakin belə boyanı işlətdikdə indikatorun rənginin dəyişməsi aydın görünür. Belə işıqsüzən indikator süni işıqla işləmək üçün əhəmiyyətlidir. Burada boya işıq süzəgici rolunu ifa edir. Misal olaraq metilrot ilə metilenblau qarışığını göstərmək olar. Alınan qarışığın bir damcısı əsasla göy, turşu ilə qırmızı rəng verir.

Qarışıq indikator – Bir başqa halda qarışıq indikatorlardan istifadə edilir. Intervalı bir-birinə yaxın olan iki indikator qarışdırılır. Qarışığın rəngi çox kəkin dəyişmək xassəsinə malik olur. Belə indikatorlar xüsusi resept üzrə hazırlanır.

Universal indikatorlar - Müxtəlif indikatorları qarışdırmaqla belə bir qarışıq indikator almaq olur ki, onun vasitəsilə P^H –ın bütün qiymətlərini (1-14) təxmini sürətdə təyin etmək mümkün olsun. Belə indikatorlara universal indikator deyilir. Bu indikatorlar kalorometrik üsulla P^H təyin etdikdə işlənir.

NEYTRALLAŞMA ÜSULU

Bu metodda indikator istifadə olunduğu hər üç halda işçi məhlul ya əsas, ya da turşu olmalıdır. Əsas kimi ən çox KOH, $Ba(OH)_2$ və NaOH işlənir.

Turşu kimi isə əsasən HCl işlənir. HNO_3 –də HNO_2 qarışığı olduğu üçün indikatorlara təsir edərək onları parçalayır. H_2SO_4 –in isə HCl-a nisbətən dissosiasiya dərəcəsi azdır. Odur ki, reaksiyanın sonu aydın görünmədiyi üçün az işlənilir.

Hər bir indikatorun özünə məxsus intervalı olduğunu gördük. Digər tərəfdən yuxarıda göstərilən titrləmə ayrılərindən görünür ki, çox zaman ekvivalent nöqtəsi ilə neytrallaşma nöqtəsi bir-birin tutmur. Məlum olduğu kimi asidimetriya və alkalimetriya üsullarından titrləməni neytrallıq nöqtəsi qədər deyil, ekvivalent nöqtəsinə qədər aparmaq lazımdır. Həmin ekvivalent nöqtəsi titrlənən turşunun və ya əsasın qüvvəsindən asılı olaraq zəif turş, neytral və zəif əsasi reaksiya zonalarında ola bilər.

Qüvvətli turşuları qüvvətli əsaslarla titrlədikdə ekvivalent nöqtəsi neytrallıq nöqtəsini tutur. Deməli titrlənən turşunun və əsasın qüvvəsindən asılı olaraq titrləməni müxtəlif turşuluqda qurtarmaq lazım gəlir. Belə olduqda müxtəlif turşuluq zonasında rəngini dəyişdirən indikatorlardan istifadə etməklə reaksiyanın sonunu bilmək olar. Deməli turşu və əsasın qüvvəsindən asılı olaraq rəngini dəyişən indikatorlar işlətmək lazımdır.

İndi titrləmə ayrılərindən bəzi hallara baxaq.

1. Qüvvətli turşu ilə qüvvətli əsası titrlədikdə titrləmə ayrısı ekvivalent nöqtəsində böyük bir sıçrayış edir. P^{H} -nın qiyməti 4-dən 10-a qədər sıçrayır. Deməli rəngini bu intervalda dəyişən indikatorlardan istifadə etməklə reaksiyanın sonunu bilmək olar. Buna isə metiloranj və timol ftaleinə ədəd olan hər hansı bir indikatoru işlədə bilərik. Əksinə olduqda isə P^{H} 10-dan 4-ə qədər sıçrayır ki, bu zaman eyni indikatorlardan istifadə olunur.

Ən çox işlədilən indikatorlar və titrləmə üstü

İndikatorun adı	P^{T}	Rəngləri
1 Metiloranj	4	Aydın surətdə sarıdan qırmızıya çevrilən rəng
2 Metilrot	5,5	Aydın surətdə sarıdan qırmızıya çevrilən rəng
3 Neytralrot	7	Narıncıya çalan açıq qırmızı gül rəngi
4 Fenolftalein	8-9	Rəngsizdən qırmızıya çevrilən rəng

5 Timolftalein 9,5 Açıq göy rəngli

2- ci halda zəif turşunu qüvvətli əsasla titrlədikdə $P^H = 7,6$ -dan 9,5- qədər sıçrayır. Deməli bu zaman tətbiq olunan indikator titr üstü P^H 7,6 ilə 9,5 intervalında alınır.

Fenolftalein 8-9 interval titr üstünə malik olduğu üçün bu hal əsasən əlverişlidir. Deməli zəif turşuları qüvvətli turşularla titrlədikdə rəngini zəif əsasi reaksiya zonasında dəyişən indikator işlədilməlidir. Məs. fenolftalein. Qüvvətli əsası da zəif turşu ilə titrlədikdə P^H -ın qiyməti 9,5 – 7,6-ya sıçraya bilər. Odur ki, yenə rəngini zəif əsasi reaksiya zonasında dəyişən, yəni fenolftalein işləyir.

3.Zəif əsasları qüvvətli turşu ilə titrlədikdə ekvivalent nöqtə P^H –ın qiyməti turş reaksiya zonasında 6,4-dən 4-ə qədər olduqda sıçrama əmələ gətirir. Bu hala da metilrot və metilftalein uyğun gəlir. Bunun əksi, qüvvətli turşunu zəif əsasla titrlədikdə eyni indikatorla istifadə edilir.

4. Zəif turşunu zəif əsas ilə titrlədikdə P^H -ın qiyməti çox kiçik sıçrama əmələ gətirir, Hətta deməklə olar ki, sıçrama əvəzinə əyri ekvivalent nöqtədə bir qədər bükülür. Ümumiyyətlə bu halda P^H az dəyişdiyi üçün reaksiyanın sonu aydın görünür. Ekvivalent nöqtə P^H –7-yə yaxın olduqda olur. Indikatorla titr üstü 7-yə bərabər olmalıdır. Odur ki, standart məhlulla tutuşdurmaq üsulundan istifadə edilir. Bu üsulun təcrübi deyil, yalnız nəzəri əhəmiyyəti vardır.

Deməli əsas olan üç hal var.

1.	Zəif əsas, qüvvətli turşu	1. 4-10 arasında titr üstü olan hər hansı indikator işləyir. Indikator metilrot, metiloranj, neytralrot.
-----------	---------------------------	--

2.	Zəif turşu, qüvvətli əsas	Zəif əsasi reaksiya zonasında işlənən indikator, fenolftalein, timolftalein.
3.	Zəif əsas, qüvvətli turşu	Zəif turş reaksiya zonasında titr üstü dəyişən indikator metiloranj, metilrot işlənir.

Bu deyilənlərdən nəticə çıxara bilərik ki, oksidimetriya və alkalometriya üsulunda iki indikator kifayətdir (metiloranj, fenolftalein. Məs: HCl - un, Na₂CO₃ – ın təyində).

SUYUN CODLUĞUNUN TƏYİNİ

Suda həll olmuş halda olan Ca və Mg duzlarından asılı olan xassəyə suyun codluğu deyilir. Cod su sabunu köpükükləndirmir. Onu qaynatdıqda qabın dibində və divarlarında ərp əmələ gəlir. Suyu codluq verən Ca və Mg duzları əsas etibarilə CaSO₄, MgSO₄, CaCl₂, MgCl₂, Ca(HCO₃)₂, Mg(HCO₃)₂ duzlarından ibarət ola bilər.

Cod suyu qaynatdıqda Ca(HCO₃)₂ və Mg(HCO₃)₂ duzları aşağıdakı tənlik üzrə parçalanaraq az həll olan CaCO₃ və MgCO₃ çöküntüləri əmələ gətirir:

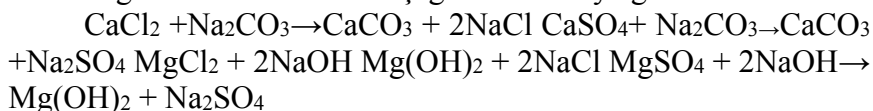


Bu karbonatları çökdürüb süzdükdə suyun codluğu bir qədər azalır. Buna görə də codluğun Ca(HCO₃)₂ və Mg(HCO₃)₂ duzlarından, yəni bikarbonatlardan asılı olan hissəsinə müvəqqəti codluq deyilir. Ca və Mg-un başqa duzlarından məs. xloridlərdən, sulfatlardan asılı olan codluğa isə daimi codluq deyilir. Yuxarıda göstərilən Ca və Mg duzlarının hamısından asılı olan codluğa isə

ümumi codluq deyilir. Suyun ümumi codluğu müvəqqəti codluq ilə daimi codluğun cəminə bərabər olur. Göstərilən duzların suda az və ya çox olmasından asılı olaraq suyun codluğu az və ya çox dərəcədə ola bilər. Suyun codluğunu miqdarca codluq dərəcəsi ilə ölçmək olar. 100000 hissə suda bir hissə CaO olduqda, həmin suyun codluğu 1 codluq dərəcəsinə bərabər hesab edilir. Codluq işlədildikdə suyun əlverişli olmasına mane olduğu üçün belə suyu yumşaltmaq, yəni codluq verən maddələrdən təmizləmək lazım gəlir. Bunun üçün bir çox üsullar vardır. Onların çoxu təmizlənəcək suya Na_2CO_3 və əsas əlavə etməkdən ibarətdir ki, bunun nəticəsində suda olan Ca ionların karbonat, Mg ionları isə əsasi karbonat şəklində çökürlər. Alınan çöküntünü süzdükdə su yumşalır, yəni codluğu azalır. Bu üsulla suyu yumşaltmaq üçün əlavə ediləcək reaktivlərin miqdarı həmin suyun codluq dərəcəsinə asılıdır. Odur ki, codluq dərəcəsi də hesablanmalıdır. Bunun da özünəməxsus üsulları vardır. Bunlardan biri suyu sabun məhlulu ilə köpük əmələ gələnə qədər titrləyib, sərf olunan sabun məhlulunun həcminə əsasən suyun codluğunu təyin etməkdən ibarətdir. Bu metod çox dəqiq nəticələr vermədiyinə görə onun haqqında məlumat verilməyəcək, 2-ci metod nisbətən dəqiq nəticə verdiyinə görə onun üzərində dayanılacaqdır.

İşin prinsipi.

Analiz edilən sudan müəyyən həcm götürüb, 2-3 damcı metiloranj əlavə etdikdən sonra 0,1 N HCl məhlulu ilə titrləyirlər. HCl bu halda Ca və Mg hidrokarbonatları ilə reaksiyaya girir. Suyun bu müvəqqəti codluğu sərf olan HCl-a görə hesablanır. Sonra həmin titrlənmiş suya müəyyən həcm 0,1 N NaOH ilə 0,1 N Na_2CO_3 qarışığı əlavə edib qaynadırlar. NaOH və Na_2CO_3 məhlulları bərabər həcmdə götürülür. Bu zaman aşağıdakı reaksiya gedir:



Bu reaksiylarada artıq qalan NaOH və Na_2CO_3 qarışığını HCl-la titrləyərək təyin edirlər. Artıq qalan qarışığı əlavə edilən qarışığın ümumi miqdarından çıxaraq göstərilən reaksiyalara sərf

olan qarışıqın miqdarını təyin edirlər. Sərf edilən qarışıqın miqdarına əsasən suyun ümumi codluğunu hesablayırlar, çünki $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ və $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ birinci dəfə titrlədikdə CaCl_2 və MgCl_2 şəklinə keçir. Bu qayda ilə təyin edilmiş ümumi codluqdan müvəqqəti codluğu çıxaraq daimi codluğu tapırlar.

İşin gedişi: Büret 0,1 N HCl- la doldurulur. Pipetlə 10 ml analiz edilən su götürüb Erlenmeer kolbasına tökür, üzərinə 10 damla metiloranj əlavə edir, HCl-la titrləyirik.

Məhlul narıncı rəngə boyananda titrləməni kəsib bütetin göstərişini qeyd edirik –a ml. Pipet vasitəsilə həmin məhlulda 25 ml normallığı məlum NaOH və Na_2CO_3 qarışığı əlavə edib üç dəqiqə qaynadırlar. Məhlulu 200 ml-lik ölçü kolbasına keçirib soyutduqdan sonra cizgiyə qədər destillə suyu ilə doldururlar. Məhlulu quru qıfıdan və quru süzgəcdən quru Erlenmeer kolbasına süzüb, süzüntünün əvvəlki 10 ml-i ilə kolbanı yaxalayıb atır, sonra bütün məhlulu süzlür. Alınan süzüntüdən 100 ml götürüb 5 damla metiloranj əlavə edərək məhlulun rəngi bir az qizarana kimi HCl-la titrləyirlər, bütetin göstərişini qeyd edirlər (b) ml. NaOH və Na_2CO_3 qarışığının qatılığını təyin etmək üçün həmin məhluldan 25 ml götürüb Erlenmeer kolbasına tökür, üzərinə 2-3 damla metiloranj əlavə edərək məhlulun rəngi bir az qizaranadək titrləyib bütetin göstərişini qeyd edirlər- c ml. Alınan nəticələrə əsasən suyun codluğunu aşağıdakı kimi hesablayırlar.

Suyun codluğunun hesablanması:

Yuxarıda göstəridiyi kimi 100 hissə suya 1 hissə CaO uyğun gəldikdə suyun codluğu 1o hesab olunur. Aydınır ki, analiz üçün götürdüyümüz 100 ml-də 1mq CaO olduqda həmin suyun codluğu 1o olur. Həmçinin məlumdur ki, hər bir qram- ekvivalent HCl və ya Na_2CO_3 ilə NaOH qarışığı 1 qr. ekv. CaO, yəni CaO-ə uyğun gəlir. Buradan məlum olur ki, 1000 ml HCl (1N) məhlulu 28 q CaO-ə uyğun gəlir. Bu zaman 1 ml 0,1N məhlul 2,8 mq CaO-ə uyğun gəlir. Deməli analiz zamanı 100 ml suyun titrlənməsinə 1 ml 0,1 N HCl sərf olarsa həmin həcm suda 2,8 ml CaO olduğu aydınlaşır. Bu isə həmin suyun codluğunun 2,8° olduğunu göstərir. Deməli:

1 ml 0,1 N HCl 2,8° göstərsə

a * K_{HCl} X göstərər.

$$X = a * K_{HCl} * 2,8^0$$

İşin prinsipində göstəriləndiyi kimi a ml HCl Ca və Mg hidrokarbonatları ilə reaksiyaya girir, yəni suyun müvəqqəti codluğuna uyğun gəlir. Ona görə də suyun müvəqqəti codluğu a * $K_{HCl} * 2,8^0$ –yə bərabər olur.

Ümumi codluğu təyin etdikdə 25 ml Na_2CO_3 ilə NaOH qarışığı əlavə edilmişdir. Bunun ancaq bir qədər reaksiyaya daxil olmuşdur ki, bunun artığını təyin etmək üçün 2 b ml HCl sərf olundu. (həcmi 200 ml olan məhlul 2 b işlənər, çünki 100 ml b işlənmişdir) Əvvəldə əlavə edilən 25 ml qarışıq c ml duz turşusu məhluluna uyğun gəlirdiyi təyin edilmişdir. Ona görə Ca və Mg duzlarının hamısına, yəni ümumi codluğa sərf olan qarışıq (C - 2b) ml HCl-a uyğun gəlir. Ona görə suyun ümumi codluğu belə hesablanır:

1 ml 1,1 N HCl $2,8^0$ uyğun gəldikdə

(C - 2b) * K_{HCl} ----- X1 uyğun gəlir.

$$X_1 = (C - 2b) K_{HCl} * 2,8^0 \text{ və ya}$$

Ümumi codluq = (C - 2b) $K_{HCl} * 2,8^0$ olar. Bu zaman

Daimi codluq = (C - 2b) $K_{HCl} * 2,8^0$ a * $K_{HCl} * 2,8^0$ = (C - 2b - a) * $K_{HCl} * 2,8^0$ codluq dərəcəsinə bərabər olar.

Hesablamada Mg duzlarını ekvivalent miqdar Ca duzları kimi nəzərə almaq lazımdır.

OKSİDİMETRİYA

Həcmi analizin oksidimetriya metodu oksidləşmə - reduksiya reaksiyasına əsaslanır. Bu üsulda qatılığı məlum oksidləşdirici maddə məhlulu vasitəsilə reduksiyaediciləri və reduksiyaedicilərin məlum qatılığı məhlulu vasitəsilə oksidləşdiricilərin miqdarını təyin edirlər.

Ən çox aşağıdakı üsullardan istifadə olunur.

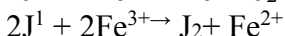
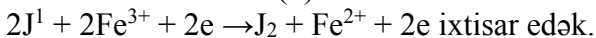
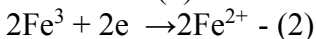
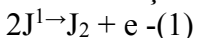
1. Permanınatometriya
2. Yodometriya
3. Xramotometriya
4. Serimetriya

5. Bramotometriya
6. Titanometriya
7. Arsenato – yodometriya
8. Yodatometriya
9. Peryodato – yodometriya və s.

Bu üsullarla analiz apararkən adından göründüyü kimi KMnO_4 , J_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, NaNO_2 , H_2O_2 və s. reduksiyaedici olaraq $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, FeSO_4 , VSO_4 , Na_2HASO_3 və s. götürülür.

Oksidimetriyanın həcmi analizin əsas prinsiplərini ödədiyini müəyyən edən əsas amillərdən biri oksidləşmə potensialıdır. Bizə məlumdur ki, oksidləşmə elektronvermə, reduksiya isə elektronalma prosesinə deyilir. Müxtəlif element atomlarının elektron alıb-vermə qabiliyyəti müxtəlif olduğu üçün oksidləşdirici – reduksiyaedici maddələrin aktivliyi də müxtəlif olmalıdır. Deməli oksidləşmə- reduksiya qabiliyyətinin dərəcəsi maddənin təbiətindən asılıdır. Bu qabiliyyət həmçinin qatılıqdan, mühitin turş və əsasi olmasından, katalizatorlardan, temperaturdan da asılı olaraq dəyişir.

Bir oksidləşmə reduksiya prosesinə baxaq:



Deməli birinci prosesdə ayrılan elektronlar ikinci prosesdə üç valentli dəmir ilə birləşir. Onda aydındır ki, bu maddələri ayrıca qablarda yerləşdirib onları əlaqələndirsək elektron mübadiləsi nəticəsində elektrik cərəyanını əmələ gəlir, yəni qablar birlikdə qalvanik element təşkil edir. Deməli J^1 və J_2 yaxud Fe^{3+} ilə Fe^{2+} bir yarım elementi, bir cütü (elektrodu) təşkil edir. Həmin cüt $\text{J}_2/2\text{J}^1$, yaxud $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ şəklində göstərilir. Yarımementlər arasında potensial fərqi ölçməklə iştirak edən maddələrin oksidləşdirmə və reduksiyaedici güclərini – potensialını) təyin etmək olar. Lakin

müxtəlif yarıməlementlərin nisbi potensiallarını təyin etmək üçün bir standart cütü əsas götürmək lazımdır. Belə standart cüt olaraq $2\text{H}^+/\text{H}_2$ – nin gücü, yeni normal hidrogen elektrodu işlədilir. Hidrogen elektrodu ucu platin tozu hopdurulmuş platin teldən ibarətdir. Platin tel 1 N sulfat turşusu məhluluna salınır və həmin məhluldan hidrogen cərəyanı buraxılır. Platin tozu hidrogeni adsorbsiya edir, platin teli hidrogen elektrodu kimi təsir göstərir və onun potensialı şərti olaraq sıfır bərabər qəbul edilir. Sonra hər hansı yarıməlementin normal hidrogen elektrodu ilə əlaqələndirərək potensiometr vasitəsilə potensial fərqlərini ölçürlər. Normal hidrogen elektrodunun potensialı sıfır olduğundan alınan qiymət yarım elementin oksidləşmə reduksiya potensialını göstərir. Nernst oksidləşmə reduksiya potensialının temperatur və qatılıqdan asılılığını belə göstərmişdir:

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{[oks]}{[red]} + c$$

E – verilən cütün oksidləşmə reduksiya potensialı

[oks]- maddənin oksidləşmiş formasının qatılığı

[red]- maddənin reduksiya olunmuş formasının qatılığı R - qaz sabiti (8,313 coul)

T - absolit, mütləq temperatur

F - Faradey ədədi (96500 kulon)

n - alınan, yaxud verilən elektronların sayı

C - sabit kəmiyyətdir.

[oks]=[red] formaları qatılığı bərabər olsa

$$E = \frac{RT}{nF} \ln 1 + C$$

yəni $E = C$ olar.

Normal potensial E_0 ilə işarə olunur. $E_0 = C$

Onda 18°C temperatur üçün F və R –in qiymətlərini yerinə yazdıqda

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[oks]}{[red]}$$

Göstərilədiyi kimi müxtəlif yarım elementləri ayrıca olaraq normal hidrogen elektrodu ilə əlaqələndirdikdə onlar ya elektron alacaq, yaxud da verəcəkdir.

Normal hidrogen elektroduna elektron verən yarım elementin potensialı müsbət işarəli qəbul edilmişdir. Deməli normal potensialın işarəsi münasib yarım elementin oksidləşdirici, yaxud reduksiyaediciliyini göstərdiyindən yalnız oksidləşmə potensialı terminində ifadə olunur. Müsbət işarəli normal oksidləşdirici potensialın qiyməti artıq olduqda yarım elementin artıq güclü oksidləşdirici olduğu və mənfi işarəli normal oksidləşmə potensialının qiyməti artıq olduqda yarım elementin artıq güclü reduksiyaedici reduksiyaedici reduksiyaedici olması məlum olur.

Deyilənlərə əsasən oksidləşmə - reduksiya reaksiyalarının istiqamətini müəyyən etmək olar.

$(\text{Fe}^{3+}) = 1 \text{ q} - \text{ion/l}$ və $(\text{Fe}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ q ion/l}$ olduqda

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,058 * \lg \frac{1}{1 \cdot 10} = 0,944 \text{ B}$$

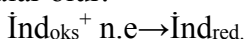
Bu cütlərin oksidləşmə potensiallarına fikir versək görərik ki, reaksiya $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{J}^-$ alınması istiqamətində gedər, lakin reaksiya sağa doğru gedir. Buna səbəb odur ki, alınan CuJ – in həll olması çox az olduğu üçün $\text{Cu} (1)$ –in qatılığı azalır və bu oksidləşmə potensialının $0,86$ – ya bərabər olmasına səbəb olur. $0,86 > 0,54$ – V-dan böyük olduğu üçün reaksiya sağa doğru gedir.

OKSIDLƏŞMƏ – REDUKSIYA METODUNDA İŞLƏNƏN İNDİKATORLAR

Rəngli maddənin titrli məhlulu titrləmə zamanı rəngsizləşirsə, həmin rektivin özü indikatorun rolunda istifadə oluna bilər. Reaksiya qurtardıqdan sonra bir damla artıq reaktiv əlavə etdikdə məhlulda reaktivin rəngi görünür və bununla da reaksiyanın qurtardığı qeyd olunur. Məs: KMnO_4 məhlulu ilə işlədikdə xüsusi indikator tətbiq edilməsinə ehtiyac yoxdur. Yalnız çox duru ($0,02 \text{ N}$) KMnO_4 ilə işlədikdə bəzən oksidləşdirici indikatorlardan istifadə olunur.

Çox vaxt spesifik indikatorlardan istifadə olunur. Məs: Nişasta yod məhlulu ilə adsorbsiya birləşməsi əmələ gətirərək tünd göy rəng verir. Bu indikator çox həssasdır. Lakin yodun üzvi həlledicilərindən benzol, nişastadan da artıq həssas indikator kimi işlədilə bilər. Bundan başqa xloroform, karbon 4- xlorid və s. yodometriyada indikator kimi istifadə edilir. Bu həlledicilər yodun miqdarından asılı olaraq açıq kül rəngindən tünd qırmızı rəngə kimi boyanır.

Üç valentli dəmirin tünd qırmızı rəngli birləşmə əmələ gətirməsindən istifadə edərək bəzən kalium – rodanid və indikator kimi işlənir. Titrəmə zamanı həmçinin xarici indikatorendən də istifadə olunur. Bunun üçün titrlənən məhluldan bir damcı götürüb knarda yoxlayır, reaksiyanın sona çatıb – çatmadığını müəyyən edirlər. Məs: Xromatometriyada ikivalentli dəmiri titrlədikdə $K_3/Fe(CN)_6$ -dan bu məqsədlə istifadə olunur. Güclü oksidləşdirici reaktivlərlə işlədikdə oksidləşdirici və reduksiyaedici indikatorlardan istifadə olunur. Belə indikatorların tərkibində iki müxtəlif rəngdə və tarazlıqda olan oksidləşmiş və reduksiya olunmuş formalar olur.



Oksidləşdirici və reduksiyaedici indikatorların potensialı da Hernst formulu ilə təyin edilir.

$$E = E_{\text{ind}} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ind.oks}]}{[\text{Ind.red}]}$$

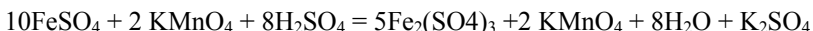
İndikatorları seçərkən indikatorların oksidləşdirmə potensialı titrlənən məhlulun ekvivalent nöqtəsi üçün hesablanmış potensiala uyğun olmalıdır.

Oksidləşdirici – reduksiyaedici indikatorlardan sizə məlum rəngsiz difenilamini göstərmək olar. Difenilamin oksidləşmiş forması xarakterik göy rəngli olur ki, bu rəngdəyişmə 0,76 v potensiala uyğun olur.

Bundan başqa fenilotranil, fenosafranin, metilen göyü, difenilaminsulfon turşusu, ferroin və s. kimi redoksi- indikatorlar məlumdur.

PERMANQANATOMETRİYA

Bu üsulun əsasını KMnO_4 məhlulu təyin ediləcək maddəni oksidləşdirmək reaksiyası təşkil edir. KMnO_4 -ün oksidləşdirici potensialı +1,5 v olub, qüvvətli oksidləşdiricidir. KMnO_4 turş, qələvi və neytral mühidə reduksiya olunmaq qabiliyyətinə malikdir.



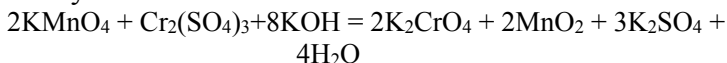
Manqan öz valentini 5 e almaqla ikiyə dəyişir. Bu zaman onun q-ekvivalenti olur.

$$E = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ q}$$

KMnO_4 məhlulu ilə turş mühidə titrləmə apararkən bəzən MnO_2 –dən ibarət qəhvəyi rəngli çöküntü alınır. Buna səbəb reaksiyanın getməsi üçün zəruri olan hidrogen ionlarının kifayət etməməsidir.



Əsasi və neytral mühidə Mn^{7+} , MnO_2 yaxud $\text{MnO}(\text{OH})_2$ – ya qədər reduksiya olunur.



Nəticədə alınan MnO_2 yaxud $\text{MnO}(\text{OH})_2$ məhlulun rəngini pərdələyir, ekvivalent nöqtəni görmək olmur.

Bundan başqa turş və qələvi mühidə KMnO_4 ilə aparılan titrləmə proseslərini müqayisə etdikdə aydın olur ki, $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ cütünün normal oksidləşdirici potensiala $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$ cütünün normal oksidləşdirici potensialından + 0,54 v artıqdır. Deməli KMnO_4 - in turş mühidə fəallığı qələvi mühidəki fəallığına nisbətən artıqdır. Deyilənlərlə əlaqədar olaraq oksidimetriyada KMnO_4 ilə titrləmə əsasən turş mühidə aparılır. Praktiki olaraq müəyyən edilmişdir ki. Titrləmədən əvvəl məhlulun turşuluğu 1 N olmalıdır. Permenqanatometriyada turş mühit yaratmaq məqsədilə adətən sulfat turşusundan istifadə edirlər. HCl turşusu titrləmə zamanı Cl^- ionunun permanqanat, yaxud müxtəlif aralıq oksidlərlə

oksidləşməsi görüşündən əlverişli deyil. HNO_3 isə qəti tətbiq olunmur, çünki bir sıra əlavə proseslər də gedə bilər.

Oksidiometriya metodu kimi permanqanometriya ilk dəfə 1846-cı ildə ikivalentli dəmirin təyini üçün tətbiq edilmişdir. Hazırda permanqanat metodu geniş yayılmışdır. KMnO_4 məhlulu ilə iki cür titrləmə aparmaq mümkündür. Birinci halda təyin ediləcək reduksiyaedici məhlul bilavasitə KMnO_4 – ilə titrlənir. Digər halda isə təyin edilən maddə hər hansı üsulla aşağı valentə qədər reduksiya olunur, sonra KMnO_4 vasitəsilə titrləmə aparılır.

MƏHLULUN HAZIRLANIB, SAXLANMASI

Praktikada KMnO_4 məhlulu müxtəlif qatılıqda işlənir. Oksidiometriyada adətən 0,1 N məhlul işlədilir və indikatorun istifadəsi olunmur. Yalnız 0,01 N və daha az qatılıqlı məhlulla işləmək lazım gəldikdə redoksiindikatorlardan (difenilamin, fenilantranil və s.) istifadə olunur.

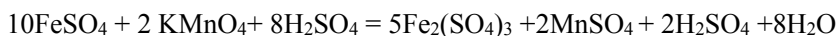
Məlumdur ki, KMnO_4 analitik təmiz və tərkibi dəyişməyən deyil. Odur ki, ondan birbaşa məlum qatılıqlı məhlul hazırlamaq olmaz. Onun tərkibində həmişə MnO_2 , Mn bəzi üzvi maddələr toz və s. olur ki, onlar da qatılığın asanlıqla dəyişilməsinə səbəb olur. Həmçinin süzgəc kağızı, günəş işığı KMnO_4 məhlulunu parçalayır. Odur ki, KMnO_4 – dan təxmini qatılıqlı məhlul hazırlanır 7-10 gün qaranlıq yerdə tutqun qabda saxlanılır, sonra şüşə, pambıq, azbest və ya şüşə süzgəclə süzülür və titri məlum qayda ilə işçi məhlul kimi ilkin maddə ilə təmin edilir. İlkin maddə olaraq $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ yaxud $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ analiz əlverişlidir. Titrləmə prosesi turş mühitdə isti halda aparıldıqda daha sürətlə gedir. Məhlul solğun gülü rəngə boyanincaya qədər titrləmə davam etdirilir.

$$2\text{KMnO}_4 + 5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$$
yaxud,

$$2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

Titrləməyə sərf olan həcmə və ilkin maddə məhlulunun qatılığına əsasən KMnO_4 - in qatılığı hesablanır.

Permanqanatometriya üsulu ilə ikivalentli dəmir birləşmələrinin təyini aşağıdakı reaksiya tənliyinə əsaslanır.



Titrləməyə sərf olan KMnO_4 -ın həcminə və qatılığına əsasən dəmirin miqdarı təyin edilir. Təcrübədə nisbətən az oksidləşən olduğu üçün Mor duzunun $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ istifadə olunur.

Üçvalentli dəmir duzlarını təyin etmək lazım gəldikdə isə o, əvvəlcə ikivalentə qədər reduksiya edilir, sonra məlum titrli KMnO_4 – la titrlənir və qatılığı təyin edilir.

PERMANQANAT METODU İLƏ DƏMİRİN TƏYİNİ

I.İşin prinsipi. Tədqiq olunacaq maddədən lazımı qədər nümunə çəkisi götürüb, sulfat turşusu ilə turşulaşmış müəyyən həcm suda həll edirlər. Alınan məhluldan pipet vasitəsilə müəyyən həcm götürüb, Erlenmeer kolbasına tökür və bir qədər sulfat turşusu əlavə edib, permanqanat məhlulu ilə titrləyirlər. Dəmirin miqdarını sərf olunan permanqanatın həcminə əsasən hesablayırlar.

Ümumiyyətlə, ikivalentli dəmir havanın oksigeni ilə asan oksidləşdiyi üçün onun birləşmələrinin tərkibi sabit olmur. Lakin ammonium dəmir iki sulfat, turş məhlulda nisbətən sabit qaldığından laboratoriya işləri üçün çox əlverişlidir. Həmin duz kimya ədəbiyyatında “Mor duzu” adı ilə tanınmışdır.

1.Nümunə çəkisi götürmək. İşçi məhlulu kimi 0,1 normal permanqanat məhlulundan istifadə edəcəyimiz üçün, Mor duzundan nümunə çəkisi götürüldükdə təxminən 0,1 normal məhlul hazırlamağı nəzərə alırıq. Digər tərəfdən titrləməni maksimum 8-10 dəfə təkrar etməli olsaq, nümunə çəkisini 250 ml-ə qədər həll etmək lazım gəldiyini də nəzərə almalıyıq.

Nümunə çəkisinin hesablanması. 250 ml 0,1 normal məhlul hazırlamaq üçün götürüləcək nümunə çəkisi:

$$P_{n\ 250} = \frac{M_{0,1 \cdot 250}}{Q \cdot 1000}$$

və ya həmin təniiyi Mor duzuna tətbiq etdikdə:

$$P_{n\ 250} = \frac{FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O \cdot 0,1 \cdot 250}{Q_{m.l} \cdot 1000} \quad \text{olar.}$$

Burada əvvəlcə Q-ni təyin etmək lazım gəlir. İşin prinsipində göstərilən reaksiyada yalnız $FeSO_4$ iştirak etməsinə baxmayaraq hesablayan zaman, Mor duzunun bütün formulunu nəzərə almaq lazımdır.

Nümunə çəkisi götürülməsinin yolu. Texniki tərəzidə, bir çəki stəkanında 10 q Mor duzu çəkir və dəqiqlik üçün sonra analitik tərəzidə çəkirlər. Çəkini qeyd edib, maddəni 250 ml-lik kolbanın ağzından qıfın içinə boşaldır, çəki stəkanını yenə də analitik tərəzidə çəkirlər. İki çəkinin arasındakı fərq, nümunə çəkisini göstərir.

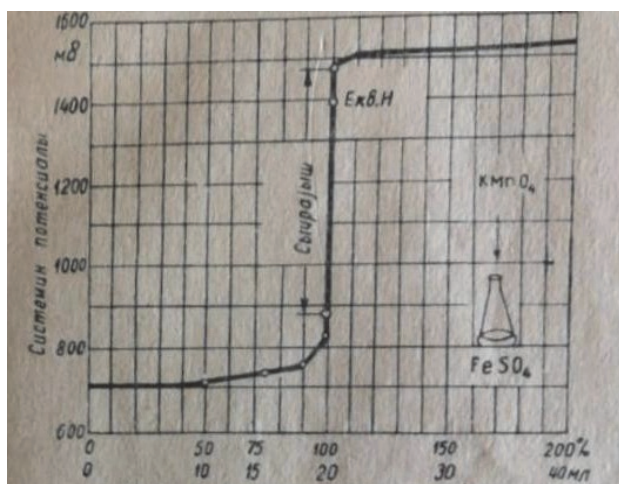
2. Həllətmə. Kolbanın ağzındakı qıfa tökülmüş duzun üzərinə 1-2 ml sulfat turşusu əlavə etdikdən sonra yuyucu cihaz vasitəsilə kolbanın içini yuyurlar, sonra qıfı kənara qoyub, kolbanın yarısındanək su tökür və ona hərəkət verərək qarışdırmaqla duzu tamamilə həll edirlər. Sonra kolbanı ümumi qayda üzrə cizgiyə qədər distillə edilmiş su ilə doldururlar.

Cizgidən yuxarıda qalan damlları eşilmiş süzgəc kağız ilə qurutduqdan sonra kolbanın ağzını bağlayıb, onu bir neçə dəfə ağzı aşağı çevirib, hərəkət verməklə məhlulu qarışdırırlar.

Bu qayda ilə alınmış məhlulu mümkün qədər tez titrləmək lazımdır. Məhlulu çox saxladıqda dəmir oksidləşə bilər; Oksidləşmənin qarşısını mümkün qədər almaq üçün məhlula sulfat turşusu əlavə edirlər. Sulfat turşusu burada hidrolizin qarşısını da aldığından dəmirin havada oksidləşmə imkanını azaldır.

Buradan görünür ki, sulfat turşusu əlavə etdikdə, birinci reaksiya kütlələr təsiri qanunu üzrə mümkün qədər sağdan sola tərəf gedəcəkdir.. Bunun nəticəsində $Fe(OH)_2$ – nin miqdarı azalacaq və beləliklə, dəmirin havada oksidləşməsi imkanı da azalmış olacaqdır.

20 ml FeSO ₄ məhluluna titrəzən, oksidləşdiricilərin		FeSO ₄ tərkibində		E _{ox}
KMnO ₄ əlavə tərkibində		ml KMnO ₄	ml FeSO ₄	
ml KMnO ₄	% KMnO ₄	ml KMnO ₄	ml FeSO ₄	
0	0	20	100	
10	50	10	50	+6.50
15	75	5	25	+6.50
18	90	2	10	+6.50
19.50	99	0.20	1	+6.50
19.98	99.9	0.02	0.1	+6.50
20.00	100	0	0	+1.40
20.02	100	—	—	+1.40
40.0	200	—	—	+1.12



YODOMETRİYA

1826-cı ildə yodun alınmasından bir qədər sonra J. Quton de la Biyardyer müəyyən etdi ki, yodu və onun duzlarını həcmi

analizdə istifadə etmək olar. O, yodu natrium-bikarbonatla, kartof nişastasası və natriumxlorid ilə qaynatdı, 1 litrə qədər durulaşdırdı və alınmış məhlulla xlorlu əhəngi titrlədi. Bu zaman əvvəlcə xlor turşusu ilə natrium-yodata qədər oksidləşən natrium-yodid alınır. Ekvivalentlik nöqtəsinin alınması anında yod alınır və məhlul göy rəngə boyanır. Bu metod dövrü olaraq “tam yeni metod” kimi jurnallarda dərc olunurdu. Bəzi tədqiqatçılar təcrübə şəraitini dəyişərək onu daha dəqiq tətbiq eləməyə çalışmışlar, lakin bu cəhdlər heç vaxt tam uğurlu olmamışdır.

1840-cı ildə A. dü Pakye ilk dəfə olaraq yodun spirtli məhlulundan standart məhlul kimi istifadə etmişdir. O, bu məhlulla indikator kimi nişastadan istifadə etməklə suyun tərkibində olan hidrogen sulfidi titrləmişdir.

1845-ci ildə A. Dyülfo dəmiri təyin etmək üçün yodometrik üsul təsvir etmişdir.

Yodometriyanın inkişafında növbəti mühüm addım F. Bunzen tərəfindən atılmışdır. 1853-cü ildə o, oksidləşdiricilərin təyin edilməsi üçün ümumi yodometriya üsulundan istifadə etmişdi. O, üzərində təcrübə aparılan nümunəyə xlorid turşusu əlavə etmiş, bu zaman alınan xlor kalium-yodid məhlulu tərəfindən udulur yod isə standart sulfid turşusu məhlulunu titrləyir. Bunzen güman etmirdi ki, kalium-yodid nümunəsini birbaşa emal eləmək olar, lakin o, bunu bir-iki birləşmə üzərində eləsə də uğur əldə edə bilməmişdi. Alim kiçik bir məqalədə (cəmi 20 səhifə) yodun, bromun, xlorun, hipoxloridlərin, xloratların, xromatların, qurğuşunun, manqanın, nikel oksidinin və kobaltın, dördvalentli seriumun duzlarının, yodatların, vanadium duzlarının, ozonun, selenit turşusunun, kalium-permanqanatın, üçvalentli dəmirin, arsen turşusunun və onun duzlarının təyin edilməsi prosesini təsvir etmişdi. Müasir kimyaçı bu cür materialı beş və ya on məqalədə verərdi.

Həmin il, Q.Şvars yodun titrlənməsi üçün tiosulfatdan istifadə etməyi məsləhət görmüşdü. Bu metod bu cür təyinatlarda daha effektivdir və artıq 100 ildən artıqdır ki, istifadə edilir. Şvars yazırdı:

“Yodun analizi üçün istifadə olunan bu üsulun nə qədər səmərəli olduğunu ifadə etmək mənə çətinidir. Mən bu üsulu öz vicdanımla sadə və dəqiq üsul kimi məsləhət görə bilərəm”.

1846-cı ildə F. Marqeritt oksidləşmə-reduksiya titrləməsinin başqa bir mühüm üsulunu — permanqanatometriyanı dəmirin təyini üçün istifadə etmişdi. Bu üsul olduqca sadədir. Üsulun əsasını xameylon (KMnO_4) və ikivalentli dəmir arasındakı reaksiya təşkil edir.

Bu məqalədə ilk dəfə olaraq oksidləşmə-reduksiya prosesini kimyəvi tənliklə göstərməyə cəhd edilmişdir.

Marqeritt reduksiyanı sinklə aparmağı təklif edirdi. Çünki sulfid turşusu dəmirdən başqa mis və arseni də reduksiya edə bilir və standart məhluldan onlara da əlavə olaraq sərf olunur. Həmin məqalədə Marqerittin öz dediyinə görə istənilən metalın təyin edilməsi üçün yararlı olan filiz və ərintilərin analiz üsulunu təsvir etmişdir. Kalium-permanqanat məhlulu uzun müddət xameylon adlandırılmışdır. Hətta hal-hazırda da köhnə kimyaçıları hərdən bu addan istifadə edirlər.

Lakin Marqerittin müasirləri onun təklif etdiyi üsulu dərhal qiymətləndirməmişdilər. O dövrdə alimin ad-sanı elmi işlərindən daha önəmli idi. Kimyaçı nə qədər məşhur idisə onun təklif etdiyi metod da o qədər vacib hesab olunurdu. Y. Y. Bertseliusun “İllik məlumatlar” adlı jurnalında Marqerittin məqaləsinə cəmi 12 sətir ayrılsa da növbəti səhifədə o dövrün məşhur universitet professoru olan T. Peluzun yazısına isə 92 sətir ayrılmışdı. T. Peluz misin ammonyaklı mühitdə məhlulun ağarmasına qədər natrium-sulfidlə titrləməsi ilə analiz olunması üsulunu təklif etmişdi. Hal-hazırda bu metod tamam unudulmuşdur.

Bir il sonra A. Büssi arsen turşusunun təyin edilməsi üçün permanqanattan istifadə etmişdi. O, titrləməni çox zəif ($0,4 \text{ q/l}$) permanqanat məhlulu ilə xlorid turşusu mühitində aparmışdı. F. Ampel oksalat turşusunun analizi üçün standart kalium-permanqanat məhlulundan istifadə etmişdi.

1841-ci ildə T. Klark suyun codluğunu müəyyən etmək üçün metod işləyib hazırlamışdı. Su sabun məhlulu ilə o vaxta qədər

titrlənirdi ki, 5 dəqiqəlik silkələnmədən sonra dağılmayan davamlı köpük alınsın. Klark eyni zamanda daimi və müvəqqəti codluq arasındakı fərqi də izah etmişdir. O, suyun codluğunu codluq dərəcəsi ilə ifadə etmişdir. Suyun istifadəyə yararlılığını göstərən indiki codluluq dərəcəsi o zaman təklif olunmuşdur. Klark dərəcəsi 1 qallon su və 1 qran kalsium-karbonata ekvivalentdir (ingilis codluq dərəcəsi). A. P. Bulley fransız şkalasından istifadə etmişdir. Bu şkalada 1° bir litrdə 0,01 q kalsium-karbonata ekvivalentdir. Y. Fayts codluğu kalsium-oksidi əsasında ifadə etmişdir və məhz bu cür ifadə üsulu alman codluq dərəcəsinin əsasını təşkil etmişdir.

Ammonyakın təyin edilməsi üçün həcmi analiz üsulu təklif olundu. Arseni müəyyən qədər xlorid turşusu ilə doyuzdururdular və turşu qalığını isə əks titrləmə üsulu ilə təyin edirdilər. Bu həcmi üsullar öz başlanğıcını E. Peliqonun işlərindən götürmüşdür. Peliqo özü də ammonyakı sulfat turşusunda həll etmişdir. O, indikator kimi qələvi mühitində məhlulu bənövşəyi rəngə boyayan dəmir və aşılایıcı turşulardan istifadə etmişdir. Standart məhlul kimi şəkər şirəsində həll edilən əhəngdən istifadə etmişdi.

Alkaloidlərin titrlənməsinin ilk nümunəsi, nikotinin təyin edilməsi üçün C. Şlözing tərəfindən işlənilib hazırlanmış üsuldur. O, ammonyaklı efrilə tütünə təsir etməklə nikotini ondan çıxarmışdır. Sonra nikotini əks soyuducuya malik olan qaba yerləşdirərək qızdırmış və bu yol ilə ammonyakı qaynatmaqla məhluldan çıxarmışdır. Daha sonra isə onu turşu ilə titrləmişdi.

Y. Şabus və F. Penni eyni zamanda bir-birindən xəbərsiz şəkildə dəmirin təyin edilməsi üçün standart məhlul kimi kalium-xromatı təklif etmişdir. Lakin onlar ekvivalentlik nöqtəsini kalium-sianiddən istifadə etməklə təyin etmişdilər. Bu barədə Q. Şvarts yazırdı: "Reaksiyanın sonunda məhlul damcılarından götürüb üzərində reagent olan lövhəyə köçürürük və analiz edirik. Təcrübə göstərir ki, bu analiz zamanı alınan nəticə dəqiq olmur və bu üsul yalnız başqa üsullar olmadıqda istifadə edilir".

1846-cı ildə A. Berte ilk dəfə olaraq titrləmə üçün kalium-yodatdan istifadə etmişdi. O, qeyd edirdi ki, bu duzu kalium-yodidin sulfat turşusudakı məhluluna əlavə etdikdə yod ayrılır. Belə ki,

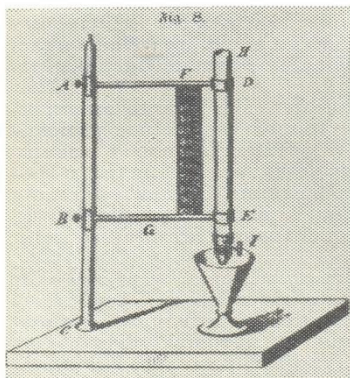
yodidin hər beş atomuna bir atom yodat tələb olunur. Bertselius bu üsul haqqında yazırdı: “Bu üsul kağız üzərində yazıldıqda inandırıcı görünür, amma təcrübədə onu tətbiq etmək effektiv olmur”

A. Bekkerelin (1831) məqaləsində şəkərin analiz olunması üçün mis duzu məhlullarından istifadə olunması təsvir edilmişdir. Daha sonra R. Barrvil bu reaksiya əsasında analiz üsulu işləyib hazırlamış və bunun üçün 1000 frank mükafat almışdı. Bu üsul ilə analiz əməliyyatı aşağıdakı qaydada aparılır. 200 ml suda 20 q natrium-karbonat həll edilir, üzərinə 40 q kalium-tartarat və 40 q kalium-hidroksid əlavə olunur. Digər məhlulu isə suda 30 q mis kuporosu həll etməklə hazırlanır. Bu məhlulları qarışdırılır, süzgəcdən keçirilir, süzüntü 500 ml-ə qədər durulaşdırılır və çini fincana yerləşdirilərək qızdırılır. Büretə 10 q şəkər və 500 ml sudan ibarət məhlul əlavə olunur. Onun birinci məhlula əlavə edilməsi zamanı qırmızı mis-oksidi çökür, bu zaman mavi rəng tədricən solğunlaşır, ekvivalent nöqtəsində isə tam yox olur.

Bu metod tezliklə digər analitiklər tərəfindən də tətbiq olunmağa başladı, lakin tədricən bir sıra dəyişiklikliyə məruz qaldı. Q. Felinq 1849-cu ildə müəyyən etdi ki, 1 “atom” şəkər 10 “atom” mis-oksidi reduksiya edir. Bundan sonra şəkərin təyin edilməsi üçün müxtəlif mis duzlarının məhlullarından istifadə etməyi məsləhət görür. Lakin Felinqin bu metodu onun adı ilə adlandırılacaq qədər əhəmiyyətli deyildi.

1837-ci ildə Düşlo sianidlərin təyin edilməsi üçün argentometriya üsulunu tətbiq etmişdir (əvvəllər bu metodla xloridləri təyin edirdilər). İndi artıq çoxdan unudulmuş bir çox başqa üsullar da təklif edilmişdi. Məsələn, Peluz metal ionlarının təyin edilməsi üçün standart natrium-sulfid məhlulundan, fosfor turşusunun analizi üçün isə uran duzu məhlulundan istifadə etmişdir. Y. Libix bu məqsədlərlə xlorlu dəmirdən istifadə etməyi məsləhət görmüşdü. Lakin bu üsullar praktik cəhətdən əhəmiyyətli deyildi.

Demək olar ki, həmin dövrdə kompleks reaksiyaların istifadəsinə əsaslanan üsulların ilk variantları yarandı. Sianidlərin təyin edilməsi üçün Libix tərəfindən yaradılmış üsul hələ də



İlk kranlı büret, 1846-cı ildə Anri istifadə etmişdir.

(Q. Şvarts, “Çəki analizinin təcrübi idarə olunması”

1853-cü il).

köhnəlməyib. Libix həm də ilk dəfə olaraq ikivalentli civə-nitratin məhlullarını tətbiq eləmiş və xloridlərin təyin edilməsi üçün yeni üsul işləyib hazırlamışdır.

Gey-Lüssakın zamanında və hətta bir müddət sonra da məhlulların qatılığını elə seçirdilər ki, standart məhlulun sərf olunan miqdarı əsasında komponentin tərkibini müəyyən etmək mümkün olsun. Təxminən 1840-cı ildən etibarən analitiklər atom, molekul və ekvivalent

çəkirlərə əsasən onların qiymətlərinin uyğunsuzluğuna fikir vermədən standart məhlullar hazırlamağa başlamışdılar. Normal standart məhlulları ilk dəfə olaraq İngiltərədə tətbiq etməyə başladılar. Çünki bu ölkə metrik ölçü sistemini qəbul etməmişdi və burada sərf olunan reagentin faizlə tərkibini dərhal müəyyən etmək çətin idi.

Endrü Yur ilk dəfə olaraq standart məhlulların hazırlamaq üçün maddədən onun atom kütləsinə uyğun miqdarda götürüb vahid həcmdə həll edilməsini təklif etmiş və bu üsulun rahat olduğunu bildirmişdir.

“İncəsənət, sənaye və mədən işləri lüğəti”-ində o, ammonium-hidroksidin durulaşdırılmasını təsvir etmişdir. Bu məhlul ilə yalnız bir “atom kütləsi”-nə malik turşunu neytrallaşdırmaq mümkün idi. Endrü Yur yazırdı: “Bizim istifadəmizə universal asidimetr verilmişdir”. Buna baxmayaraq, o özü bu prinsiplə standart turşu məhlulları hazırlamırdı. Növbəti illərdə normal məhlulların tətbiqinə həsr edilmiş məqalələrin sayı sürətlə artdı. Dəqiq məlum deyil ki, bunlar Yurun əməyinin nəticəsidir yoxsa kimyaçılar özləri

bu cür məhlullarla işləməyin daha rahat olduğunu aşkar eləmişdir. Lakin normal məhlulların istifadəsi yalnız F. Morun kitabı nəşr olunduqdan sonra geniş yayıldı.

Endrü Yur Qlazqoda 1778-ci ildə anadan olmuş və burada da təhsil almışdır. 1801-ci ildə o, Anderson universitetində (Qlazqodadır) kimya və təbiət elmlərini tədris etməyə başladı. O, ictimai mühazirələr oxuyurdu və belə hesab edirdi ki, hər hansı elmi bilik əldə etmiş işçilər sənayedə təkmilləşdirmələr apara bilərlər. 1830-cu ildə Yur Londona köçərək orada analitik kimi işləməyə başlayır. Gömrük idarəsi hər analizinə görə ona 2 qney ödəyirdi. O, hörmət və nüfuz qazanmış, analitik kimya və texnologiya ilə bağlı bir neçə kitab yazmışdır. Yur 1857-ci ildə vəfat etmişdir.

1846-cı ildə E. Anri ilk dəfə olaraq kranlı büreti təsvir elədi. Büretin özü şüşədən kranı isə misdən hazırlanmışdı. Büretin müasir forması xeyli gec meydana çıxdı və ola bilər ki, buna səbəb şüşə kranların hazırlanmasının mürəkkəbliyi idi. Görünür Anrinin büreti o qədər də rahat deyildi, çünki F. Morun büreti yaranana qədər kimyaçılar Gey-Lüssakın büretindən istifadə etməyə üstünlük verirdilər.

Həcmi analizin inkişafı sahəsində əldə edilmiş əhəmiyyətli uğurlara baxmayaraq, keçən əsrin ortalarına qədər bu üsul çox az kimyaçı tərəfindən istifadə edilirdi. O dövrün məşhur kimyaçı analitikləri yeni işlərə inamsız yanaşırdı. Məsələn, Bertselius boraksın Gey-Lüssakın üsulu ilə təyin edilməsi haqqında deyirdi: “Ümid edirəm ki, bu üsul heç vaxt elmə daxil olmayacaq və ondan heç vaxt daha dəqiq üsulların mövcud olduğu yerdə istifadə olunmayacaq”.

Bu cür etirazlar bəlkə də texniki titrləmə üsullarını kifayət qədər bilməməkdən irəli gəlirdi. Belə ki, 1850-ci ilə qədər həcmi metodların təsvirinə yalnız elmi jurnallarda rast gəlinirdi. Yeni metodların yayılmasına kitabların nəşr olunması daha çox yardım edirdi. “Həcmi analiz üzrə praktik təlim (titrləmə üsulu)” adlı ilk titrimetriya dərslisi Karl Henri Şvars (1824-1890) tərəfindən yazılıb və Braunşevqdə 1850-ci ildə nəşr olunub.

Dərsləyin titl səhifəsində müəllifin fransız ifadəsi olan



Fridrix Mor (1806-1879)

dosage   liquers titr es (titrlənən mayelərin dozalara bölünməsi) ifadəsindən alınmış Massanalysen (miqdari analiz) s z n  görmək olar. Bu söz alman elm dilinə keçmiş və “həcmi analiz” termini ondan yaranıb.

Neytrallaşma, oksidləşmə-reduksiya v  çökdürmə reaksiyalarına əsaslanan analizlərə həsr olunmuş    b l m d  çoxlu sayda üsullar sadalanır. Onlardan bəziləri,

məsələn, müəllif tərəfindən təklif edilən tiosulfatların titrlənməsi üsulu böyük maraq kəsb edir. Digər üsullar isə elə mürəkkəbdir ki, heç bir praktik əhəmiyyətə malik deyil. Şvars standart məhlulları elə se irdi ki, 1 qram nümunənin titrlənməsinə sərf olunan məhlula görə nümunənin faiz tərkibini tapmaq mümkün olsun. Bundan əlavə o göstərir ki, standart məhlulların hazırlanması üçün maddələrin “ekvivalent” miqdarından istifadə etmək mümkündür. Bu miqdarda maddəni vahid həcmdə həll etdikdə “rasional məhlullar” alınır. Qeyd etmək maraqlı olardı ki, Şvars ilk dəfə olaraq kimyəvi reaksiyadan (məsələn, $10\text{FeO} + \text{Mn}_2\text{O}_7 = 5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{MnO}$) sistematik olaraq istifadə etmişdir. Onun müasirlərinin kitablarında bu cür üsul təsvir olunmamışdı. Şvarsın kitabı yalnız bir dəfə nəşr oluna bildi. Artıq 1855-ci ildə F. Morun məşhur dərsliyi — “Kimyəvi analitik titrləmə üsulu haqqında dərslik” ışıq  z  gördü.

Fridrix Mor 1806-cı ildə Koblenstd   ca ı ailəsində anadan olmuşdur. O, da bu peş ni öyrənməyə başlamışdı. Mor  vv lc  Bonn universitetinə, sonra isə Heydelberg universitetinə, oradan isə Henri Rozun təsiri altında Berlin universitetinə daxil oldu. Universiteti bitirdikdən sonra Mor atasının i ini davam etdirməyə başladı, lakin bu iş gəlirli olmadığından boş vaxtlarında kimyəvi

təcrübələr aparmaqla məşğul olurdu. Kimya sahəsinə Mor həvəskar kimi yanaşırdı, lakin o, qarşısına hər hansı bir istiqaməti dərindən öyrənmək, bir neçə məqalə və kitab nəşr etdirmək məqsədini qoymuşdu. Sonra isə yeni sahəyə keçməyi düşünürdü. Morun iti ağılı və ağır xasiyyəti var idi. Buna görə də Libix onun haqqında yazırdı: “Daim başqalarına sataşmasa idiniz, daha az ədavətlə qarşılaşardınız”.

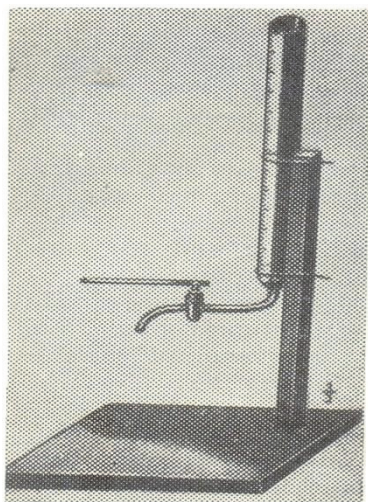
Mor kimyəvi gübrələrin alınması ilə elə maraqlanırdı ki, öz dükanını satdı və kimyəvi gübrələrin istehsalı ilə məşğul olan yeni fabrikin sahibi oldu. Lakin fabrik iflasa uğradı və Mor 57 yaşında özünə iş axtarmalı oldu. O, əvvəlcə Bonn universitetində dosent, 1867-ci ildən isə əczaçılıq sahəsində professor dərəcəsinə yiyələndi. Lakin sonralar geologiya ilə daha sonra isə termodinamika ilə məşğul olmağa başladı. Mor 1879-cu ildə vəfat etdi.

Mor Almaniya elə bir dövrdə yaşayırdı ki, bu dövrdə yalnız universitet professorların əsl alim hesab edirdilər. Ona görə də o, diqqətdən kənarda qalırdı. Alimin məşhur obrazı — saqqallı, dalğın, eynəkli, ümitsiz, kitablara könül vermiş qəribə bir insan obrazı hamıya tanışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, keçən əsrin ortalarında Almaniyaadakı professorlar çox vaxt məhz bu tərzdə olurdu. Universitetdən olmayan alimin hüquqsuzluğu faktı ilə Mor 1837-ci ildə “İstiliyin təbiətinə dair baxışlar” adlı məqaləsini nəşr etdirmək istəyən zaman üzləşmişdi. Bu məqalədə Mor yazırdı:

“Qüvvəni bilməklə biz istənilən başqa kəmiyyəti hesablaya bilərik. O bölünəndir, onun bir hissəsini ayırmaq və ya ona yeni bir hissə əlavə etmək olar. Qüvvə dəyişmir onun ümumi bir kəmiyyəti dəyişməz qalır. 54 məşhur kimyəvi elementdən əlavə bu təbiətdə bir amil də vardır ki, o da qüvvədir. Şəraitdən asılı olaraq o, hərəkət, kimyəvi çevrilmə, elektrik, işıq və istilik formasında görünə bilər və bütün bunlar bir-birinə çevrilə bilər. Çəkici qaldıran qüvvə istənilən başqa fenomen də yarada bilər”.

Mor Robert Mayerdən beş il əvvəl enerjinin saxlanması qanununu kəşf etmişdi. Lakin Libix məqaləni “Əczaçılıq və kimya salnaməsi” jurnalında nəşr etməkdən imtina elədi və “Fizika salnaməsi” jurnalının redaktoru da məqaləni qəbul etmədi. Nəhayət

Mor məqaləni Vyanaya “Fizika jurnalı”-na göndərirdi. Sonra alim buna marağı itirdi və yalnız otuz il sonra təsadüfən bildi ki, məqalə hələ də dərc edilməyib.



*Kranlı büret Morun zamanında istifadə olunub
(F. Mor, “Kimyəvi-Analitik titrləmə metodları dərsliyi”, 1855-1856-cı il).*

Mor çox sayda yeni üsul, məsələn, dəmirin və xloridlərin təyin edilməsi üsullarını işləyib hazırlamış, ayrı-ayrı avadanlıq elementlərini — Mor sıxacını, Mor tərəzisini yaratmış, məşhur Mor duzunu sintez eləmişdi. O, yaylı sıxaca malik büret, tıxac burğusu və başqa vasitələr yaratmışdı.

Mor öz ixtiralarını dərhal Libixə göndərir, o, isə yoxladıqdan sonra onları qiymətləndirirdi. Libix Morun yaratdığı kondensatorun çox faydalı olduğunu müəyyənləşdirmiş və onun yayılmasını təşkil etmişdi, bundan sora isə bu

kondensator “Libix kondensatoru” adını almışdı. Mor tərəfindən ona göndərilmiş tıxac burğusu haqqında isə yazmışdı: “Sizin tıxac burğusu ixtirası dahiyənə bir ixtiradır, tezliklə ondan bütün laboratoriyalarda istifadə olunacaq. Siz kimyaçılara mühüm bir kömək etmiş oldunuz”.

Morun geologiyadan arıçılığa qədər müxtəlif mövzularda olan 100-dən artıq işi arasında ən uğurlusu iki hissə şəklində 1855-ci və 1856-cı illərdə nəşr etdirdiyi “Kimyəvi analitik titrləmə üsulları haqqında dərslik” adlı kitabıdır.

Mor titrləmə ilə bağlı ayrı-ayrı məqalələri toplayır, onları öyrənir və müvafiq təcrübələri aparırdı. O, bir çox metodları

təkmilləşdirir, bəzilərini isə daha yaxşılar ilə əvəz edirdi. Morun dərsliyindəki hər bir fəsil analiz metodlarını yaratmış alimlərin adı ilə adlandırılmışdır. Məsələn “Gey-Lüssak” fəslində asidimetriya və alkalimetriya, “Marqeritt” fəslində (Mor özü onun soyadını ixtisar eləmişdi) isə permanqanatometriya təsvir edilmişdi. Alim “Mor” fəslində arsen yod sistemi ilə bağlı materialları yerləşdirmişdi. Bu sistemi ilk dəfə olaraq Mor istifadə etmişdir, lakin bu ideyanın yaranmasında qismən Bunzenin xidmətləri də olmuşdur. Mor həcmi metodları olduqca ətraflı təsvir edir və müxtəlif şəraitlərdə alınmış nəticələri orada qeyd edirdi. Kitabın sonunda o, üsulları müxtəlif elementlərə aid edərək təsnif edir, hər bir metodu qiymətləndirir, analiz üçün metod seçimi edərkən nələri nəzərə almaq barədə məsləhət verir. Dərslərdə ədəbiyyatlara çox az müraciət var, ona görə də çox vaxt başqa alimlərin işləyib hazırladığı üsulları Mora aid edirlər. Məsələn, onu əks titrləmə üsulunun müəllifi hesab edirlər. Belə güman edirlər ki, o, standart məhlul kimi natrium-hidroksidi təklif etmişdir. Həmçinin normal məhlulları da onun tətbiq etdiyi güman olunur, halbuki sonuncular əvvəllər də məlum idi. Amma onu da mütləq qeyd etməliyik ki, Morun kitabı nəşr olunduqdan sonra normal məhlullar daha tez-tez istifadə edilməyə başlandı. Mor normal məhlulları belə təyin edirdi: “Bu sistemi hazırlanması zamanı bir litr məhlulda kiçik atom kütləsinin (ekvivalent kütlə) onda bir hissəsi həll edilir”.

Tərəzidə çəkmə əməliyyatını Mor diqqətlə yerinə yetirirdi. Böyük çətinliklə 1 kq platin əldə eləmiş və onu Paris kiloqram etalonu əsasında standartlaşdırmışdı. Mor öz çəki daşlarının dəqiqliyini ildə bir neçə dəfə yoxlayırdı.

Mor asidimetrik titrləmə üçün standart məhlul kimi oksalat turşusunu təklif etmişdi. Bu turşu bərk olduğundan ondan tələb olunan qatılıqda məhlul hazırlamaq mümkün idi. Mor kalsium-oksidi və natrium-karbonatdan istifadə edərək titrləmə üçün natrium-hidroksidi almışdı. Məhlula havadakı karbon qazının təsir etməməsi üçün bu məhlulun qabını kalsium-oksidi və qulauber duzu ilə doldurulmuş borucuq ilə örtmüşdü.

Mor Barvilin metodunu dəyişdirmişdir. O, karbonatların iştirakı ilə hidrokisidlərin analizi üsulunu və əksinə təyin edilməsi üsulunu işləyib hazırlamışdı. O, əvvəlcə oksalat turşusunun titrlənməsi ilə ümumi qələviliyi müəyyən etmiş sonra isə karbonatı barium-xloridlə çökdürmüşdü. Çöküntünü süzgcdən keçirmiş, sonra müəyyən qədər azot turşusunda həll etmiş və turşunun artığını alkalimetriya ilə təyin etmişdir.

Mor oksidləşmə-reduksiya titrləməsi üçün standart oksidləşdirici reagent olaraq kalium-xromatdan, reduksiyaedici reagent olaraq isə arsen turşusundan istifadə etməyi təklif etmişdi. Çünki bu reagentlərin məhlulları asan hazırlanır, hazırlanan məhlullar davamlı olur və bu məhlullarla titrləmə nöqtəsi daha dəqiq qeydə alınır. Mor həm də kalium-permanqanatın hazırlanma qaydasını təsvir etmişdir. O dövrdə bu duzlar satışda olmurdu və hamı bu duzları özü hazırlayırdı. O, kalium-permanqanat məhlulunu standartlaşdırmışdı. Bunun üçün oksalat turşusundan, xüsusi üsulla hazırladığı dəmir-ammonium-sulfat ikiqat duzundan istifadə etmişdir.

O zamanlar dəmirli qum daşının analizinə böyük diqqət ayrılırdı. R. Ueldon üsulu ilə dəmirli qum daşından xlorun alınması üçün istifadə olunurdu. Nümunənin hazırlanması üçün Morun təsvir elədiyi üsulu müasir üsula çox oxşayır. Qum daşı bellə götürülür və hər onuncu porsiya kənara qoyulur. Böyük parçalar çəkilə döyülür, sonra bu kütlə dörd hissəyə bölünür. Bir-birinə əks vəziyyətdə olan iki hissə götürülür, qalanları isə atılır. Bu proses qum daşı 1-2 unsiya qalana qədər davam etdirilir, yerdə qalan qum daşı laboratoriyaya aparılır. Onun tərkibində olan manqan(II)-oksid oksalat turşusu ilə təyin olunurdu.

Mor suda həll olmuş oksigenin təyini üçün ilk üsulu işləyib hazırlamışdı. O, tədqiq olunan məhlula müəyyən qədər ikivalentli dəmir duzunu əlavə etmiş, məhlulu qələviləşdirmiş, onu bir müddət saxlamış, sonra isə ikivalentli dəmir ionlarının qalığını kalium-permanqanatla titrləmişdi. Morun aldığı nəticələr Bunzen tərəfindən müəyyən edilmiş udulma əmsallarına uyğun olmadı. Mor qərara gəldi ki, onun işi dəqiq deyil və bunu karbon qazının olması ilə izah

etdi. Otuz il sonra Layoş Vinkler təcrübələri təkrar edərək sübut elədi ki, Bunzenin daxil elədiyi qiymətlər yanlışdır.

Mor üzvi maddələrin permanqanatometriyasını yerinə yetirməkdə də ilk şəxs olmuşdur. Şols soyadlı hərbi həkimin müşahidələri ilə tanış olan Mor sidik turşusunu sidik cövhərinə qədər oksidləşdirmişdi.

Mor yodidlərin təyin edilməsi üçün A. Düpre tərəfindən təklif edilmiş üsulu təsvir eləmiş və onun həssaslığının artırılması üsulunu göstərmişdi. Metodun yeni variantına görə yodid xlorla yodata qədər oksidləşdirilir, xlorun artığı isə qaynatmaqla kənarlaşdırılır. Bundan sonra kalium-yodid əlavə olunur və ayrılan yod xloroformun iştirakı ilə titrlənir.

Bu cür prosesin həssaslığı 6 dəfə çoxdur və bu da yodidin qatılığı 1mq/ml olanda da onu təyin etməyə imkan verir.

Kitabın sonunda Mor satışdakı qiymətini göstərməklə ölçü qablarının və fabrikdən (sonralar iflasa uğrayan) əldə etdiyi standart məhlulların siyahısını vermişdir. Məsələn, Morun 50 ml həcmli sıxaclı büreti 15 qroşe, 10 ml həcmli belə büret 10 qroşe, 500 ml həcmli ölçü kolbası 20 qroşe, 1 litr standart azot turşusu 1n məhlulu 10 qroşe, 1 litr qeyri-standart kalium-permanqanat məhlulu 15 qroşe, müxtəlif 0,1n məhlulların 1 litri 10-20 qroşe, 1 litr gümüş-nitrat məhlulu 1 taler 15 qroşe dəyərində idi. Reaktivlərin qiymətləri 10 qroşe ilə (soda və barium-xloridin bir funtu) 1 taler (oksalat və azot turşusunun bir funtu) arasında dəyişirdi. Bir funt kalium-yodid 4 taler 14 qroşe, yod 6 taler, gümüş-nitrat 24 taler, sidik cövhəri 30 taler (ən baha bu idi) dəyərində idi. Libixin institutunda olan avadanlıq və reaktivlər 100 taler dəyərində idi, lakin Libix özü bu dəyəri həddən artıq az hesab edirdi.

1850-ci ilə qədər titrləmə üçün işlənib hazırlanmış avadanlıq və standart məhlullar bu günə qədər gəlib çatmışdır. Keçən bir neçə onillik ərzində analiz metodikasında prinsipial dəyişikliklər olmamışdır. İnkişaf əsasən mövcud metodların təkmilləşdirilməsi və artıq məlum olan standart məhlulların tətbiq sahələrinin genişləndirilməsi istiqamətində getmişdir. Təbii ki, həcmi analiz nəzəriyyələri o zaman faktiki olaraq mövcud deyildi.

1862-ci ildə R. Frezenius göstərmişdi ki, dəmirin Marqerittin üsulu ilə, permanqanatometrik təyin edilməsi prosesini sulfat turşusu mühitində yox, xlorid turşusu mühitində aparmaq lazımdır. F. Kessler üçvalentli dəmiri ikivalentli qalayın xloridi ilə reduksiya etməyi və sonuncunun qalığını ikivalentli civənin xloridi ilə birləşdirməyi, bundan sonra isə dəmiri xromatometrik üsulla təyin etməyi məsləhət görürdü. Kessler bu üsulu ona görə təklif edirdi ki, ayrılan sərbəst xlorid turşusu dəmirin permanqanatometrik üsulla titrlənməsinə mane olurdu. Sonralar o, öyrəndi ki, ikivalentli manqan ionlarının iştirakı ilə analiz apardıqda sulfat turşusu prosesə mane olmur. Lakin Kessler müşahidələrini əlaqələndirə bilməmişdi, onun təkliflərindən heç biri qəbul edilməmişdi və adı tezliklə unudulmuşdu. 1881-ci ildə Y. Simmerman yenidən ikivalentli manqanın duzlarının dəmirin permanqanatometrik üsulla təyin edilməsi prosesinə təsirini araşdırırdı. Beş il sonra K. Reynxard Simmermanın təsvir etdiyi effekti nəzərə almaqla, Kesslerin təklif etdiyi reduksiya üsulunu dəyişdirdi. Beləliklə, bu gün də istifadə olunan Reynxard-Simmerman qarışığı yarandı. 1889-cu ildə Q. Cons üçvalentli dəmirin reduksiya edilməsi üçün sink tozu ilə doldurulmuş borudan istifadə etməyi məsləhət görmüşdü, 10 il sonra isə P. Simmer müəyyən elədi ki, amalqamasiyla metalın reduksiya aktivliyini artırır.

Keçən əsrdə üsulları müəlliflərinin adı ilə adlandırmaq qəbul olunmuşdu, lakin bəzi hallarda kəşflər prinsipial sxemi təklif eləmiş alimin adına yox, üsulu təkmilləşdirən və ya praktikada tətbiq eləyən alimin adına yazılırdı. Analitik kimya dərsləklərinin əksəriyyəti o zaman Almaniya hazırladığından analiz metodlarının kəşfi və ya dəyişdirilməsi alman alimlərinin adına yazılırdı. Misal olaraq Folqard-Volf üsulunu göstərmək olar. Üsulun prinsipi ikivalentli manqan ionlarının isti kalium-permanqanat məhlulu ilə oksidləşdirilməsindən ibarətdir. Bu ideya ilk dəfə fransız alimi A. Qüyar tərəfindən 1863-cü ildə irəli sürülmüşdür. 1879-cu ildə Y. Folqard müəyyən etdi ki, dəqiq nəticələrin alınması üçün məhlulda ikivalentli metal duzu olmalıdır. N. Volfun üsulun inkişafa verdiyi töhfə ondan ibarətdir ki, o,

reaksiya qarışıqına sink-oksidi daxil edilməsini təklif etməklə zəif turşu mühitindən irəli gələn qeyri-dəqiqliyi aradan qaldırmışdı. Digər alimlər də üsulun təkmilləşdirilməsi üzərində çalışmışlar, lakin onun adına yalnız iki alimin adı birləşdirilmişdir.

1863-cü ildə K. Çudnoviç vanadiumu sinklə və ya hidrogen sulfidlə reduksiya etdikdən sonra təyin eləməyi təklif etmişdir. Sulfat turşusu və ya hidrogen-bromidlə reduksiya eləməyi isə Q. Rosko təcrübədə həyata keçirmişdir. Arsen turşusu və permanqanat arasındakı reaksiya 1878-ci ildə M. Dezey tərəfindən istifadə edilmişdir. O, manqanı qurğuşun(II)-oksid vasitəsilə oksidləşdirmişdi.

P.Smit qurğuşun(II)-oksidi gümüş-nitrat və persulfat ilə əvəz eləmişdi. Titan(II)-oksidi təyin edilməsi ilk dəfə olaraq 1864-cü ildə yerinə yetirilmişdi. F. Pizani reduksiya prosesini sinklə havasız şəraitdə həyata keçirmişdi. Suda oksigenin təyin edilməsi prosesi İ. Forhammer tərəfindən 1849-cu ildə həyata keçirilmişdir. O, isti suyu kalium-permanqanatla zəif çəhrayı rəng meydana gələnə qədər titrləmişdi. Bu cür təyin etmə proseslərini aparmaqla Şrötter suyun turşuluğunu artırmış, Şulse əksinə, qələviliyi artırmaqla permanqanatı oksalat turşusu ilə titrləmişdi (1868). Sonuncu üsul hələ də tətbiq edilir.

Yodometriyada natrium-tiosulfat məhlullarının standartlaşdırılması çox çətin idi. Yodun təmizlənmə üsulları çətin və narahat idi. Karoy Tan (1834-1908) bu məqsədlə kalium-biyodatı tətbiq eləməyi məsləhət görmüşdü. O, eyni zamanda turşu-əsas titrləməsi üçün standart məhlul kimi kalium-bikarbonatdan istifadə etmişdi. 1865-ci ildə Tan analizin nəticələrini ifadə edərkən duzların hər birinin faizlə tərkibini göstərməyi təklif etmişdi. Əvvəllər isə duzun tərkibi faizlə göstəlmirdi. Sonralar bunu həyata keçirən V Ostvald Tanın xidmətini qiymətləndirmişdi. Daha sonralar məhlulların standartlaşdırılması üçün yod turşusu və onun kalium duzunu tətbiq etmək təklif edilmişdi. Yodometriyanın inkişafında mühüm addım K.Sulkovskinin kəşfi olmuşdur. 1868-ci ildə Sulkovski müəyyən elədi ki, bəzi hallarda kalium-bixromat kalium-yodidlə stexiometrik olaraq reaksiyaya girir. Ona görə də üzvi

birlişməni kalium-bixromatla oksidləşdirdikdə sərf olunan kalium-bixromat məhlulunun həcminə görə bu birlişmənin miqdarını müəyyən etmək olar. 1862-ci ildə K. Rayssauer ilk dəfə olaraq metil və etil spirtlərinin təyin edilməsi üçün bu cür üsuldən istifadə etmişdir. Belə ki, o, bixromatı dəmir(II)-sulfat duzu və permanınatla titrləmişdi. Y. Ştaynfels bu üsulla qliserini təyin eləmişdi.

Üzvi maddələrin bromlaşdırılmasından analitik məqsədlərlə istifadə olunması məlum olduqda yodometriyanın tətbiq sahəsi əhəmiyyətli dərəcədə genişləndi. E. Ueller anilini Q. Landoltun (1871) göstərişi əsasında bromlaşdırmış və fenolun həcmi təyin edilməsi üçün ondan istifadə etmişdi. O, fenolu sulfat turşusunda həll etmiş, onu zəif məhlulu ilə doydurmuş və sonra onu sarı rəng meydana çıxana qədər bromla titrləmişdi. Doymamış turşuların tərkibinin yod ilə təyin edilməsi üsulu ilk dəfə A. Hübl (1884) tərəfindən işlənib hazırlanmışdı. O, analiz olunan birlişmənin məhlulunu xloroformlu mühitdə katalizator kimi cıvə-xloriddən istifadə etməklə yod ilə emal eləmiş və yodun artığını tiosulfatla titrləmişdi. Lakin müasir dövrdə də bu məqsədlərlə əsasən bromdan istifadə olunur.

Suda həll olmuş oksigeni analiz etmək üçün Layoş Vinkler Morun məsləhət gördüyü ikivalentli dəmir(II)-sulfat duzu əvəzinə qələvi mühitində manqan-xloriddən istifadə etdi. O, hava ilə oksidləşmənin qarşısını almağa çalışırdı. Məhlula su əlavə edir və qalan əməliyyatları qapalı qabda aparırdı (1888). Vinklerin aldığı nəticələr Bunzen tərəfindən alınmış nəticələrlə üst-üstə düşmürdü. Ona görə də Vinkler onun təcrübələrini təkrar elədi və qərara gəldi ki, Bunzen tədqiqatları kifayət qədər dəqiq aparmamışdır.

O. Şarpantye 1870-ci ildə qələvi metalların rodanidlərindən istifadə etməklə əsasi titrləmə üsulunu işləyib hazırlamışdı. O, gümüş və xloridləri dolayı üsulla təyin edirdi, indikator kimi isə üçvalentli dəmirin duzlarından istifadə edirdi. Lakin alim öz işini məşhur olmayan dövrü jurnallarda nəşr etdirdi. Nəticədə üsulun müəllifi bu üsulla cıvəni təyin edən Folqard hesab olundu. Yakob Folqard (1834-1910) əvvəlcə tarixlə məşğul olurdu, lakin atasının

təsiri altında, həmçinin A. Hoffman və Y. Libixin də köməyi ilə kimya ilə məşğul olmağa başladı. 1882-ci ildə Qall universitetinin professoru oldu və 39 il ərzində Libixin buraxdığı “Kimya salnaməsi” jurnalını redaktə etməklə məşğul oldu.

1861-ci ildə T. Lanqe dəmirin və kalium-sianidin təyin edilməsi üçün dördvalentli metalların standart məhlullarından istifadə etmişdir. Titrlemənin son nöqtəsini isə sulfat duzu üçün xarakterik olan sarı rəngin meydana çıxması ilə müəyyən etmişdi.

Lakin müvafiq indikator olmadığından bu üsul geniş tətbiq olunmadı. 1859-cu ildə İ. Hentele ilk dəfə olaraq şəkərlərin təyin edilməsi üçün kalium-sianidin standart məhlulundan reduksiyaedici kimi istifadə etdi. Bundan başqa qələvi mühitdə kalium-permanqanatla manqan, arsen, antimon və xromu əks titrləmişdir. Standart məhlul kimi istifadə oluna bilən reduksiyaediciləri tapmaq ona görə çətin idi ki, reduksiyaedicilərin əksəriyyəti havadakı oksigen ilə oksidləşirdi. Bu məqsədlə cıvə(I)-nitratdan və hidrogen peroksiddən istifadə etmək cəhdləri uğurlu olmadı və bu birləşmələrdən heç biri təcrübələrdə istifadə edilmədi.

Sonralar kompleksometrik analiz üsulunun meydana gəlməsi ilə cıvə(I)-nitrat mühüm reagentə çevrildi, lakin sonra E. Votoçek münasib indikatoru — natrium-nitroprussidi kəşf elədi. Libix sianid turşusunun duzlarını gümüş-nitratla qələvi mühitdə kompleksometrik titrlədi və titrləmə nöqtəsində gümüş-sianid alındı. Q. Dreyşmidt indikator kimi natrium-yoditi təklif etdi, çünki bu zaman nəticə daha aydın alınırdı. Sianidlərlə kompleks yaratmaq imkanı cıvənin, misin və nikelin təyin edilməsi zamanı istifadə edilirdi.

Turşu-əsas titrləməsində bir çox faydalı üsullar münasib indikatorun olmaması səbəbindən təcrübədə tətbiq edilməmişdi. Keçən əsrin 90-cı illərində kimyaçılar bütün tələb olunan xüsusiyyətlərə malik indikatorları yaratmağa nail oldu və həcmi analiz yenidən sürətlə inkişaf etməyə başladı. Lakin bu dövrə keçmədən əvvəl qısaca indikatorların yaranması və inkişafı tarixi ilə tanış olaq.

Hələ qədimdən məlum idi ki, bir sıra bitki ekstraktları müəyyən maddələrlə emal edildikdə rəngini dəyişir. Lakin bu hadisəni öyrənməyə yalnız yatrokimyanın yaranması zamanı başladılar. Artıq qeyd etdiyimiz kimi E. İordan əzvey parçasının kalium-hidrotartarat yağına salındığı zaman göy rəng aldığını, lakin sonra kuporos yağına salındıqda yenidən qırmızı rəngin bərpa olunduğunu müşahidə eləmişdi. Özünün “Rənglərlə bağlı təcrübə” adlı işində R. Boyl lakmusun, peyğəmbərçiçəyinin və koşenilin sistematik vəsfi analizdə istifadə edilməsi haqqında qeydlər etmişdi. O, hətta indikator kağızından da istifadə eləmişdi.

“Üzərinə çiçək tinkurası tökülmüş sərt bənövşəyi sirop götürün, siropdan bir qədər ağ kağız üzərinə damcıladın, sonra bura 2-3 damcı spirt, sirkə və ya istənilən başqa turşu damcıladın. Nəticədə görəcəksiniz ki, bunun təsirindən bənövşəyi sirop dərhal qırmızı rəng alır”.

F. Hoffman müəyyən etmişdi ki, mineral suda olan karbon(II)-oksid lakmusun rəngini qızardır. Belə hesab olunur ki, ilk dəfə olaraq indikatorların köməyi ilə neytrallaşdırma prosesini müşahidə eləməyi K. Neyman təklif etmişdir. O, 1727-ci ildə turşu mühitdən qələvi mühitə keçid nöqtəsini müəyyən etmək üçün bənövşəyi ekstraktından istifadə etmişdi. Bundan bir qədər sonra müəyyən olundu ki, bitki indikatorlarının rəngini dəyişmək üçün müxtəlif miqdarda turşu lazımdır və ya onların rəngi pH-n müxtəlif qiymətlərində dəyişir. 1775-ci ildə F. Fontan qeyd eləmişdi ki, tərkibində karbon qazı olan su lakmusun rəngini dəyişir, lakin bənövşəyi ekstraktın rəngini dəyişmir. T. Berqman yazırdı:

“Göy rəngli şirələr turşularla müxtəlif cür reaksiyaya girir. Belə ki, azot turşusu şəkər kağızının (şəkər bükülən kağız) rəngini qızardır, sirkə turşusu isə bu cür təsirə malik deyil. Lakmus karbon qazının təsiri ilə qızarır, lakin bənövşəyi ekstraktın rəngini dəyişmir. Bu qayda ilə bütün göy rəngli bitki ekstraktlarının turşulara qarşı həssaslığını araşdırsaq, rəngin dəyişməsinə göstərən və turşunun gücünü müəyyən eləməyə imkan verən şkala yaratmaq olar”.

Lakin indikatorların köməyi ilə pH dərəcəsinin ölçülməsi haqqında Berqman tərəfindən irəli sürülən ideya, demək olar ki, 100

il sonra həyata keçirildi. İndikator kimi müxtəlif maddələrdən istifadə edilmişdi, lakin onların arasında ən məşhur olanı lakmus idi. Mor öz dərsliyində yazırdı ki, lakmusu qapalı butulkada saxlayan zaman o qalmır, lakin onu açıq qabda illərlə saxlamaq olar.

Təbii indikatorlardan heç biri analitikləri tam qane etməsə də bu vəziyyət uzun müddət dəyişmədi. Xüsusən də duzların qatılığı böyük olduqda və zəif turşular və ya karbon duzlarını titrlədikdə keçid nöqtəsi dəqiq təyin olunmurdu. İlk sintetik indikator salisil turşusu hesab edilə bilər. Onu 1875-ci ildə Vaysk təklif eləmişdi. Təcrübələr göstərdi ki, dəmir(II)-xloridin iştirakı ilə bu turşu bənövşəyi rəng verir və bu rəng turş mühitdə yenidən itir. Lakin bu indikator təbii ekstraktlardan kifayət qədər zəif idi. 1876-cı ildə F. Krüger indikator kimi flüoressendən istifadə etməyi təklif etmişdi. Qələvi məhlulunda bu indikator işıqlanır, lakin hətta bir damcı istənilən turşu əlavə edilən kimi onun işığı sönür. Onun bu təklifi uğurlu olmadı. artıq növbəti ildə ilk sintetik kolorimetrik indikator — fenolftalein yaradıldı. Bu birləşməni indikator kimi istifadə etməyi E. Luk təklif eləmişdi. Tezliklə fenolftaleindən sonra tropeolin və narıncı metil kimi indikatorlar yaradıldı. Sürx ali texniki məktəbində kimya texnologiyaları üzrə professor olan Georq Lunqun (1839-1923) da önəmli işləri olmuşdur. O, Darmşadttdan olan Y. Ber ilə birlikdə “Sənaye analizi dərsliyi”-ni yazmışdı və bu dərslik hələ də zavod laboratoriyalarında stolüstü kitab kimi istifadə olunur.

1894-cü ildə Vilhelm Ostvald “Analitik kimyanın elmi əsasları” adlı kitabında ion nəzəriyyəsinə əsasən ilk dəfə olaraq turşu-əsas indikatorların təsir mexanizmini nəzərdən keçirmişdir. Ostvalda görə indikator zəif turşu olarsa turş mühitdə onun rəngi dissosiasiya etməmiş formasının rənginə uyğun olur. Turşulara qarşı həssas olan bu cür indikatorlarda, məsələn fenolftaleində dissosiasiya etməmiş forma rəngsiz, dissosiasiya etmiş forma isə rəngli olur. Narıncı metil orta güclü turşu hesab olunur. O, ion formasında sarı rəngə, dissosiasiya etməmiş formada isə qırmızı rəngdə olur. Məhlulda o dissosiasiya edir və qarışıq rəngə — narıncıya boyanır. Oksigen ionlarının əlavə edilməsi ilə indikatorun

dissosiasiya dərəcəsi azalır və məhlul qırmızı rəngə boyanır. Lakin zəif turşularda indikatorun dissosiasiya tarazlığını aradan qaldıra bilən oksigen ionu daha az olduğundan narıncı metil əsaslara qarşı daha həssasdır.

A. Qanç indikatorların ion nəzəriyyəsini şübhə altına alaraq öz nəzəriyyəsini — xromofor nəzəriyyəsini irəli sürmüşdür. O, indikatorların rənginin dəyişməsinə üzvi birləşmələrin quruluşunun dəyişməsi — psevdoformalardan ionogen formaların yaranması ilə izah eləmişdi. Y. Koltqof bu nəzəriyyələri birləşdirdi. Onun fikrincə indikatorun rəngi iki tarazlıqla təyin olunur: psevdoforma ilə ionogen forma arasında və ionogen forma ilə dissosiasiya eləməmiş forma arasında olan tarazlıqla. Son zamanlar nəzəriyyəçilər indikatorların rənginin dəyişməsinə mezomeriya hadisəsi ilə izah etməyə çalışırlar. Beləliklə biz keçən əsrin sonuna nisbətən daha çox şey öyrənsək də şübhələr tam aradan qalxmayıb.

Ostvaldın nəzəriyyəsi oksigen ionlarının qatılığı ilə indikatorun rənginin dəyişməsi arasındakı əlaqəni çox yaxşı izah edir. 1904-cü ildə Q. Fridental bu nəzəriyyəyə əsaslanaraq oksigen ionlarının qatılığının indikatorların və standart məhlulların köməyi ilə kolorimetrik qaydada təyin edilməsi üsulunu işləyib hazırlamışdı. Onun elmi işində ilk dəfə olaraq Pal Sili tərəfindən məsləhət görülən bufer məhlulundan danışılırdı. Bir və ya iki fosfatdan ibarət olan bu məhlulda oksigen ionlarının qatılığını hətta ekvivalent nöqtəsinin yaxınlığında da asanlıqla təyin etmək olurdu.

1907-ci ildə E. Zalm 55 sintetik indikatorun rənginin dəyişməsinə tədqiq eləmişdi. pH göstəricisini elmə daxil edən Sorensen 100-dən artıq indikatoru araşdırmış və onlardan yalnız 22-ni qənaətbəxş hesab eləmişdi. O, ilk dəfə olaraq zülal və duz effektlərini və onlarla əlaqədar olan səhvləri öyrənmişdi. Qırmızı metil indikator kimi 1908-ci ildən istifadə edilməyə başlanıb və hal-hazırda da ondan geniş istifadə olunur. Daha sonra 1915-ci ildə Q. Labs və Y. Klark sulfonftalein qrupundan olan əksər indikatorları hazırlamışdı. Bu indikatorlardan istifadə etməklə onlar pH-ın təyin edilməsi üçün geniş istifadə etdiyimiz kolorimetrik üsulu işləyib hazırladılar.

1929-cu ildə Y. Post müəyyən elədi ki, güclü turşu məhlullarında pH-ın aşağı qiymətlərində bəzi indikatorlar rəngini bir dəfə də dəyişir və bu zaman yaranan rəng bu indikatorlara xas deyil.

Biz artıq görünən işıqla işıqlanan flüoressein haqqında danışmışıq. 1910-cu ildə Q. Leman ultrabənövşəyi şüalar altında işıqlanan birləşmələri kəşf elədi. Hal-hazırda kimyaçılara çox sayda bu cür indikatorlar məlumdur. Sonralar əsrin 50-ci illərində xemilüminessent indikatorlar istifadə edilməyə başladı. Bu cür indikatorlardan istifadə edilən zaman da keçid nöqtəsini işıqlanma ilə təyin edirlər, lakin bu halda enerji mənbəyi rolunu kimyəvi reaksiya oynayır.

Oksidləşmə-reduksiya indikatorları turşu-əsas indikatorlarından sonra meydana gəlmişdi. Təbii ki, istisnalar da mövcud idi. Məsələn, hələ Gey-Lüssak hipoxloridləri indiqonun iştirakı ilə arsenat turşusu ilə titrləməklə təyin eləmiş, keçid nöqtəsini indikatorun rəngsizləşməsi ilə müəyyən eləmişdi. Keçən əsrin ortalarında nişasta ilə birlikdə kalium-sianid və kalium-yodid kimi indikatorlardan istifadə eləməklə damcı analizi həyata keçirilirdi ki, bu da geniş yayılmışdı. Indikatorları titrlənən məhlullara daxil eləməyə yalnız keçən əsrin sonunda başlamışdılar. C. Linosye suda həll olmuş oksigeni ikivalentli dəmirin duzunun məhlulu ilə fenosafraninin spirtli məhlulunun iştirakı ilə birbaşa titrləməklə təyin eləmişdi. Xromatometrik metodlar çoxdan məlum olsa da münasib indikatorların olmaması səbəbindən geniş tətbiq olunmurdu. 1906-cı ildə L. Brandt indikator kimi difenilkarbazidi təklif eləmişdir. O, kalium-xromatla ikivalentli dəmiri titrləyən zaman bu indikatorun istifadə etmişdi və bu zaman indikator bənövşəyi rəng almışdı.

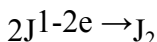
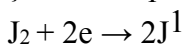
İlk oksidləşmə reduksiya indikatoru — difenilamin praktik analizə Y. Knop tərəfindən 1925-ci ildə daxil edilmişdir. Əvvəllər bu indikatoru ikivalentli dəmirin xromatometrik üsulla təyin edilməsi üçün və müxtəlif oksidləşmə-reduksiya prosesləri üçün istifadə edirdilər. Knop və onun həyat yoldaşı Olqa Kubelkova birlikdə çox sayda triarilmetanın oksidləşmə-reduksiya indikatorları

kimi yararlı olub olmamasını yoxlamışdı. Son zamanlar xemilüminessent oksidləşmə-reduksiya indikatorları kimi siloksen, lüminol və lusigindən istifadə etmək təklif olunur.

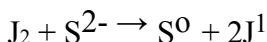
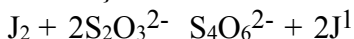
Absorbsiya indikatorları yeni əsrin daha bir nailiyyətidir. Onların birincisi olan fluoresssein xloridlərin argentometrik üsulla təyin edilməsi məqsədilə K. Fayans və O. Xassel tərəfindən istifadə edilmişdir. Bu alimlər indikatorun təsir mexanizminin nəzəri izahını versə də bu məsələ ətraflı şəkildə daha sonra E. Şulek və E. Punqor tərəfindən öyrənilmişdir. Onların nəzəriyyəsinə görə rəngləyici ionlar çöküntünün səthində adsorbsiya edir. Bu ionlar gümüş ionlarını özünə çəkir. Nəticədə pis həll olan məhsul alınır ki, bu məhsulun rəngi indikatorun anionlarının rəngindən fərqlənir. Beləliklə titrləmə nöqtəsi çöküntünün rənginin dəyişməsi əsasında təyin olunur.

Son zamanlar həm turşu-əsassı, həm də oksidləşmə-reduksiya indikatoru kimi istifadə edilə bilən indikatorlar yaradılmışdır. Belə multiformalı indikatorların ilk nümunəsi para-etoksirizoidin olmuşdur.

Yodometriya üsulu oksidləşdirici olaraq yodun, reduksiyaedici olaraq yodid ionunun tətbiq edilməsinə, başqa sözlə sərbəst yodun yodid ionuna və əksinə yodid ionunun sərbəst yoda çevrilməsi prosesinə əsaslanır.

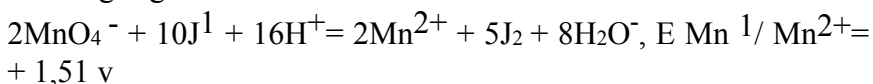


Göstərilən tənliklər dönərdir və bu maddənin oksidləşdirici potensialından asılıdır. $J_2 / 2J^1$ cütünün normal oksidləşdirici potensialı + 0,53 v-dan az olan bütün maddələr sərbəst yodla oksidləşə bilər.



Çünki $E_0 S_4O_6^{2-} / 2S_2O_3^{2-} = +0,15 \text{ v}$ və $E_{S^0/S^{2-}} = -0,51 \text{ v}$

Əgər $J_2 / 2J^1$ oksidləşdirici potensialı yodla reaksiyaya girən maddələrin oksidləşdirici potensialından az olarsa reaksiya sola doğru gedər.



Yodometriyada istifadə olunan reaksiyaların dönərliyi normal oksidləşmə potensialından başqa hidrogen ionlarının qatılığından, nəticədə kompleks, çətin həll olan maddə əmələ gəlməsindən də çox asılı olur.



Bu reaksiya $P^H = 4 - 9$ olduqda sağa doğru, $P^H -$ artıq olduqda ($P^H - 9$) isə sola doğru gedir.



dönər reaksiya tənliyi sulfat turşusu mühitində benzol iştirakı ilə sağa doğru axıra qədər getdiyi halda, flüorid və ya fosfat ionu iştirak etdikdə dəmirin möhkəm kompleks əmələ gətirməsi nəticəsində reaksiya sağa doğru gedir.

Yodun durulaşmış məhlulları sarı rəngli olur. Ona görə də rəngsiz reduksiyaediciləri titrlədikdə özü indikator vəzifəsini də görür. Lakin nişasta və bir çox üzvi həlledicilər bu üsulda çox həssas indikator kimi işləyir.

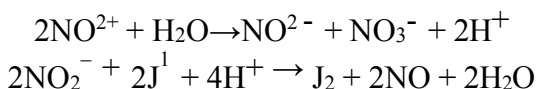
Nişasta məhlulu ilə yodun KJ-də həll edilmiş məhlulunun qarşılıqlı təsiri nəticəsində çox da möhkəm olmayan yod-nişasta adlanan maddə əmələ gəlir. Həmin yod-nişasta birləşməsi intensiv göy rəngli olub, sərbəst yodid ionuna reduksiya olunduqdan sonra rəngsizləşir. Yod-nişasta reaksiyasının həssaslığı çox yüksəkdir və otaq temperaturunda 10^{-5} N məhlullarda həmin rəngi gözlə görmək mümkündür. Lakin temperatur artdıqca yod-nişasta reaksiyasının həssaslığı azalır. Odur ki, yod olan məhlulları nişasta iştirakı ilə ancaq otaq temperaturunda titrləyirlər.

Yodometriya həcmi analiz praktikasına ilk dəfə 1840-cı ildə Dyupaske tərəfindən daxil edilmişdir. O zaman bu üsul yalnız sulfat

turşusu və onun duzlarının titrlənməsində istifadə olunduğu üçün geniş tətbiq sahəsi tapa bilmədi. 1853-cü ildə isə Bunzen, sonra, Şvars yodu natriumtiosulfat ilə titrləməyin mümkün olduğunu müəyyən etdi ki, bu da üsulun geniş yayılmasına səbəb oldu.

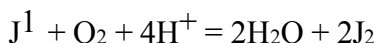
Yodometriya üsulu ilə titrləmə apararkən laboratoriya havasında azot oksidlərinin izinin olmaması titrləmənin günəş işığı olmayan şəraitdə aparılması, yodun uçucu olmasının nəzərə alınması və tədbir görülməsi vacib şərtlərdir.

Azot oksidləri titrlənəcək məhlul tərəfindən udulur və aşağıdakı təhlükə üzrə reaksiyaya girir.



Əmələ gələn azot 2- oksid havanın oksigeni və ya titrlənən məhlulda həll olmuş oksigenlə oksidləşir və NO_2 əmələ gətirir. Azot 4-oksidi asanlıqla nitrat ionu əmələ gətirir ki, o da yenidən yodid ionu ilə reaksiyaya girir və nəticədə yod və azot – 2 oksid əmələ gətirir. Beləliklə turş mühitdə az miqdarda azot oksidləri kalium yodiddən sərbəst yod çıxarır.

Yodometrik üsulla titrləmə apardıqda baş verə biləcək səhvin biri də titrləmənin günəş işığı altında aparılmasıdır. Günəş işığı yodid ionunun havanın oksigeni ilə oksidləşməsini sürətləndirir.



Hidrogenin qatılığını artırmaqla göstərilən reaksiyanı bir qədər sürətləndirmək olar. Yodometriya oksidlərin təyininə ayrılan sərbəst J_2 –un təyini o qədər həssas olmur. Odur ki, yodun çox az miqdarı ilə də xarakterik rəng əmələ gətirən nişasta məhlulundan istifadə edilir. Nişastanın bir üstün cəhəti odur ki, o yoddan başqa heç bir oksidləşdirici ilə rəngli birləşmə əmələ gətirmir.

Nişasta məhlulu hazırlamaq üçün: düyü, buğda və ya həll olan nişasta unundan istifadə edilir. Göstərilən maddələrin 2 qramı çini kasada bir neçə damcı su ilə qarışdırılır və horra halına gətirilir. Hazırlanmış horra 1 litr qaynar suya tökülür, 2-3 dəq qaynadılır. Bəzən bulanlıq olur, ya asılı halda pambığa oxşar kütlə halında

qalır. Belə olduqda o süzülür, sonra istifadə edilir.

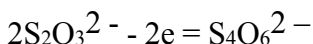
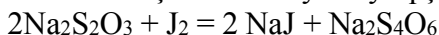
Yodometriyada indikator olaraq bəzən yodun üzvi həlledicilərdən C_6H_6 , $CHCl_3$, CCl_4 , CS_2 və s. işlədilir. J_2 – bu həlledicilərdə həll olaraq xarakterik rəng əmələ gətirir və onun az miqdarını təyin etməyə imkan verir. Müəyyən edilmişdir ki, benzol nişastadan 3 dəfə həssas indikatorendir.

Yodometriyada reduksiyaedicilərin təyini.

$Na_2S_2O_3$ məhlulu ilə yod məhlulu titrlənən yodun tutqun qonur rəngi dərhal rəngsizləşir. Lakin az miqdar yod qaldıqda sarı rəngli olur, gözlə zəif görünür. Titrləmə reaksiyasının axırına yaxın nişasta əlavə edilir.

Yodometriyada sərbəst yodu reduksiya edə bilən bütün maddələri yodometrik üsulla təyin etmək olar. Belə maddələrə $Na_2S_2O_3$ (0,01 v), H_2SO_3 (+0,226 v), H_3AsO_3 (0,57 v), H_3SbO_3 , H_2S (+0,51 v), $SnCl_2$ (0,57 v) və s. reduksiyaedicilər misal ola bilər.

$Na_2S_2O_3$ ilə yodu titrləyərkən indikator kimi nişasta məhlulundan istifadə edilir və o titrləmənin axırına yaxın əlavə edilir. Həmçinin reaksiya soyuq şəraitdə aparılmalıdır.



$Na_2S_2O_3$ – in qram ekvivalenti qram molu qədərdir.

Oksidləşdiriciləri təyin edərkən KJ –dan istifadə etmək olmur. Çünki bu zaman reaksiyanın sonunu təyin etmək olmur. Odur ki, oksidləşdiricilərin yodometrik təyini zamanı artıq miqdar KJ, turşu məhlulu və təyin ediləcək oksidləşdirici birlikdə götürülür, nəticədə oksidləşdiriciyə ekvivalent miqdarda sərbəst yod ayrılır. Ayrılan yod $Na_2S_2O_3$ ilə titrlənir.

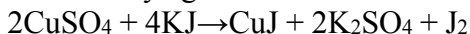
Sərbəst xlor, brom, $KMnO_4$, H_2O_2 üçvalentli dəmir, ümumiyyətlə yodid ionunu sərbəst yoda qədər oksidləşdirir bilən bütün oksidləşdiricilər bu qayda ilə təyin edilir.

Məs:

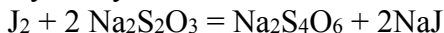


Misin yodometrik təyini.

Cu^{2+} - in təyini üçün ən dəqiq və ən tez icra edilən metodlardan biri də onun yodometrik təyiniyədir. İki valentli mis duzlarının zəif turşulaşdırılmış məhlulu üzərinə KJ əlavə edilir və bu zaman aşağıdakı reaksiya gedir:

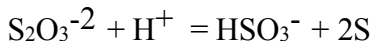


Ayrılan yodu natriumsulfatla titrləyirlər.

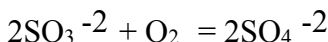
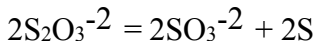


Analiz nəticəsi reaksiya tənliyinə əsasən hesablanır.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – Natriosulfat bəzən hiposulfit də adlanır. Yenidən 2 dəfə kristallaşdırmaqla kimyəvi saf halda almaq olur. Onu distillə edilmiş və qaynadılmış su ilə hazırlamaq lazımdır. Distillə suyu qaynadılmazsa o, tez parçalanır və sərbəst kükürd ayrılır.



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ havanın oksigeni ilə oksidləşir, əvvəl sulfit, sonra sulfat əməmlə gəlir.

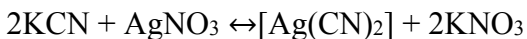


Bundan başqa tiobakteriya adlanan xüsusi mikroorqanizmlərin inkişafı ilə əlaqədar olaraq da titr dəyişə bilər. Həmçinin suda iştirak edən bəzi ionların xüsusilə misin təsiri ilə parçalanma sürətlənir. Natrium-karbonat əlavə edilməsi (0,1 %-ə qədər) bunun qarşısını ala bilər. Deyilənlərdən belə nəticə çıxarmaq olar ki, bu məhluldan yodometrik titrləmədə reduksiyaedici kimi istifadə etmək əlverişli deyil. Odur ki, titrini dəyişmədən uzun müddət saxlamaq üçün karbonat turşusu və uçucu buxarların təsirindən qorumaq lazımdır və titrini kaliumbixromat ilə bir çox başqa oksidləşdiricilərlə təyin etmək olar. (Məs: mis, kalimbromat, kaliumpermanqanat və s.) Bunlardan ən əlverişlisi kaliumbixramatdır. Kaliumbixramat – hiqroskopik deyil titri dəyişmədən uzun müddət qalır, adi qaydada titri hesablanır və

onunla titrləmə aparılır. Reaksiya nəticəsində ayrılan yod natriumtiosulfat ilə titrlənir.

KOMPLEKSOMETRİYA ÜSULU, MAHİYYƏTİ

Kompleksəmələgəlmə reaksiyasına əsaslanan həcmi analiz üsulları kompleksometrik üsullar adlanıb 150 ildən artıqdır ki, məlumdur. 1834-cü ildə bu üsul yodid ionunun təyini üçün verilmişdir. 1851-ci ildə isə Libix sianidlərin təyini üçün kompleksometrik metodu təklif etdi.

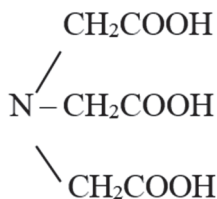


Xloridlərin, bromidlərin, rodanidlərin, sianidlərin və tiokarbamidlərin kompleksometrik titrlənməsi metodları daha geniş yayılmışdır ki, bu merkurimetrik titrləmə adlanır.

Ən çox istifadə olunan titrantlar üzvi birləşmələrdir. Bunlara kompleksonlar, tiollar, kupferon, ditizon və s. aiddir. Üzvi titrantlarla titrləmə zamanı ekvivalent nöqtəni müəyyən etmək üçün metalloxtrom indikatorlardan, yaxud elektrokimyəvi metodlardan istifadə olunur. Kompleksonometriyada ən çox praktiki olaraq axıra qədər gedən sürətli titrantın sərfinə səbəb ola biləcək əlavə proseslərin baş vermədiyi reaksiyalardan istifadə olunur.

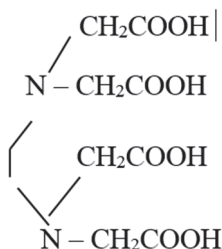
Kompleksonometrik metodlar adətən az seçicidirlər. Metodun seçiciliyi daha çox titrantın tərkibində hansı donör atomun olmasından asılıdır. Məs. Kalium yodidlə titrləmə zamanı seçicilik çox yüksəkdir, çünki yodid ionları yalnız cıvə ionları ilə komplekslər gümüş, bismut və s. ionlar ilə çöküntülər əmələ gətirir. Ammonyak və poliaminlər də kompleksonlarla müqayisədə daha seçicidirlər və yalnız Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg və Ag ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Bütün bunlara baxmayaraq həcmi analiz metodunda kompleksonlar böyük əhəmiyyətə malikdirlər. Həcmi analizdə kationlarla daxili kompleks birləşmə əmələ gətirmə prinsipi əsasında işlədilən amin polikarbon turşuları və onların törəmələri komplekson adlanır. 1944-cü ildə Q.Şvarsenbax tərəfindən kompleksonların tətbiqi təklif edilmişdir.

Komplekson 1 – nitriltriasetat turşusu



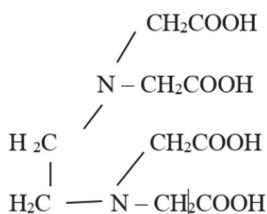
Bu üç əsaslı turşudur.

Komplekson IV və ya diamintsikloheksan tetraasetat turşusudur.

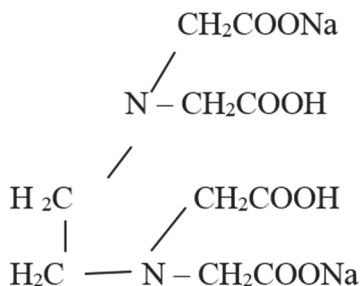


Komplekson II və komplekson III də ən çox işlədilən titrantlardır. Bunlardan daha çox istifadə olunanı etilendiamin tetraasetat turşusunun (EDTA) iki əvəzolunmuş natrium duzudur ki, buna Trilon B də deyilir.

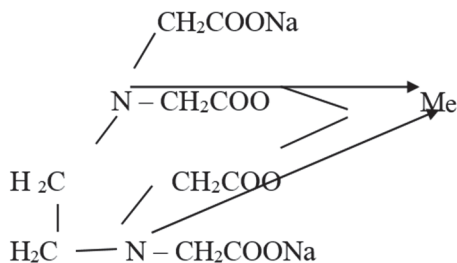
Komplekson II – EDTA



Komplekson III – Trilon B



EDTA – altıdentantlı liqantdır. Metal kationu dörd oksigen atomu və iki azot atomu vasitəsilə birləşə bilər. Dentantlığı aşağı olan liqantlarla müqayisədə EDTA bir çox üstünlüyə malikdir. Kompleksonlar metal kationları ilə komponentlərin nisbəti 1:1 olan kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər.



Trilon B Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , CN^- , PO_4^{3-} və s. ionların təyininə istifadə olunur. Əmələ gələn kompleks birləşmələr olduqca möhkəmdir. Bir çox suda çətin həll olan qeyri üzvi duzlar Trilon B də həll olur. Məs. BaSO_4 da Trilon B də həll olur. Müxtəlif kationların Trilon B ilə kompleks əmələ gətirməsi mühitin turşuluğundan çox asılıdır. Odur ki, reaksiya zamanı bufer qarışıqdan istifadə edərək, turşuluğu istənilən səviyyədə saxlayırlar.

Kompleksonometriya üsulunda istifadə olunan indikatorlar da təyin ediləcək ion ilə daxili kompleks əmələ gətirən üzvi birləşmələrdir. Lakin bu zaman əmələ gələn birləşmə rəngli olmalıdır, eyni zamanda Trilon B-nin təyin ediləcək ion ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmənin möhkəmliyi həmin ionun

indikatorla əmələ gətirdiyi birləşmənin möhkəmliyindən yüksək olmalıdır. Əgər indikator ionunu R ilə işarə etsək onda hər hansı metalın təyində gedən reaksiya tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar.



Göy rəngli Qırmızı



Qırmızı Rəngsiz Göy rəngli

Müxtəlif kationlarla reaksiya zamanı kationun yükündən asılı olmayaraq kompleks əmələ gəlmədə bir anion iştirak edir və 2H^+ ayrılır. Reaksiyanın gedişi hidrogen ionlarının qatılığından çox asılıdır. Bir çox kationlar ammonium buferi mühitdə titrlənir. Çox möhkəm kompleks əmələ gətirən kationlar turş mühitdə də titrlənə bilər.

İşçi məhlul $\text{Na}_2\text{H}_2 \text{ EDTA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ götürülür. Bu duz təmiz halda asan alınırıqda yaxşı həll olur, saxlanmaya davamlıdır. Adi halda 0,3% nəmi özündə saxlayır, onun titrini müəyyən etdikdə bunu nəzərə almaq lazımdır. Bu duzun titrini Zn duzları ilə də təyin etmək olur. Bunun üçün dəqiq çəkili metallik Zn-in HCl –də məhlulu hazırlanır və onunla titrləmə aparılır. Bu zaman EDTA 0,1 mol / l –dən aşağı qatılıqlarda götürülür.

EDTA-dan istifadə etməklə aparılan titrimetrik üsullarda əsasən turşu əsas indikatorlardan istifadə edilir. Metal duzunun neytral məhluluna artıq miqdarda titrlənmiş $\text{Na}_2\text{H}_2 \text{ EDTA}$ əlavə edilir. Reaksiya zamanı ayrılan hidrogen qələvi ilə titrlənir. Bu üsul çox az metal üçün tətbiq edilir.

Kompleksometriyanın inkişafı metal ionu ilə intensiv rəngli birləşmə əmələ gətirən və metal indikator deyilən maddələrin tapılması ilə daha da artdı. Belə indikatorların ilk nümayəndəsi mureksid adlanır ki, o da bir təsadüf nəticəsində alınmışdır. Mureksid purpur turşusunu ammonium duzudur. Bu indikator öz rəngini bir çox kationların təsiri ilə P^H –dan asılı olaraq dəyişir. Mureksid kalsium duzları ilə qırmızı rəngli, kobalt, nikel və mis

ilə sarı rəngli birləşmələr əmələ gətirir. Bundan başqa erioxrom qara T indikatoru da istifadə olunur ki, bu indikator bir çox metal ionları ilə rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Bu indikator qaldıqda davamsız olduğu üçün parçalanır. Bunlardan başqa trifenilmetan boyaqları da indikator kimi işlədilir.

TRİLON B-nin TİTRİNİN TƏYİNİ

Trilon B-nin empirik formulu $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – dur. Bəzən susuzlaşdırılmış Trilon B də işlədilir. Trilon B 120-140⁰ –də qızdırıldıqda kristallaşma suyunu itirir. Reaksiya nəticəsində molekulda metal kationlarının oksidləşmə dərəcəsindən asılı olmayaraq iki hidrogen atomu metalla əvəz olunur. Ona görə də bu duzun ekvivalent çəkisi

$$E_{\text{TB}} = \frac{\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2} = \frac{372,36}{2} = 186,18$$

Təcrübədə ən çox trilon B-nin 0,1 , 0,5 və 0,01 normal məhlulları işlədilir.

Məhlulun titrini təyin etmək üçün çox zaman maqnezium sulfatın eyni normalıqlı məhlullarından istifadə olunur. Lazımı pH yaratmaq üçün ammonium buferindən istifadə olunur. Ammonium buferini hazırlamaq üçün 54 q ammonium xlorid, NH_4OH -də həll edilir və iestillə suyu ilə bir litrə qədər durulaşdırılır.

Büret cizgiyə qədər trilon B məhlulu ilə doldurulur, konusvari kolbaya pipet vasitəsilə 20 ml 0,05 N, yaxud 0,01 N MgSO_4 tökülür, 100 ml destillə edilmiş su ilə durulaşdırılır, 5 ml ammonium bufer məhlulu əlavə edilir və üzərinə 5-6 damla 0,5 %-li qara erioxrom T-nin spirtdə məhlulu tökülür. Məhlul qırmızı rəngə boyanana qədər titrlənir. Reaksiyaya sərf olunan trilon B-nin həcmi qeyd edilir. Bu titrləmə prosesi üç dəfə təkrar edilir və analizin nəticəsi hesablanır.

$$V_{TB} = \frac{VMgSO_4 \cdot VMgSO_4}{VTB} = \frac{0,05 \cdot 20,0}{VTB} q - ekv/l$$

düsturdan titr tapılır.

$$T_{TB} = \frac{N \cdot E}{1000} = \frac{NTB \cdot 186,12}{1000} q/ml$$

SUYUN CODLUĞUNUN TƏYİNİ

Suyun codluğu trilon B vasitəsilə təyin olunur. İndikator kimi əsasən erioxrom qara T tətbiq olunur. Codluq vahidi kimi bir litr suda həll olmuş kalsium və maqnezium ionlarının milliqram ekvaivalentlərinin sayı götürülmüşdür.

Pipet vasitəsilə codluğu təyin ediləcək sudan müəyyən həcm 20, 25, 50 ml konusvari kolbaya keçirilir. Üzərinə ümumi həcmi 100 ml olana qədər destillə suyu tökülür. 5 ml ammonium buferi qarışığı əlavə edib üzərinə 7-8 damla erioxrom qara T məhlulu tökərək qarışdırılır. Bu zaman məhlul qırmızı çaxır rənginə boyanacaq. Alınan qarışıq kompleksion ilə titrlənir. Titrlemə prosesi göy rəngə boyanana qədər davam etdirilir. Bu qayda ilə titrləmə 2-3 dəfə təkrar edilir. Sonra analiz nəticəsi hesablanır.

$$C = \frac{NTB \cdot VTB \cdot 1000}{V_{H_2O}} mq - ekv/l$$

Əgər codluğu ayrılıqda kalsiuma və maqneziuma görə hesablamaq lazım gələrsə ayrıca nümunədə kalsiumu oksalat şəklində çökdürüb maqneziumu təyin edirlər. Fərqlə görə kalsiumlu codluq tapılır.

Göstərilənlərə əsasən deyə bilərik ki, titrləmə üsulları içərisində kompleksiondan istifadə reaksiyaları böyük əhəmiyyət kəsb edir. Demək olar ki, bütün kationlar kompleksionla möhkəm kordinatsion əlaqə əmələ gətirir. Odur ki, kompleksionometriya üsulu universaldır, istifadə sahəsi müxtəlif obyektlərdir. İşçi məhlulları davamlıdır, ekvivalent nöqtəsini təyin etmək üçün indikatorlardan və fiziki-kimyəvi üsullardan istifadə edilir. Bu üsulun dəqiqliyi 0,2-0,3 %-dir. Bu üsul inkişaf etdirilir. Yeni-yeni kompleksionlar sintez edilir və üsulun istifadə sahəsi genişlənir.

XROMATOQRAFİK ANALİZ, MAHİYYƏTİ

Xromatoqrafiyanın tarixi həkim F. F. Runqenin təcrübə işlərindən başlayır. O, bir çox rəngli birləşmələri süzgəc kağızma damcıladarkən onların konsentrik dairələr şəklində yayılmalarını müşahidə etmişdi. O, bunları “rənglərin kimyası” (1850) əsərində izah etmişdir. Kapilyar analizin xromatoqrafiyadan öncə məlum olduğu qeyd olunur. 1861-ci ildə X. F. Şenbayn ozon üzərində vəsfi sınaqlar apararkən, su məhlulunu süzgəc kağızının üzərinə damcıladır. Bu zaman onun həll olmuş məhlullardan daha tez yayıldığını və məhlulların kağızı müxtəlif dərəcədə ayrı-ayrı rənglədiyini müşahidə edir. Şenbayn işini onun şagirdi F. Hoppelsröder davam etdirmiş, ilk nəticələrini 1861-ci ildə nəşr etdirmişdir. Hoppelsröder bütün həyatını bu sahədəki tədqiqatlara həsr etmiş və 1901-ci ildə yekun monoqrafiya dərc etdirmişdir. Kapilyar analiz kağız xromatoqrafiya ilə çox oxşardır. Yeganə fərq ondan ibarətdir ki, xromatoqrafiyada tədqiq olunan məhlulu süzgəc kağızma tökdüyümüz halda, kapilyar analizdə süzgəc kağızının yan zolağını məhlulun içərisinə salırıq. Kağız xromatoqrafiyasında həll olunmuş maddələr həlledicinin sürətindən asılı olaraq yayılır, kapilyar analizdə isə məhlulun yayılması hündürlük ilə, yəni müxtəlif məhlulların kağız üzərinə qalxması ilə təyin olunur.

Beləliklə son metodun həssaslığı, kağız xromatoqrafiyasının həssaslığından aşağıdır.

1900-cü ildə D. T. Dey Parisdə keçirilən I beynəlxalq neft konqresində neftin ayrı-ayrı fraksiyalara ayrılmasına dair apardığı tədqiqatların nəticələri haqqında məruzə təqdim etmişdir. Dey neft nümunələrini fuller torpağı ilə doldurulmuş kalonkalardan keçirirdi və nəticədə bir sıra ayrı fraksiyalar alırmırdı. Dey ilə eyni zamanda və ondan xəbərsiz halda S. K. Kvitka da belə bir nəticələri işləyib hazırlamışdı. Neftin analizi sahəsində E. Albrext və K. Engler də faydalı işlər görmüşdür.

1903-cü ildə Mixail Svet adsorbsiya hadisəsinə dair öz məşhur məqaləsini nəşr etdirmişdir. O, 1871-ci ildə Rusiyada anadan olmuşdur. Hələ uşaq olarkən ailəsi İsveçrəyə köçmüşdür.

Təhsilini orada alaraq 1894-cü ildə elmlər doktoru dərəcəsinə almışdır. Dissertasiya işinə görə H. Devi mükafatına layiq görülmüşdür. 1896-cı ildə Rusiyaya qayıtmış, 1901-ci ildə Varşavaya köçmüşdür. Orada bitkilərin anatomiya və fiziologiyası kafedrasında asistent kimi çalışmış. 1908-ci ildə Varşava Politeknik institunda botanika üzrə professor elmi dərəcəsinə layiq görülmüşdür. 1-ci dünya müharibəsi ərəfəsində institut Nijniy Novgoroda köçürülmüşdür və bir müddət orada yaşadıqdan sonra Voronejə köçmüş və 1919-cu ildə varam xəstəliyindən vəfat etmişdir.

Onun 1903-cü ildə dərc olunmuş məqaləsini xromatoqrafiyaya giriş kimi qəbul etmək olar. Təcrübələrin birində Svet bitki ekstraktlarını inulinlə doldurulmuş kalonkalardan keçirmişdir.

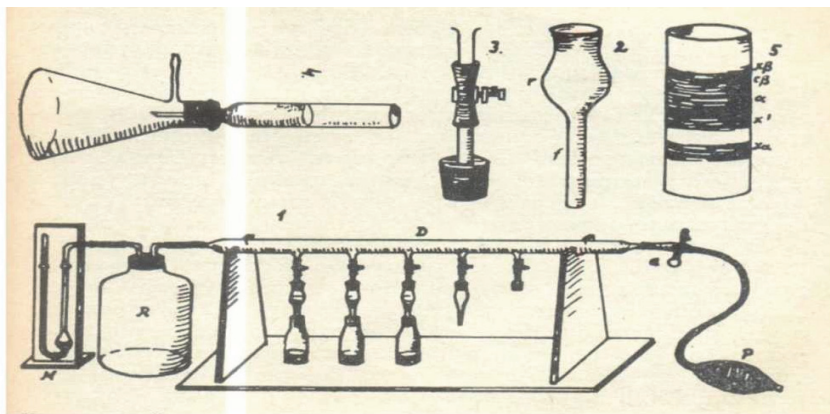
“Adsorbsiya hadisəsini tozlardan süzmə prosesində öyrənmək daha məqsəduyğundur. Əvvəlcə qıfın ucundan rəngsiz maye damcılayır, daha sonra sarı rəngli karotin gəlir. Həmin vaxt inulin kolonkasının üstündə açıq-yaşıl dairə, daha sonra aşağısında sap-sarı dairə yaranır. Kolonkanın liqroinlə yuyulmasından sonra hər iki dairə (həm yaşıl həm də sarı) daha da genişlənir və kolonka boyu aşağı düşür”,

Sonrakı illərdə Svet bu metodu detallarına qədər işləmiş və 1906-cı ildə Dary etdirmişdir.

“Əgər petrolein efirində həll olunmuş xlorofili kolonkadakı adsorbentdən süzsək mən burada şüşə boruva sıx doldurulmuş kalsium-karbonat suspenziyasından istifadə edirəm) piqmentlər kalonka boyu yuxarıdan aşağıya doğru yayılacaq və adsorbsiyaya uyğun olaraq rənglənmiş zonalar əmələ gələcək. Güclü adsorbsiyaya uğrayan maddələr zəif adsorbsiya olanları kolonkanın dibinə, aşağısına doğru sıxışdırır. Piqmentlərin ardınca kolonkadan həlledici keçirtsək bölgü daha tam olacaq. Prizmadan keçən günəş şüası ayrı-ayrı şüalara bölündüyü kimi, piqment qarışığı da kalsium-karbonatla doldurulmuş kolonkadan keçərək ayrı komponentlərə bölünür. Bundan sonra onları vəsfi və miqdarı analiz etmək olar. Burada aldığımız nümunə xromatoqramma, metod isə

xromatoqrafiya adlanır. Mütləq qeyd etmək lazımdır ki, bu metod təkcə pıqmentlər qarışıqının tədqiqi üçün deyil həm də rəngli və rəngsiz kimyəvi birləşmələr üçün yararlıdır”.

Şəkildə alimin istifadə etdiyi cihaz göstərilir. Svetin bu metodu xromatoqrafiya adlandırması təsadüfi deyildir. (Yunan dilində xpcopa rang, Ypaipq yazmaq). Bu ad metodun prinsiplərinə uyğun olsa da, tədqiqatların əksəriyyətində qarışıqlar rəngsiz olur. Svet işləyib hazırladığı metodu tətbiq edərək müəyyənləşdirmişdi ki, yaşıl yarpaqlardan alınmış ekstrakda 2 xlorofil, 4 ksantofil və karotin vardır.



Svetin xromatoqrafik qurğuları. Şəkil Svetin məqaləsindən götürülmüşdür.

Svet öz işlərinin nəticələrini 1910-cu ildə nəşr etdirdiyi monoqrafiyada ümumiləşdirmiş, lakin bu elmi işlər elm aləmində maraqla qarşılanmamışdı. Hətta müasirlərinin bir çoxu bu tədqiqat işlərinə böyük şübhə ilə yanaşmışdılar. Yalnız 20 ildən sonra R. Kun bu analiz metodunu yenidən canlandıraraq, onu karotionidlərin öyrənilməsinə tətbiq etmiş və həmin dövrdən xromatoqrafiya sürətlə inkişaf etməyə başlamışdır.

Paylanma xromatoqrafiyasında (A. Martin və R. Sinq 1941-ci il) analiz edilən qarışıqın komponentlərinin paylanma sabitlərindəki

fərqdən istifadə etmişlər. Ayrılma prosesində qarışıq bir-birində həll olmayan və ya qismən həll olan iki faza arasında paylanaraq biri mütəhərrik, digəri isə daşıyıcıda möhkəm birləşmişdi. Sonralar Martin və əməkdaşları daşıyıcı kimi süzgəc kağızından istifadə etmiş və beləliklə kağız xromatoqrafiyasının əsasını qoymuşdur. A. Martin və A. Ceyms paylanma xromatoqrafiyasının əsasında ayrılmanı qaz xromatoqrafiyasına tətbiq edərək daha bir analitik metodu -qaz xromatoqrafiyasını işləyib hazırlamışlar.

İON MÜBADİLƏSİ

Əfsanəyə görə Moisey möcüzə yaratmışdır. O, ağac budağını acı və duzlu dəniz suyuna salıb suyu içməyə yararlı hala salmışdı. Əgər Moiseyin göstərdiyi möcüzəni nəzərdən keçirtsək onda ion mübadiləsinin praktik tətbiqini həmin vaxtdan başlayaraq hal-hazırkı geniş tətbiqinə qədər bir neçə əsr davam etdiyini söyləmək olar.

1850-ci ildə Q. Tomson və C. Vey torpağı ammonium-sulfat və ammonium-karbonatla işlədikdə müəyyən edirlər ki, torpaq ammoniyakı udur, kalsium isə məhlula keçir.

İon dəyişdiricilərin analitikada tətbiqi bizim əsrdən başlamış və bu sahədə yenə birincilər sırasında kimyaçılar yox bioloqlar durmuşlar. I dünya müharibəsinin sonunda biokimyaçılar qarşısında ammoniyakın və kreotinin ayrılması dururdu. Lakin kreotini tutmaq üçün kifayət qədər qan kömürünə malik deyildilər. Ammoniyakın və kreotinin ion üsulu ilə ayrılması tələb olunurdu. 1917-ci ildə O. Folin və D. R. Bell bu məqsədlə sintetik aliminium-sulfatdan istifadə etməyə başlamış, nəticədə bu uducu ammoniyakı udmuş, kreotin isə məhlulda qalmışdır. Sonra ammoniyak həmin uducudan qələvi ilə işləməklə ayrılmış və Nessler reaktivi ilə təyin edilmişdi.

Təbii seolitlər qüvvətli turşularda həll olur, qələvilərdə isə parçalanır. Buna görə də onların adsorbent kimi tətbiqi məhduddur. Amma sintetik ion mübadiləli qatranların meydana çıxması ion mübadiləsinin xeyli genişlənməsinə səbəb oldu. İlk sintetik qatran 1935-ci ildə B. Adamsom və E. Holmsom tərəfindən fenol və

formaldehid əsasında alınmışdır. Ondan çox geniş istifadə olunurdu. İon mübadiləsinə aid ilk monoqrafiya O. Samuelsona məxsusdur.

İon mübadiləsi metodunun digər analitik metodlarla birlikdə tətbiqi daha effektivdir. Bu sahədə ən mühüm nəaliyyətlərdən biri ion mübadiləli xromatoqrafiyanın yaranmasıdır. Bu metoddan 11 diünya müharibəsi zamanı ABŞ-da nüvə parçalanmasının məhsullarını ayırmaq üçün istifadə edirdilər. Belə hesab edilir ki, bu üsulu 1944-cü ildə E. Rassel və əməkdaşları birlikdə həyata keçirmişdir.

İon mübadiləli qətranlarda oksidləşmə-reduksiya prosesi də baş verə bilər. Ayrılmanın bu metodunu ilk dəfə B. Sansoni təklif etmiş, təcrübədə isə Y. İnsedi tətbiq etmişdi.

Məşhur rus botaniki və biokimyəçisi M.S. Svet tərəfindən 1903-cü ildə dinamik şəraitdə udma hadisəsinə əsaslanan çox komponentli homogen sistemlərin ayırma metodu olan xromatoqrafik analizin əsas mahiyyəti verilmişdir. Sonralar

M.S. Svet bu üsulun nəzəri əsasını tədqiqatın aparılma qaydasını və bir tətbiq nümunələrini də göstərdi. M.S. Svet botanik olduğu üçün o dövrdə ən maraqlı obyekt olan, tərkibi və xassələri haqqında çox səhv məlumatlar verilmiş xlorofili seçdi. O, başa düşürdü ki, tərkibi çox mürəkkəb olan bu maddənin tərkibinin öyrənilməsi üçün elə bir ayırma metodu işləyib hazırlamaq lazımdır ki, nəticədə ayrılan maddələrin quruluşunda heç bir dəyişiklik baş verməsin. O, adsorbsiya hadisələrinə xüsusi diqqət yetirərək nəticədə özünün çox effektiv, hətta spektral analizə nisbətən daha universal olan ayırma metodunu kəşf etdi. Bu metod maddənin cüzi miqdarlarını təyin etməyə və ayırmağa imkan veridiyinə görə fiziki-kimyəvi üsulları geridə qoyur, kimyəvi üsullarla ayrılması mümkün olmayan ən mürəkkəb qarışıqları ayırmağa imkan verir, müasir elmi-texniki tərəqqinin bir çox müvəffəqiyyətlərini təmin edirdi. Odur ki, bu universal analiz üsulunun alimin müasirləri tərəfindən soyuq qarşılınması təəssüf doğurur. Elementlərin ayrılmasının ən effektiv üsullarından biri olan xromatoqrafik analiz qələvi və qələvi torpaq metallarını, nadir torpaq elementlərini, transuran elementləri, sirkonium və hafnium

kimi əkiz elementləri ayırmağa imkan verir. Həmçinin transuran elementləri uranın əsas kütləsindən ayırmağa radioaktiv parçalanmanın məhsullarını bir-birindən ayırmağa, halogenlərin oksigenli turşuların, amin turşuların, vitaminlərin, hormonların antibiotikləri və s. ayrılmasının, spektral təmiz maddələr alınmasının etibarlı üsuludur.

Metodun mahiyyəti çox sadədir. Əgər bir ucunda kiçik dəyişən olan şüşə borunu qabaqcadan pambıq tıxacla örtüb istənilən həlledicidə həll olmayan və adsorbsiya qabiliyyətinə malik məsaməli bərk maddə ilə doldursaq və oradan maddələr qarışığının məhlulunu buraxsaq qarışıqdakı maddələrin müxtəlif adsorbsiyasına əsasən kalonkada (şüşə boruda) paylanaraq müxtəlif maddələrdən ibarət halqalar əmələ gələcəkdir. Kalonkanın yuxarı hissəsində yüksək adsorbsiya qabiliyyətinə malik maddələr, aşağı hissədə isə nisbətən zəif adsorbsiya olunan maddələr toplanırlar. Tədqiq olunan məhlulu kalonkadan buraxdıqda ilk əvvəl maddələrin ayrılması baş vermir. Amma sonra həlledicinin təmiz məhlulunu əlavə etdikdə həlledici axınının təsirindən adsorbsiya olunmuş maddələr üstən aşağı hərəkət etməyə başlayırlar. Maddələr müxtəlif sürətlə hərəkət etdiklərindən kalonkaya təmiz həlledici əlavə etdikdə maddələrin bir-birindən ayrılması baş verir və kalonkada ayrı-ayrı maddələrin verilmiş adsorbentlə udulma ardıcılığı müəyyənləşir. M.S. Svet-in rəngli məhlullar və rəngsiz adsorbentlərlə işlədiyindən kalonkada rəngli zonalar əmələ gəlir. O, yazırdı: spektrdəki işıq şüaları kimi mürəkkəb pigmentin bir-birinin ardınca sorbet sütununda paylanaraq vəsfi və miqdarı təyin olunmalarına imkan yaradır. Bu qayda ilə alınan preparatı o, xromatoqramma, analiz metodunu isə xromatoqrafik analiz adlandırmışdı. M.S. Svet böyük elmi xidməti ondadır ki, o, təkcə yeni metod hazırlamamış, həmçinin onun universallığını da görmüşdü. Bu metodun təkcə rəngli maddələrin ayrılmasına deyil, rəngsiz maddələrin də ayrılmasına imkan verəcəyini söyləmişdi.

Xromatoqrafik analizin müasir metodlarının ən səmərəli təsnifatı homogen qarışıqların komponentlərinin kolonkanın materialı ilə qarşılıqlı təsirinin təbiətini nəzərə alır. Bu əlamətinə

görə: a) molekulyar xromatoqrafiya və b) xemosorbsiya xromatoqrafiyalarını fərqləndirir. Molekulyar xromatoqrafiya öz növbəsində adsorbsiya və absorbsiya xromatoqrafiyalarına bölünür. Bunlara paylanma xromatoqrafiyası isə özündə ion mübadiləli xromatoqrafiya, çökdürmə, adsorbsion-kompleksəmələgətirmə və oksidləşmə-reduksiya xromatoqrafiyalarını birləşdirir.

Qeyri-üzvi analizdə əsasən xromatoqrafik analizin beş üsulu tətbiq edilir:

1. İon mübadiləsi xromatoqrafiya. Bu üsulun sorbentləri təbii və ya sintetik qeyri-üzvi və ya üzvi bərk olan dəyişdiricilərdir. Ayrılmanın əsasında xromatoqrafik məhlulun ionlarının ionitin mütəhərrik ionları ilə müxtəlif dərəcədə mübadilə olunmasına və özlərinə ekvivalent miqdarda eyni yüklü ionların desorbsiyasına əsaslanır.

2. Paylanma xromatoqrafiyası. Mühüm sorbentləri müxtəlif hidrofob (slikagel, selluloza və s.) və ya hidrofob (teflon, polietilen və s.) toz şəkilli maddələr öz səthlərində su və ya üzvi fazanı saxlaya bilən maddələrdir. Qarışıqın komponentlərinin ayrılmasının səbəbi onların iki müxtəlif faza arasında paylanma əmsalının müxtəlifliyidir.

3. Çökdürmə xromatoqrafiyası. Sorbentləri kimyəvi aktiv maddələr olub, təsirsiz daşıyıcıların səthində qarışıqın komponentləri ilə az həll olan çöküntülər əmələ gətirirlər. Ayrılmanın əsasında əmələ gələn çöküntünü həllolma qabiliyyətinə əsaslanan çökmə ardıcılığı durur.

4. Adsorbsiya – kompleksəmələgəlmə xromatoqrafiyası. Sorbentləri – kömür və ya başqa daşıyıcılar olub, kompleksəmələgətirici üzvi reagentlə birlikdə metal ionları ilə davamsızlıq sabitləri müxtəlif olan komplekslərin əmələ gəlməsi əsasında ayrılmaadır.

5. Oksidləşmə reduksiya xromatoqrafiyası. Sorbentləri – alüminium oksid, ion mübadiləsi qətranlar, jelatin (həlməşikvari maddələr) və ya başqa maddələr xromatoqrafik məhlulun komponentləri ilə oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına daxil ola bilən maddələrdir. Ayrılmanın əsasında oksidləşmə-reduksiya

məruz qalan komponentlərin oksidləşmə-reduksiya potensialındakı fərqlərdir.

M.S.Svet tərəfindən təklif olunmuş absorbsiya xromatoqrafiyası öz əhəmiyyətini itirməmiş, daha da inkişaf etmiş və üzvi analizdə geniş tətbiq sahəsi tapmışdır. Üzvi sınıqlarda həmçinin ion mübadiləli, paylanma, qaz, qaz-maye, gel- xromatoqrafya üsullarından geniş istifadə edilir.

Xromatoqrafik analiz metodlarının qeyri-üzvi və üzvi maddələr arasında bölgüsü tamamilə şərtidir. Məs. qaz-maye xromatoqrafiyasının son zamanlar qeyri-üzvi analizdə metalların xelat birləşmələrini ayırmaq üçün tətbiqi məlumdur. Həmçinin qaz xromatoqrafiyasının germanium-4-xloridin başqa xloridlərlə iştirak etdikdə təyini yerinə yetirilmişdir. Xromatoqrafik analiz çox az miqdarda maddə və ya maddələrin hətta izləri belə olduqda həyata keçirilə bilər. Metodun məhz bu xüsusiyyəti radioaktiv parçalanmanın 1 ml məhlulunda Mendeleyevimün bir neçə atomunu aşkar etməyə imkan vermişdir.

Maddələrin tək-tək ayrılması, onların vəsfi təyini bilavasitə xromatoqrafik üsulla yerinə yetirilə bilər; miqdarı təyin etmələr üçün isə xromatoqrafik ayrılma sanki hazırlıq mərhələsidir. Hal hazırda xromatoqrafik analizin miqdarı metodları müvəffəqiyyətlə inkişaf etdirilir.

Xromatoqrafik analizdə istifadə olunan bütün ionidlər iki sinfə bölünür.

1. Öz tərkiblərində turşu qalığı saxlayan ion dəyişdiricilər – kationitlər (həll olmayan turşular)

2. Öz tərkibində əsas qrupları saxlayan iondəyişdiricilər anionidlər (həll olmayan əsaslar).

İonidlərin mühüm əlamətlərindən biri onların tərkibində ionogen qrupların olmasıdır. Hal hazırda ionidlərə müəyən ümumi tələblər verilir. Bu tələblər aşağıdakılardır.

1. İonit bərk olmalı, suda və üzvi həlledicilərdə həll olmamalı. Turşuların, qələvilərin və oksidləşdiricilərin təsirinə davamlı olmalıdır.

2. O. kifayət qədər mübadilə tutumuna malik olmalıdır, yəni tərkibində kifayət qədər ionogen qruplar saxlamalıdır.

3. İonit mexaniki cəhətdən möhkəm olmalıdır. İon mübadiləsinə həyata keçirmək üçün proses maddələrin dissosiasiyasını təmin edən mühitdə aparılmalıdır.

Əgər ionitlə məhlul arasında kation mübadiləsi baş verirsə ionit kationit, əgər anion mübadiləsi baş verirsə anionit adlanır.

Kationitlər və anionitlərdən əlavə amfoter ionidlər də məlumdur ki, şəraitdən asılı olaraq kation və ya anionları mübadilə edirlər. Çünki tərkiblərində turşu və əsasi xassəli ionogen qruplar vardır. Kationitlərin kimyəvi formulları şərti olaraq RH və ya RNa kimi işarə edilir. Anionitlərin kimyəvi formulları şərti olaraq $R1NH + CHI$ kimi ifadə oluna bilər. İon mübadiləsi prosesi dönerdir, yəni udulmuş ionları asanlıqla məhlula keçirmək olar. Bunun da böyük praktiki əhəmiyyəti vardır.

Nəhayət tərkibində həm turşu, həm də əsasi xassəli ionogen qruplar saxlayan qarışıq ion mübadiləli sorbentlərin hazırlanması da mümkündür.

İonit zərrəciklərinin forma və ölçüləri onun şişə bilən və şişə bilməyən qrupa mənsub olması ilə müəyyənləşdirilir. Təbii ion dəyişdiriciləri maddələrin mübadilə həcmının kiçik və az selektiv olması yeni tip uducuların yaradılmasına zərurət doğurdu ki, həmin uduculara indi də texnikada böyük əhəmiyyət kəsb edən sulfokömürləri göstərmək olar. Xarici görünüşünə görə qara rəngli antrasiti xatırladan parlaq dənəciklərdən ibarət olan bu iondəyişdirici yarımsintetik maddə hesab edilə bilər, Çünki onun istehsalıda xammal kimi təbii maddə istifadə olunur. Belə ki, sulfokömürləri daş kömürü yüksək temperaturda qatı sulfat turşusu ilə emal etməklə alırlar. Son zamanlar polimerləşmə və ya kondensləşmə reaksiyası ilə alınan sintetik iondəyişdirici materiallardan istifadə edilməyə başlamışdır. Belə iondəyişdiricilərin makromolekullardan ibarət hissəciyi hiss olunacaq dərəcədə əsasi və turşu xassəsinə malik olur.

Sintetik qətranlardan istifadə etməklə ən müxtəlif xassəli, geniş çeşidli iondəyişdiricilər hazırlamaq mümkündür. İşlətməzdən

əvvəl ionidlər çox yüklü ionlardan və həll olan kiçik molekul birləşmələrdən təmizləmək lazımdır. İonidin aşağı molekul birləşmələrdən təmizlənməsi çətin olduğu üçün onlar analizin sonrakı gedişinə mane olurlarsa təmizlənmədən istifadə olunur. Lakin yeyinti məhsullarının, dərman maddələrinin qanın süzülməsi üçün tətbiq olunan ionidlər çox dəqiq təmizlənmə prosesi tələb edir. Odur ki, ionidləri əvvəlcə xüsusi, təmiz HCl-lu su ilə, sonra qələvi, daha sonra uzun müddət distillə suyu və nəhayət etil spirti ilə yuduqdan sonra analiz üçün hazır hesab edirlər. Son zamanlar ionidlər xalq təsərrüfatının bir çox sahələrində geniş tətbiq olunur. Ən çox su təchizatı işlərində sənaye tullantılarından qiymətli metalların cüzi miqdarlarının çıxarılmasında yeyinti sənayesində tibdə geniş tətbiq olunur.

Bir çox sənaye sahələri üçün duzlardan tamamilə təmizlənmiş su tələb olunur.

Bu məsələni də xromatoqrafik analiz üsulu ilə həyata keçirirlər.

Duzlardan təmizlənmiş suyun xeyli hissəsi sellüloz və kağız sənayesində, külsüz süzgəc kağızları və xüsusən də tibdə tənzip və pambıq hazırlanmasında işlədilir. Həmçinin duzlardan təmizlənmiş su bir sıra kimya, rezin, elektrotexnika sənayesi sahələrində tətbiq olunur.

İonitlər kəşf olunana qədər suyun duzsuzlaşdırılması fiziki yolla həyata keçirilirdi. Odur ki, ionitlərin tətbiqi xeyli iqtisadi səmərəliliyi səbəbindən də sənaye miqyasında geniş tətbiq sahəsi tapmışdır. Nəhayət deyə bilərik ki, xromatoqrafik analiz üsulu universallığı, yüksək effektivliyi, əməliyyatların və aparatların sadəliyi ayrılan maddələrdə kimyəvi dəyişikliklərin baş verməməsi və metodu yüksək həssaslığı kimi çox mühüm üstünlüklərə malikdir.

Metodun mühüm çatışmayan cəhətlərindən xromatoqrafik təcrübənin nisbətən uzun müddətə aparılması, xüsusilə də xassələri bir-birinə son dərəcə yaxın olan maddələri və elementləri ayırmaq lazım gəldikdə vaxtın itkisi misal ola bilər.

Xromatoqrafik metodun tətbiqinin əsas istiqaməti maddələrin mürəkkəb qarışıqlarının elementlərə və komponentlərə ayrılması olmuşdur. Buna baxmayaraq xromatoqrafik analiz üsulu maddələri qatılaşdırmaq, onların təmizliyini yoxlamaq, həmçinin təmizləmək, xassələrini və quruluşlarını öyrənmək üçün də geniş tətbiq olunur.

ÇÖKDÜRMƏ ÜSULLARI VƏ MAHİYYƏTİ

Bu metod təyin ediləcək maddənin titrli məhlul vasitəsilə miqdarca həll olmayan bir birləşmə şəklində çökdürüb sərf olunan titrli məhlulun həcminə əsasən təyin edilməsinə əsaslanır.

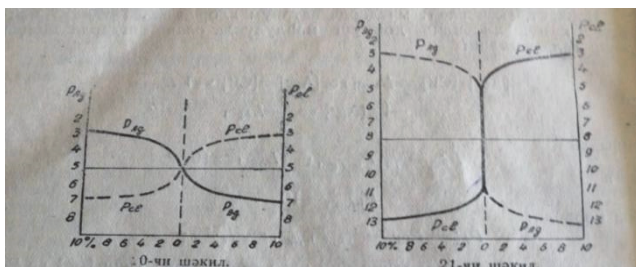
Həcmi analizdə yalnız praktiki həll olmayan çöküntü alınan reaksiyaları tətbiq etmək mümkündür. Odur ki, həcmi analizdə tətbiq oluna bilən çökdürmə reaksiyaları nisbətən azdır. Məs. artıq doymaq, natamam çökmə, kolloid halına keçmə kimi proseslər bir çox çökdürmə reaksiyalarının həcmi analizə tətbiq olunmasına mane olur. Çox zaman çökdürmə reaksiyalarının ekvivalent nöqtəsini görmək və onu dəqiq qeyd etmək olmur. Məlum olduğu kimi həcmi analizdə tətbiq olunan reaksiyaları tamamilə axıra çatmalıdır. Lakin nəzəri olaraq həll olmayan çöküntülər olmadığına görə çökdürmə reaksiyaları tamamilə axıra çatmır. Bunun üçün çox zaman çökdürücü maddə məhlulunu artıq işlətmək lazım gəlir, yəni çox zaman məhlula çöküntü ilə eyni iona malik bir elektrolit əlavə etmək lazım gəlir. Digər tərəfdən həcmi analizdə dəqiq, ekvivalent miqdar çökdürücü maddə tökmək lazımdır. Bunları nəzərə aldıqda həcmi analizdə yalnız praktiki həll olmayan çöküntü alınan reaksiyaları tətbiq etmək mümkündür. Deməli həcmi analizdə tətbiq oluna bilən çökdürmə reaksiyaları nisbətən azdır. Bu reaksiyalar aşağıdakı tələbata uyğun olmalıdır.

1. Çöküntü praktiki həll olmayan olub, tez ayrılmalıdır.
2. Ekvivalent nöqtə indikator vasitəsilə asan təyin olunmalıdır.
3. Titrlemə prosesində kənar ionların adsorbsiyası olmamalıdır.

İstifadə olunan işçi məhlullara uyğun olaraq çökdürmə üsulları argentometriya, merkurometriya, merkurimetriyaya ayrılır. Argentometriyada işçi məhlul kimi gümüş nitrat, merkurometriyada civə 1 nitrat, merkurimetriyada civə 2 nitratdan istifadə olunur.

Gümüşün hallogenli birləşmələrinin həllolma qabiliyyəti çox azdır. Ona görə də çökdürmə metodunun əsasi gümüş ilə həll olmayan çöküntü verən anionların təyin edilməsindən ibarətdir. Odur ki, çökdürmə metodunda işlənən işçi məhlul rolunu əsasən gümüş nitratın titrli məhlulu ifa edir.

Çökdürmə üsulu ilə titrlədikdə çökdürücü ekvivalent miqdarda götürülür. Bu metodun dəqiqliyi təyin edilən ionun tam çökməsindən, reaksiyanın sonunu dəqiq təyin etməkdən asılıdır.



Ekvivalent nöqtəsinin dəqiq təyini çöküntünün təmiz olmasından asılıdır. Titrlemə zəif sürətlə, şiddətli qarışdırmaqla aparılmalıdır ki, adsorbsiya, yerli doyma hadisəsi üçün şərait yaranmasın. Çökdürmə metodunda titrləmənin sonunu təyin etməyə uyğun gələn üç əsas metod vardır.

1. İndikatorsuz metod – Gey Lüssak metodu
2. Gümüş nitratla rəngli çöküntü alma metodu:
 - a) kalium xromat tətbiqi metodu – Mor metodu
 - b) dəmir üç sulfat tətbiqi metodu – Folqard metodu
3. Adsorbsiya indikatorları tətbiqi metodu – Fayans metodu

İndikatorsuz metod. Lap əvvəllər tətbiq olunurdu. Belə ki, titrləməni məhluldan götürülən damcını işçi məhlul ilə yoxlamaqla çöküntü əmələ gəlməsi kəsilmə qədər aparırdılar. Reaksiyanın sonunu təyin etmək üçün titrləməni bir neçə dəfə təkrarlamaq lazım gəlir. İşin aparılması çox çətin və əziyyətli olduğu halda reaksiyanın

sonu yenə də aydın görünür. Buna baxmayaraq bəzi hallarda bu metod tətbiq olunur.

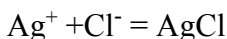
Kalium xromat tətbiqi metodu. Bu metodla işlədikdə neytral mühit yaradılır. Indikator olaraq kalium xromat məhlulu işlədilir. Burada həmişə xloridi nitrat vasitəsilə titrləyirlər. Belə ki, titrləməni məhluldan götürülən damcını kalium xromat əlavə edərək sabit qırmızı çöküntü əmələ gələnə qədər gümüş nitrat məhlulu ilə titrləyirlər. Rəngli məhlulları titrləmək üçün bu metoddan istifadə oluna bilməz. Eyni zamanda məhlulda xromat ionu ilə çöküntü verə biləcək digər ionlar olduqda da istifadə etmək olmaz.

Dəmir üç sulfat tətbiqi metodu.

Bu metodla titrləmə turş mühitdə aparılır. Indikator olaraq dəmir ammonium zəyindən istifadə edilir və gümüş nitrat ammonium rodanidlə titrlənir. Müəyyən həcmdə gümüş nitrat məhlulu götürüb bir qədər dəmir ammonium zəyi məhlulu əlavə edilir, sonra aminonium rodanidlə sabit qırmızı rəng əmələ gələnə qədər titrlənir. Bu zaman məhlulda cıvə duzu olarsa rodanidlə həll olmayan çöküntü əmələ gətirdiyi üçün bu metod tətbiq oluna bilinəz. Həmçinin məhlulda rodanidi oksidləşdirə biləcək maddə olmamalıdır.

Adsorbsiya indikatorları tətbiqi metodu.

Bu metod təyin ediləcək ionun çöküntüstünün məhlulda adsorbsiya qabiliyyətinə əsaslanır. Hallogenid olan məhlula lazımı indikator (fioletsein, iozin) əlavə etdikdən sonra indikator adsorbsiya olunaraq rəngini dəyişənə qədər gümüş ionu məhlulu tökürlər. Reaksiyanın qurtarması indikatorun rənginin dəyişməsi ilə eyni zamanda əmələ gəlir. Rəngin dəyişməsi indikator ionlarından birinin çöküntü tərəfindən adsorbsiya olunması ilə izah edilir. Fərz edək ki, xlor ionu məhlulda fioletsein iştirakı ilə gümüş nitratla titrlənir



AgCl çöküntüsü məhlulda ona yaxın olan ionları adsorbsiya etmək qabiliyyətinə malikdir. Əvvəlcə məhlulda xlor ionları artığı var ki, o adsorbsiya olunur və çöküntü mənfi yüklənir. Ekvivalent

nöqtəyə yaxınlaşdıqda gümüş ionlarının miqdarı xlor ionlarının miqdarına bərabərləşir. Bu anda hər iki ion eyni qüvvə ilə adsorbsiya olunur. Nəticədə AgCl hissəcikləri netrallaşır və çökür. Məhlul şəffaflaşır, sonra gümüş nitratın artığı olduqda çöküntü gümüş ionlarını adsorbsiya edib müsbət yüklənir. Aydındır ki, ekvivalent nöqtəyə yaxınlaşdıqda çöküntünün səthində yükün işarəsi dəyişəcək, yəni müsbət olacaq. Belə ki, flioretsein turşu xarakterli üzvi boyaqdır və onun qüvvətli rəngli anionu AgCl çöküntüsü tərəfindən adsorbsiya olacaq. Nəticədə çöküntünün rəngi dəyişəcək ki, bu da reaksiyanın sonunu göstərəcək. Bu metodda adsorbsiya hadisəsi böyük rol oynadığından həmin metod adsorbsiya metodu adını almışdır.

Çökdürmə metodunda da titrləmə zamanı ionların qatılığının dəyişməsinə oksidometriya və neytrallaşma metodunda olduğu kimi titrləmə əyrisi vasitəsilə göstərmək olar. Belə ayrılərə çökdürmə metodunun titrləmə ayriləri deyilir. Titrləmə ayrilərini tutuşdurduqda belə nəticəyə gəlirik ki, çökdürmə metodu ilə titrləmə apardıqda alınan çöküntünün həll olma qabiliyyəti az olduqca reaksiyanın sonu daha aydın görünə bilər.

Merkurometriya və merkurimetriyaya metodu.

Bu metodda işçi məhlul kimi cıvə 1 nitrat və cıvə 2 nitrat götürülür. Bildiyimiz kimi cıvə duzları zəhərlidir və həddindən artıq ehtiyatlı olmaq lazımdır. Cıvə ionu hallogenid, sianid və rodanidlə az dissosiasiya edən birləşmə əmələ gətirir. Ekvivalent nöqtəsinə çatdıqdan və xlor ionlarının hamısı birləşdikdən sonra cıvə 2 ionu natriumnitroprussid, yaxud difenilkarbazonla göy rəng əmələ gətirməsi nəticəsində reaksiyanın sonu təyin edilir.

Çökdürmə metodlarının titrləmə səhvi.

Neytrallaşdırma metodunda indikatorlardan asılı olan titrləmə səhvinə hesab etməyə dair bir ümumi tənlik çıxarmışdıq.

$$\text{Titrləmə səhvi} = \frac{a \cdot V_2}{n \cdot V_1} \cdot 100\%$$

burada a indikatorun həssaslığı:

V_2 -titrləmənin sonunda məhlulun həcmi:

V_1 -məhlulun əvvəlki həcmi;
n-verilən məhlulun normallığıdır.

Bu tənlik. ümumiyyətlə titrləmə səhvini təxmini olaraq hesab etdiyinə görə çökdürmə metodlarına da tətbiq oluna bilər.

Çökdürmə metodu analitik kimyada içməli suda xlor ionunun miqdarının təyində gümüş nitrat məhlulunan qatılığının dəqiq müəyyən edilməsində kalim xloridin tərkibində olan xloridin miqdarının təyində geniş istifadə olunur.

İçməli suda xlor ionunun miqdarı təyini

Tədqiq olunan sudan müəyyən həcm götürüb üzərinə indikator olaraq kalium xromat əlavə edir, 0,01 normal gümüş nitrat məhlulu ilə titrləyir və sərf olan həcmə əsasən suda olan xlor ionlarının miqdarını təyin edirlər. Gümüş nitrat məhlulunun sərf olan miqdarı adətən az olduğuna görə indikatora sərf olunan gümüş nitratin miqdarını nəzərə almadıqda analiz nəticəsində çox səhv olur. Odur ki, məhlulun rəngini dəyişdirməyə sərf olan gümüş nitratin həcmi ümumi sərfdən çıxaraq analiz nəticəsini hesablayırlar. Başqa sözlə işə indikator düzəlişi əlavə edirlər.

İşin gedişi, büret 0 bölgüsünə qədər titri məlum olan 0.01 normal gümüş nitrat məhlulu ilə doldururlar. Erlenmeer kolbasına tədqiq olunan sudan pipetlə 100 ml tökürlər. Üzərinə 10 damla kalim xromat məhlulu əlavə edib gümüş nitratla titrləyirlər. Titrləməni məhlulun rəngi bir az qizarana kimi davam etdirib a ml. Sonra titrlənmiş məhlulu 150 ml-ə uyğun gələn həcmə qədər destillə edilmiş su ilə durulaşdırıb məhlulun rəngi 1-ci dəfədə olduğu kimi dəyişdikdə titrləməni kəsib büretin göstərişini qeyd edirlər. Sonra məhlulu 200 ml-ə qədər su ilə durulaşdırıb 5 damla kalium xromat məhlulu əlavə etdikdən sonra titrləməni davam etdirirlər. Məhlulun rəngi 1-ci dəfədə olduğu kimi dəyişdikdə titrləməni kəsib büretin göstərişini qeyd edirlər-c ml.

Başqa bir 250 ml-lik Erlenmeer kolbasına tədqiq olunan sudan pipetlə 100 ml tökürlər. Üzərinə 10 damla kalium xromat məhlulu əlavə edib gümüş nitratla titrləyirlər. Titrləməni məhlulun rəngi bir

az qızarana kimi aparırlar ki, sonra bu məhluldan da standart məhlul kimi rəngi tutuşdurmaq üçün istifadə edirlər və titrləməni məhlulun rənginin standart məhlulun rənginə uyğun olmasına qədər davam etdirirlər. Sonra indikator düzəlişini aşağıdakı tənliklə hesablayırlar.

$$A = \frac{(b-a)+(c-b)}{2} \cdot 4 = 2(c-a)$$

A-indikator düzəlişidir.

Indikator düzəlişini, yəni yalnız məhlulun rəngini dəyişməyə sərf olunan gümüş nitrat məhlulunun həcmi 200 ml qarışıqğa sərf olan məhlulun ümumi müqdarından çıxaraq xlor ionlarına sərf olan gümüş nitrat məhlulunun həcmi tapırıq - B ml.

$$C-A=B\text{ml.}$$

Bu nəticəni aldıqdan sonra analiz nəticəsi hesablanır:

1000 ml 0.01 normal gümüş nitrat $\frac{Cl}{100}$ q xlor ionu göstərir.

$B^+K_{AgNO_3}$göstərir.

$$3,546 \cdot B^+ K_{AgNO_3} \text{ mql}$$

yəni tədqiq olunan suyun hər litrində $3,5 \cdot 46BK_{AgNO_3}$ xlor ionu vardır.

İNSTRUMENTAL ANALİZ METODLARI

Elektrogravimetriya

Cismin elektrik keçirmə xüsusiyyəti uzun müddət bundan əvvəl məlum olub, amma statik elektrik XVIII əsrin sonlarından öyrənməyə başlanılıb. 1780-ci ildə elektrik nəzəriyyəsinin yaradıcılarından biri hesab olunan Luici Qalvani özünün bir sıra təcrübələrini aparmışdır. Qurbağanın ayağına mis sıxac bağlayır və ona dəmir lövhə ilə toxunur, bu zaman qurbağanın əzələləri yığılır. Növbəti 10 ildə Qalvani öz araşdırmalarını “heyvanların elektrikləşməsi” sahəsində aparırdı. Onun təcrübələri böyük sensasiyaya səbəb oldu. Sonralar bu təəcübləndirici eksperimentlər çoxlarını maraqlandıрмаğa başladı, belə ki, bu təcrübələri böyükklər də kiçiklər də aparmağa çalışırdılar.

1800-cü ildə Aleksandr Volt ilk qalvanik elementi yaratdı və sonralar bu Volt batareyası adlandırıldı. Volt batareyası 30-dan artıq üst-üstə qoyulmuş sink və gümüş disklərdən ibarət idi. Bu diskləri bir-birindən turşu və ya duz məhlulları hopdurulmuş kəsik parçalar ayırırdı. Bu üsulla ilk dəfə ən asan cərəyan mənbəyi alındı. Onu uzun müddət istifadə etmək olurdu. Tezliklə laboratoriyalarda böyük Volt batareyaları hazırlamağa başladılar (bəzilərinin içərisində 1000-dən artıq disklər olurdu). Bonapart Napaleon özü Devinin təqdim etdiyi batareyaların quraşdırılmasına icazə verdi.

1800-cü ildə iki ingilis kimyaçısı A. Karlayl və D. Nikolson müəyyən etdilər ki, suya cərəyanla təsir etdikdə parçalanma baş verir. U. Kruyksen müəyyən etdi ki, metallar mənfi elektrodun təsirindən, turşular isə müsbət elektrodun təsirindən çökür. Kruyksen elektrikle metalları çökdürməklə vəsfi analiz etmək fikrini irəli sürdü və misi təyin etməyin təsvirini verdi. Biz K. Pfaffanın kitabında misin sinklə çökdürülməsi haqqında oxuya bilərik.

1808-ci ildə H. Devi özünün məşhur təcrübələrini apardı. Volt



*Hemfri Devi (1778-1829)
Portreti Tomas Lourens
hazırlamışdır.*

batareyasının köməyi ilə elektrikin təsirindən qələvi və torpağı (hansı ki, əvvəllər element hesab edirdilər) tərkib hissələrinə ayırdı və yeni metalları seçib ayırdı.

Hemfri Devi (1778-1829) ən böyük kimyaçılardan biridir. O, öz fəaliyyətinə tibb müəssisələrində işləməklə başlayır (Pnevmatik İnstitutu). Azot elementinin ən aşağı oksidləşmə dərəcəsini müəyyən etdi (şənləndirici qaz). Sonra Devini yeni əsası qoyulmuş Korolev İnstitutuna dəvət etdilər. Orada o, yaxşı mühazirələr oxumağı

ilə tezliklə məşhur oldu. Əsasən bu vaxtlar ərzində Devi böyük kəşflər etdi, ancaq o, istirahətə də vaxt tapırdı. O, parad paltarını laboratoriyada işlədiyi paltarın üstündən geyinirdi. Deyirdilər ki, bir dəfə o, qəbula gedəndə 5 corabı üst-üstə geyinmişdir.

Devi ilk dəfə xlorun element olduğunu söylədi. Həmçinin o, elektrik qövsünü və filiz lampasını kəşf etməklə daha da tanındı. Lakin ondan soruşanda ki, sən özünün hansı kəşfini önəmli hesab edirsən, o cavabında deyir: “Faradey”. Faradey öz fəaliyyətinə Devi ilə başlamışdır. Devi öləndə onun hələ 50 yaşı tamam olmamışdı.

Elektrolizin vəsfi analizə tətbiqi N. Fişerin işləri ilə başladı. O, 1812-ci ildə bu üsulla arseni tapmışdı. 1830-cu ildə A. Bekkerel elektroliz prosesində qurğuşun və manqanın müsbət elektrodda çökdüyünü müəyyən etdi. A. Kotsi bu hadisəni duz məhlullarının identifikasiyası üçün istifadə etdi. 1815-ci ildə Qolte de Klobri elektrik cərəyanını tətbiq etməklə zəhərli maddələrin aşkar edilməsi üsulunu təklif etdi. O, əvvəlcədən təmizlənmiş azot turşusu ilə platin

metalları çökdürdü. Ş. Depres elektrolitik üsulla qurğuşunu misdən ayırdı. Bu zaman mis anodda, qurğuşun isə katodda çökdü.

1864-cü ildə Uolkot Gibbs ilk dəfə metalların miqdarı təyininə elektrolitik reduksiyadan istifadə etdi. O, elektrodun üzərində reduksiya edərək çökən metalı çəkirdi. Mis katodunu təyin etmək üçün platin putadan istifadə edirdilər, onu da bunzenin mənfi elektroduna birləşdirirdilər. Müsbət elektrodu isə platin məftilə birləşdirirdilər. Gibbs hidrogen-sulfid məhlulunda çöküntü əmələ gəlməsi başa çatana kimi məhluldan elektrik buraxırdı (yoxlama məhlulun az bir hissəsində aparılırdı). Elektrolizin sonunda putanı distillə suyu ilə yuyub, sulfat turşusu ilə qurudurdu və sonra çəkirdilər. Qibbs bu üsulla nikeli ammoniyak mühitində analiz etdi.

K.Lukov kimyaçıdır dəmiryolu kompaniyasında xidmət etmişdir. Gibbsdən asılı olmadan o, metalların miqdarı təyini üçün elektrolizdən istifadə etmişdir. 1865-ci ildə o, yazırdı ki, hələ 1860-cı ildə mis və gümüşü kalium-sianid məhlulunda elektrolitik yolla təyin edirdilər.

Misin elektolitik yolla təyini məşhurlaşdı və tezliklə bir-birinin ardınca sinkin, qurğuşunun, cıvənin, kadmiumun və manqanın analitik təyini üsulları işlənib hazırlandı. 1880-ci ildə A. İver metalların elektrolitik yolla ayrılma üsulunu işləyib hazırladı. O, kadmiumla sinki bir- birindən ayırdı, elektrolizi əvvəl qələvi sonra isə sirkə turşusu məhlulunda aparırdı.

Aleksandr Klassen ilk olaraq cərəyanın təsir gücünü və elektroliz zamanı tətbiq olunan gərginliyi öyrəndi. O, həmçinin elektrik sxeminə ölçü cihazını daxil etdi. O, qalvanik elementi akkumulyatorla əvəz etdi və isti məhlullardan istifadə edilməsinin məqsədəuyğun olduğunu sübut etdi. Bütün bu yeniliklər intensiv qarışıqların sürətli elektroliz metodu ilə analiz etməyə imkan verirdi. Klasserin elektroqravimetriyaya aid olan “Elektrik üsulu ilə miqdarı analiz” adlı ilk kitabı 52 səhifədən ibarət idi; 20 il keçdikdən sonra onun 336 səhifədən ibarət olan 5-ci buraxılışı çıxdı. Bu müddət ərzində elektrolitik metodlarının sayı çoxalmışdı.

Uzun müddət elektrod kimi platin putadan istifadə etmişlər. Sonra Q. Pavək disk formasında olan torşəkilli bürünc elektroddan

istifadə etməyi təklif etdi. K. Vinkler silindrə burularaq sarınmış torşəkilli elektrodlardan istifadə etdi. Belə elektrodlar — platin teldən ibarət spiral anodlar bizim dövrümüzdə də geniş yayılmışdır. Fırlanan anod, qarışdırılan elektrolit N. Klobuxov tərəfindən elmə gətirilmişdir.

Elektrokimya nəzəriyyəsinin inkişafı bir çox mürəkkəb hadisələrə aydınlıq gətirdi. M. Le Blan bir çox metalların duz məhlullarını ayırmaq üçün lazım olan yüksək gərginliyi müəyyən etdi. Ostvald institunun əməkdaşı Q. Freydenberq bu nəticələrdən istifadə edərək müxtəlif metalların çökmə potensialını dəyişdi və onları ayırmağa cəhd elədi.

Müxtəlif elektrodlarla aparılan çoxsaylı təcrübələr sonda göstərdi ki, ən yaxşı elektrodlar platin və bir az da maraqlı olan cıvə elektrodudur. U. Gibbs ilk dəfə cıvə katodunda metalları çökdürmüşdü və onları amalqama şəklində təyin etməyə çalışdı. K. Lukov cıvə kadodunun köməyi ilə sink və cıvəni amalqamalanmamış metallardan – dəmir, kobalt, nikel və manqandan ayırdı. Çökmə anının potensialına nəzarət edilməsi ilk dəfə Q. Send tərəfindən təklif olunmuşdur, bu məqsədlə köməkçi elektrodan istifadə edilirdi. K. Ulqren daxili elektrolizə aid ilk işi yazılmışdır, amma bu metodu Sendin adı ilə bağlayırlar.

Elektroqrafiya özü ilə bərabər elektroqrametriya analiz metodunu da gündəmə gətirdi. Bu metod yüksək keyfiyyətli analiz metodudur, analiz zamanı nümunədə hər hansı bir dəyişkənlik müşahidə olunmur. Bu metodun əsas prinsipi belədir: analiz edilən birləşmə anod funksiyasını yerinə yetirir. Anod katoddan neytral duz və reagent hopdurulmuş uzun dar nəmli süzgəc kağızı ilə ayrılır. Bu metodu 1929-cu ildə bir-birindən xəbərsiz A. Qlazunov və Q. Fris işləyib hazırlamışdır.

Kulonometriya – bilavasitə Faradeyin qanunlarından istifadə etməklə analitik məqsədlər üçün yaradılmış müqayisə metodudur. Bu metodda elektrik oyuğundan keçən elektrikin miqdarı ölçülür. Bu metod yalnız dəqiq elektrod prosesləri ilə müşayiət olunan və əlavə proseslərin müşahidə olunmadığı əsas reaksiyalarda istifadə oluna bilər. Kimyəvi reaksiyaların son anında analiz aparılır,

məsələn, turşunun təyini zamanı əsasən turşu-əsas indikatorundan istifadə olunur. Analitik praktikaya kulonometriyanı 1938-ci ildə L. Sebellə və Z. Şomodi gətirdi. Onlar gümüşü kulonometriya ilə işlədilər və duzlu məhlulların, sulfat turşusunun, rodanidin, hidrazinin, natrium-hidroksid və hidroksilaminin standart titrləməsini həyata keçirdilər.

OPTİKİ METODLAR

Hal-hazırda analitik kimyanın optiki metodları iki istiqamətdə inkişaf etməkdədir. Birinci istiqamət xüsusi analitik əməliyyatların tətbiqi, ikinci xətt isə instrumental metodların təkmilləşdirilməsidir. Optiki metodlara spektroskopiya, spektroqrafiya, alov fotometriyası, spektrofotometriya və kalorimetriya aiddir. Lakin bu üsullar arasındakı sərhədlərin qeyri-müəyyən olduğunu da qeyd etmək lazımdır.

Spektroskopiya çox qədim optiki metod olub onun əsasını İssak Nyuton qoymuşdur. 1666-cı ildə o müşahidə etdi ki, əgər işıq mənbəyi ilə ekranın arasına prizma qoysaq bu zaman qəfəsin dar aynası genişlənir və rənglənir. Bu müşahidədən alim belə nəticəyə gəlmişdir ki, günəş işığının tərkibi rəngli işıq şüalarından ibarətdir və onlar sındırma əmsalına görə fərqlənir. Işıq şüalarının səpilməsi də bu əmsal ilə əlaqədardır. Nyuton müxtəlif prizmalarda linzalarla eksperimentlər apardı, yarığın enini dəyişdi. Son anda yarığın eni 1 mm, uzununu isə 25 sm olan spektr aldı.

Spektroskopiyanın inkişafının əsas addımlarından birini də S. A. Marqraf atmışdır. O, natrium və kaliumun alovu müxtəlif rəngə boyadığını müşahidə etdi. Qələvi-torpaq metalların alovda şüalanmasını isə ilk dəfə T. Lovits müşahidə etdi.

1800-cü ildə görkəmli astronom U. Qərşel Günəş şüalarının müxtəlif spektrlərinə uyğun gələn temperaturaları ölçdü və müəyyən etdi ki, qırmızı spektrin oblastında o daha yüksəkdir. Qərşel qırmızı spektr sahəsini hər hansı görünməyən şüalanma ilə işlədikdə temperaturun daha da qalxdığını müşahidə etdi. Bir neçə ildən sonra İ. Ritter ultrabənövşəyi şüaları kəşf etdi. O, bu şüaların gümüş-

xloridə təsir etdiyini müəyyən etdi və sonra həmin şüaları kəşf etdi. İ. Ritter bu şüaların reduksiya etmə qabiliyyətini öyrəndi və enerjisini ölçdü, sonra müəyyən etdi ki, bu şüaların enerjisi bənövşəyi spektrin enerjisindən yüksəkdir.

1802-ci ildə U. Q. Vollaiston Günəş spektrindəki qara xətti müəyyən etdi. Ancaq o, öz kəşfinə qarşı diqqətsiz və maraqsız idi. Həmin ildə T.Yunq difraksiya qəfəsindən istifadə edərək müxtəlif spektr xətlərinin dalğa uzunluğunu hesabladı.

1814-cü ildə Y. Fraunhofer Günəş spektrində qara xətti yenidən müəyyən etdi. Fraunhofer kasıb bir ailənin 10-cu uşağı idi, yazmağı və oxumağı 15 yaşına qədər bilmirdi. O, şüşə emalatxanasında işləməyə başlayır və həmin vaxtda bina dağılır. Oğlanın üzərinə şüşə qırıntıları tökülür. Ancaq onu uçuğunun altından sağ və xəsarət almadan çıxarırlar. Bu hadisə haqqında xeyirxah bir tacir yerli mətbuatda oxuyur və bu uşağı öz himayəsinə götürür. Fraunhofer ısrarla oxuyur və sonralar işlədiyi firmanın ortağı olur. Sonra isə Bavar elmi akademiyasının üzvü olur. O, ömrünün cavan çağında 39 yaşında vəfat edir.

Fraunhofer müxtəlif prizmalarda işığın səpələnməsini öyrənərək müəyyən etdi ki, bu spektrlərin alınan sərhəddi o qədər də dəqiq deyildir. O işıq mənbəyi kimi şam işığından istifadə edərək təcrübəni təkrarladı və müəyyən etdi ki, qırmızı və sarı spektr xətləri arasında aydın xətt mövcuddur. Müşahidəçi bu xəttin sındırma əmsalını ölçmək istədi, lakin bu təcrübəni günəş işığı ilə təkrarlayarkən onun yerində qara xətt olduğunu gördü. Fraunhofer bu spektri öyrənmək üçün universal cihaz hazırladı. O, bundan sonra çoxlu sayda qara xətlər aşkar elədi və sübut etdi ki, onlar günəş spektrindən çıxır yəni, cihazdan çıxmır. Fraunhofer bu xəttin diaqramını qurdu. O, görünən xətti əlifbanın böyük hərfləri ilə işarələdi, çox da hiss olunmayan xətləri isə kiçik hərflərlə işarələdi. Fraunhofer V və N xətləri arasında 754 dənə kiçik xətt olduğunu müəyyən etdi. Ancaq bu işlər nəşr olunduğu dövrdə heç bir təcrübə maraq doğurmadı və Fraunhofer qeyd etdi ki, sonrakı kəşflərlə digər alimlər məşğul olsun. O, heç fikirləşmirdi ki, onun bu kəşfi nə vaxtsa lazım olacaq.

Məşhur bir astronomun oğlu olan gənc C. Qerşel 1822-ci ildə alovun müxtəlif rənglərə boyanmış spektrlərini tədqiq edərkən deyirdi: “Çox güman ki, bu rənglər maddənin rəngli molekulları tərəfindən yaranır, belə ki, molekullar sakit vəziyyətdən sonra intensiv hərəkətdə olur”.

Doğrudur, Qerşel temperaturu təyin edərkən alovun bütünlüklə sarı rəngə boyanmasına natriumun səbəbkar olduğuna şübhə ilə yanaşırdı.

U. Telbot 1826-cı ildə alovun spektrini öyrənmək üçün cihaz quraşdırdı və bununla da fotoqrafiya onun adı ilə tarixə düşdü. O, fitilə tədqiq edilən birləşmənin məhlulunu hopdurur, sonra onu qurudur və yandırır. Alovun şüasını yarıqdan və prizmadan ötürür və spektrin ekranda təsvirini öyrənir. O, praktik olaraq spektral analizi primitiv variantda aparırdı. Tədqiqatçı hiss etdi ki, kalium duzu xarakterik qırmızı şüalanma verir, amma natrium duzu sarı rəngli şüa verir. Buna əsasən Telbot ilk dəfə olaraq xarakterik rəngin yaranması ilə təyin olunan komponentin xassəsi arasında əlaqənin mövcud olduğu fikrini irəli sürdü.

1832-ci ildə D. Brüster fərz edirdi ki, günəş spektirinin qara xətti ona görə əmələ gəlir ki, şüalanmanın bir hissəsi günəşi əhatə edən qaynar qazdan ayrılır. O, bunu təcrübi yolla sübut etdi: azot turşusunun buxarından işıq axını buraxdıqda spektrdə qara xətt əmələ gəlirdi. Ümumiyyətlə hələ əvvəllər U. Müllər işığı brom və ya yodla doldurulmuş borudan keçirdi və bunula spektrdə qara xətt əmələ gəldiyini göstərdi.

Gənc Qerşel ilk dəfə olaraq spektrin şəklini çəkdi (1840). O, günəş işığının şüasını bromlanmış işıqəhəssas kağızın dar yarığından keçirdi. Alınmış şəkli öyrənərək Qerşel təyin etdi ki, ultrabənövşəyi sahənin eni təsəvvür ediləndən də böyükdür və qara xətt bu sahədə infraqırmızıdan enlidir. C. Dreyper də eyni istiqamətdə işlər aparırdı. O, lazım olan eni yarıqda almağa imkan verən qurğu quraşdırdı. Dreyper işığı iki metal qayçının yarığından keçirirdi, mikrometrik vintin köməyiylə də vəziyyəti nizamlayırdı. Doğrudur, spektrin şəkli Qerşeldə olduğu kimi aydın deyildi. Dreyper spektrin ağ ekranda proyeksiyasını elə alırdı ki, xətti qeyd

etmək mümkün olsun. Yalnız görünən bənövşəyi sahədə o, 600-dən çox xətt sayırdı. Dreyper gec olsa da spektri almaq üçün difraksiya qəfəsindən istifadə etdi.

Bütün bu araşdırmalar bir nəticəyə gətirib çıxardı: günəş spektrində udulan xətt ilə alovun emissiyası zamanı alınan xətt eynidir.

A. Anqstrem böyük bir məqalə çap etdi və həmin məqalədə bərk və qaz halında olan maddələrin spektrləri arasındakı əsas fərqlərin təsvirini verdi. Bu məqalədə o, göstərirdi ki, nəinki metallar, hətta onların birləşmələri də spektr xətləri verə bilər. Anqstrem spektr xətlərinə yönəlmiş kəşflərə çox yaxınlaşmışdı. O, günəş və qığılıcı spektrinin diaqrammasını müqayisə edərək belə bir fikir söylədi: “Onlara baxanda bizdə belə bir təəssurat yaranır ki, birinci ikincidən arxadadır”. Bu ideya Q. Kirxof tərəfindən sonra inkişaf etdirildi.

Amerika alimi D. Olter 1854-cü ildə deyirdi: “Bir elementin buraxdığı spektri digər elementlərin spektrlərindən zolaqların sayına görə fərqlənir, onların intensivliyini və vəziyyətini müşahidə etməklə elementləri fəqləndirmək olar... Ola bilsin ki, polyarlaşmış işıqda görünən rəng hər hansı elementin olduğunu göstərir. Çox güman ki, prizmanın köməyi ilə ulduz və günəş elementlərini də tədqiq etmək olar”. Olter görünən sahədə spektr xətlərinin ayrıca xətlərini müəyyən etdi və onu cədvəl formasında çap elədi.

1856-cı ildə V. Svan müəyyən etdi ki, R-xətli spektrin yaranma səbəbi natriumun iştirakına görədir və bu xətt spektrdə elementin qatılığı 1:2500000 atom sayı olduğu zaman aşkar olunur. Bu xətt ilə natriumu müəyyən etmək olar. Q. Helmholt kvars prizmasından günəş spektrinin ultrabənövşəyi sahəsinin tədqiq olunması üçün istifadə etdi. E. Robike ilk dəfə spektrin alınmasında elektrik qövsündən istifadə etdi.

1859-cu il spektroskopiyaya üçün daha məhsuldar dövr olmuşdur. Y. Plyuker qazların spektr sırasını almaq üçün həmin qazı germetik örtüklü borunun içərisinə yerləşdirdi və bu üsul ilə onun səciyyəvi xüsusiyyətlərini öyrəndi. Bundan başqa Plyuker hidrogenin 3 spektr xəttini almışdır. V. S. Van der Villiqen elektrodun materialının

qazların spektrinə təsirini araşdırdı. Metalların duzlarının elektrod üzərindən buraxılmasını həmçinin elektrodlar arasındakı məsafələrin təsirini öyrəndi. Nəhayət həmin ildə Q. Kirxhof və R. Bunzen ilk spektroskopla aparılan təcrübənin nəticələrini nəşr etdirdilər. Bu da analitik kimyanın yeni bir sahəsinin əsasını qoydu.

Q. KİRXHOF VƏ R. BUNZEN

Kirxhof və Bunzen analitik kimyanın bu sahəsində yeni deyildilər, onlar analitik kimyada spektral analizi praktik metoda çevirmişdilər. Onlar bu metoda böyük həssaslıq göstərirdilər, həmçinin bu metodla yeni element nümunələrinin kəşf olunması barədə olan məlumatları nəşr edərək əbədləşdirdilər.

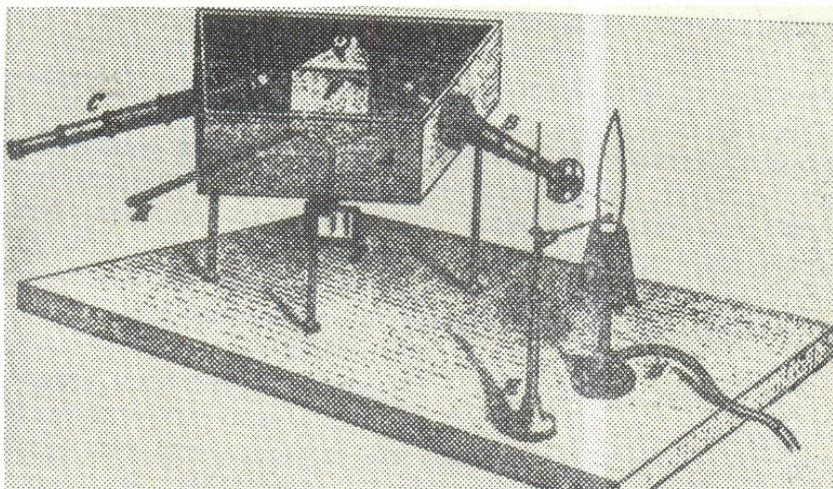
Bu zaman ərzində Kirxhof fizika sahəsi üzrə professor kimi, Bunzen isə kimya sahəsi üzrə professor kimi Heydelberg universitetində işləmişlər. Kirxhof məsələlərin həllinə optiki tərəfdən, Bunzen isə kimyəvi tərəfdən yanaşırdı. Bunzen o günlər barədə Q. Roskoya yazırdı:

“İndi biz Kirxhofla işləyirik. Bu iş bizə yatmağa imkan vermir. Kirxhof çox təəccüblü bir kəşf etdi. O, günəş spektrində qara xəttin yaranma səbəbini aydınlaşdırdı. Bundan başqa o, onları gücləndirmiş və rəngsiz alovun işığında fraunhofer xətlərinə uyğun gələn xətləri də almışdır. Laboratoriyada sulfat və xloridi təyin etdiyimiz üsullarladan istifadə etməklə biz günəş və ulduzların kimyəvi tərkibini müəyyən etmək imkanı əldə etdik. Həmin dəqiqliklə biz yerdə də seçilmiş elementləri müəyyən edə bilirik. Məsələn, biz 20 qr dəniz suyunda litiumu aşkar edə bildik. Bəzi maddələri müəyyən etmək üçün bizim metodumuz digər metodlara nisbətən yetərinə həssasdır. Əgər sənin natrium, kalium, litium, barium və kalsiumdan ibarət qarışığın varsa, sən o qarışıqdan 1 mq mənə verməyin kifayətdir ki, mən ona cihazımın vizual borusundan baxaraq, maddəyə toxunmadan hansı elementlərin orada iştirak etdiyini söyləyim.

Kirxhof və Bunzen bir neçə müxtəlif alov növündən istifadə etdilər, amma xətlərin xüsusiyyətlərinin həmişə eyni olduğunu müşahidə etdilər. 1861-ci ildə alovun spektrini öyrənərək ribidum və seziumu kəşf etdilər.

Kirxhof ilk dəfə olaraq “spektrlərin fırlanması” barədə məlumatlar vermişdir. Bu terminlə o, sonrakı kəşfini adlandırdı: Əgər işıq bütünlüklə qazdan şüalanarsa rənglənmiş xətlər spektrdən itərək qarayla əvəzlənər. Günəş spektrində qara xəttin əmələ gəlməsini o qazların şüaları udması ilə izah etdi. Bu nəzəriyyə bir neçə il əvvəl eksperimentlə təsdiq olunmuşdu. Y. Yansen günəş spektrində mənşəyi olmayan naməlum xətt tapdı, D. Loker bu təcrübəni təkrarlayaraq o dövrdə naməlum olan bir elementi kəşf etdi və onu helium adlandırdı.

1861-ci ildə Bunzen və Kirxhof təcrübə üçün təkmilləşdirilmiş spektroskopdan istifadə edirdilər. Bu cihaz eyni vaxtda 2 işıq mənbəsindən şüalanan spektrin öyrənilməsinə və şkala ilə onların müqayisəsinə imkan verirdi. Sonrakı ildə Kirxhof spektroskopun yeganə şüşə prizmasını 4 prizma ilə yarımdairə vəziyyətində əvəz etdi. O, spektrin uzunluğunu artırdı və genişlənməsini də təmin etdi.

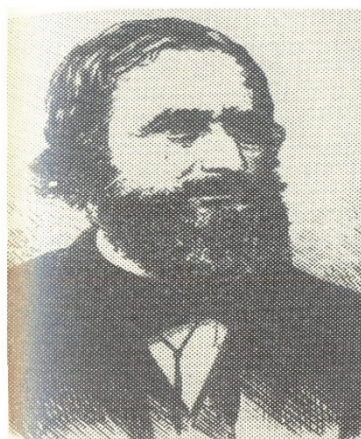


Bunzen və Kirxhofun ilk spektroskopu. Şəkil məqalədən götürülüb, 1860-cı il.

Həmin ildə (1861) Kirxhof günəş spektri üzrə apardığı tədqiqatlar haqqında məlumat verərək hər xətdə müəyyən elementlərdən birini yazır, lakin təssüf ki, o, sərbəst şkaladan istifadə edir. Özünün ilk məqaləsində o, yalnız D- və F- xətləri arasındakı Fraunhofer xətlərinə uyğun xətləri qeyd edir. Çünki artıq onun gözləri o dərəcədə zəif idi ki, artıq işlərini davam etdirə bilmirdi. Öz əməkdaşlarının köməyi ilə Kirxhof günəş spektrinin tədqiqini başa çatdırır.

Kirxhofun bu işi böyük diqqətə səbəb olmaqla yanaşı mübahisələr də doğururdu, xüsusilə də ingilis alimləri Kelvin, Bryuster və Kruks iddia edirdi ki, həmin xətləri D. Q. Stoks, U. Telbot və hətta Ç. Uitston kəşf etmişdir. Kirxhof cavabında isə öz məqaləsində spektral analizdən əvvəlki vaxtı müqayisə edərək özündən əvvəl gələn sələflərinin müvəffəqiyyətsizlikləri haqqında dəqiq və ətraflı məlumatları verirdi. Əgər bütün bunlar haqqında o özünün birinci məqaləsində məlumat versəydi artıq mübahisələrə yer qalmazdı. Aydınır ki, elmin hər hansı bir başqa budağı, yəni spektral analiz boş yerdən meydana gəlmir. Bu metod meydana gəlməmişdən əvvəl Bunzen və Kirxhofun çoxlu tədqiqatları məlum idi. Amma heç bir şübhə yoxdur ki, spektral analiz yalnız bu iki böyük alimin tədqiqatları nəticəsində meydana gəlmişdir. Çünki ötən əsrin 60-cı illərindən bu üsul bir metod kimi qəbul edilmişdir. 1866-cı ildə Qriffin adlı ingilis firmasında Kirxhofun və Bunzenin istifadə etdiyi laboratoriya avadanlığını və spektroskopunun şəklini dərc edərək onları satırdılar.

Qustav Kirxhof 1824-cü ildə Königsberqdə (hal hazırda Kalininqrad) anadan olmuşdur. O, təbiət elmlərini doğma şəhərindəki universitetində öyrənmişdir. Universiteti qurtarandan sonra Kirxhof Berlinə dönsent kimi dəvət olunur, sonralar o, Breslauda (Vrotslavin yaxınlığında) fizika sahəsi üzrə professor dərəcəsinə yiyələnir. Bir müddətdən sonra bu universitetin kimya alimi Bunzen professor dərəcəsinə sahib olur. Alimlər arasında möhkəm dostluq yaranır. Bunzen daha nüfuzlu olan Heydelberq universitetinə keçdikdə israr edirdi ki, Kirxhof da ora gəlsin.



Qustav Kirxhof (1824-1887).
Qravüra Berichte jurnalından
götürülüb, 1884-cü il.



Robert Vilhelm Bunzen
(1811-1899)

Heydelberqdə onlar birgə işləmiş və birlikdə spektral analizi yaratmışlar. Sonralar Bunzen spektral analizin kimyada tətbiqini öyrənməyə başlayır, Kirxhof isə ulduzların spektrini öyrənməklə məşğul olurdu. 1879-cu ildə Kirxhof Berlin universitetində fizika kafedrasının müdiri seçilir, lakin onun sağlamlığı əmək fəaliyyətinə mane olur və 1887-ci ildə vəfat edir.

Robert Vilhelm Bunzen analitik kimyanın ən mühüm şəxsiyyətlərindən biridir. O, 1811-ci ildə Qöttingen şəhərində anadan olmuşdur. Bu şəhərin öz adını daşıyan məşhur universiteti də var idi.

Bu universitetdə Bunzen fizika, kimya və geologiyanı öyrəndi. Buranı bitirdikdən sonra Bunzen səyahətə çıxdı. O, Qöttingenə qayıtdıqdan sonra universitetdə dossent vəzifəsində işləməyə başladı. O, 1834-cü ildə F. Völerin Kasselski politexnik məktəbindəki vəzifəsinə təyin olundu və kimya sahəsi üzrə professor dərəcəsinə yiyələndi. 1851-ci ildə Breslau (Vrotslavın yaxınlığında) universitetindən çıxaraq Marburq universitetinə gəldi

və karyerasını burada davam etdirdi. Bir il keçdikdən sonra L. Qmelinin göstərişi ilə Bunzen Heydelberq universitetində kimya kafedrasında işləməyə başladı.

Gənc Bunzenin ilk elmi işi üzvi kimyaya həsr olunmuşdur. O, kakodil birləşməsini tədqiq etdi və müəyyən etdi ki, “kakodil komponenti” özünü radikal kimi göstərir, bu da üzvi radikal nəzəriyyəsi üçün mühüm fakt oldu. Bizə çox qərribə gəlir ki, nə üçün Bunzen üzvi kimya ilə maraqlanmayıb, axı Almaniya keçən əsrdə əsasən bu istiqamətdə inkişaf etmişdir, hətta orada qeyri-üzvi kimya kafedrasına rəhbərlik etmək üçün qeyri-üzvi kimyaçılar belə çətin tapılırdı.

1838-ci ildə Bunzen dəmirdən hazırlanmış sobalarda gedən yanma prosesini tədqiq edir. O, qaz analizinin köməyi ilə müəyyən edir ki, yanacağın 50%-i boş yerə itir. Bunzenin işləri böyük maraq doğurmağa başladı və onu İngiltərəyə kömürlə işləyən sobaları yoxlamaq üçün dəvət etdilər. Burada vəziyyət daha acınacaqlı idi, yanacağın itkisi 81% idi. Bunzenin araşdırmaları nəticəsində sobanın konstruksiyası təkmilləşdirildi və onun qənaətlə işləməsi təmin olundu. 1857-ci ildə Bunzenin “Qazometrik metod” adlı kitabı nəşr olundu. Bu kitab müasir qaz analizinin əsasını qoydu.

Bunzen müxtəlif məsələlərlə maraqlanırdı. 1846-1847-ci illərdə İslandiyada hökumət tərəfindən dəvət aldı. O, İslandiyada geoloji müşahidlər apardı və qeyzərləri (yerdən çıxan isti bulaq) öyrəndi. Bunzen ilə Rosk birlikdə fotokimya ilə məşğul olurdular. Onlar vəsfi analiz aparmaq məqsədi ilə alovda fərdi elementlərin girdiyi reaksiyaları öyrənməyə başladılar. O, 1857-ci ildə özünün məşhur qaz ocağını quraşdırdı. 1868-ci ildə isə su nasosunu quraşdırdı. Biz Bunzenə həmçinin laboratoriya ştativini ixtira etdiyinə görə də minnətdar olmalıyıq. Onun ixtira etdiyi batareyalar elektrokimyada uzun illər istifadə olundu. Biz onu çox böyük inamla analitik kimyanın Edisonu adlandırı bilərik. Bunzen ömrü boyu elmin müxtəlif sahələri ilə məşğul oldu və onların hər birinə də mükəmməl töhfələr verdi. Bunzen əsasən təcrübəçi olmuşdur. O, nəzəriyyələrin müzakirələrindən kənarda qalırdı. O, belə bir mühakimə yürüdükdü: “Hipotez dəyəri olmayan çoxlu variantları

gətirir” və “Dəqiqliyi müəyyən olunmuş faktlarımız mükəmməl və ağıllı rəylərimizdən üstündür”. Bunzen həm də peşəkar pedaqoq idi. Onun mühazirələri maraqlı idi və tələbələr onun mühazirələrinə böyük maraq göstərirdilər. Bunzen mühazirələrinə o dərəcədə də dəyişiklik etmədi, 4 əsrə qədər onlar köhnəlmədilər. O, həmişə öz laboratoriyası ilə məşğul olurdu, bütün təcrübələri öz əli ilə yerinə yetirirdi. Onun təcrübə otağı təkrarolunmaz idi. Ancaq tələbələri onunla 2 il məşğul olurdular və sonra digər təhsil müəssisələrinə gedirdilər. Səbəbi isə bu idi ki, o, heç vaxt elmi inkişaf etdirməyə tələbələri həvəsləndirmirdi və hətta kitaba belə baxmağı onlara qadağan edirdi. O, belə hesab edirdi ki, orada faydasız nəzəriyyələr qeyd olunmuşdur.

Bunzen çox nadir təvazökar insanlardan idi. O, heç vaxt evli olmamışdır. Ondan niyə evlənmədiyini soruşduqda cavab verirdi ki, evlənməyə vaxtım yoxdur. Ancaq illər ötdükcə o, tənhalığın acılığını hiss etdi. Bunzen çoxsaylı mükafatlara da əhəmiyyət vermirdi. O, bir-birinin ardınca mükafatlarla təltif olunarkən belə deyirdi: “Aman Allah! Burda yeganə əhəmiyyətli məqam o idi ki, bu mükafatlara görə anam sevinirdi, amma o yazıq isə indi həyatda yoxdur”. Alimin həyatı barədə bir çox məzəli hekayələr danışılırdı. Bir gün onun yanına iş yoldaşı gəlir. Onlar yarım saat söhbət edirlər, iş yoldaşı getməyə hazırlaşanda isə birdən Bunzen ona deyir: “Siz özünüzü təqdim edə bilərsiniz?” mənim hafizəm nədənsə zəifdir, amma sizi görəndə düşündüm ki, siz Kekule ola bilərsiniz”. Qonaq təəccüblə ona baxır və gülümsəyərək deyir: “Mən elə Kekuleyəm də”.

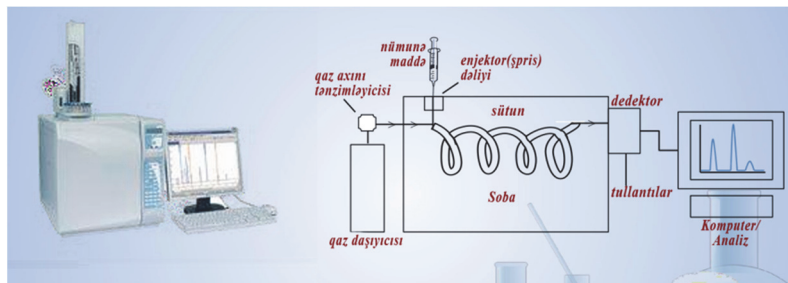
Bunzen Heydelberq Universitetində professor vəzifəsində işlədi. O, 37 il bu işdə işlədi və 1889-cu ildə istefaya çıxdı, 1899-cu ildə isə vəfat etdi. Onun son illər ərzində yaşadığı küçə indi onun adını daşıyır.

ANALİTİK KİMYADA MÜASİR ÜSULLAR. OPTİKİ ÜSULLAR.

Buqer Lambert-Ber qanunu.

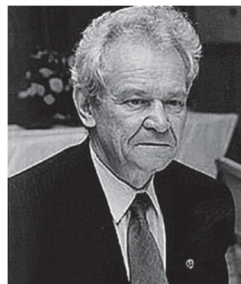
Analitik kimya elmi çoxtərəfli inkişaf prosesi keçmiş, analiz üsulları bir çox dəyişikliklərə məruz qalaraq bu günkü müasir səviyyəyə gəlib çıxmışdır. Belə ki, 1955-ci ildə artıq yaş üsulla analiz laboratoriyalarda vizual kolorimetriya, qravimetrik və həcmi analiz üsulları əsas yerdə dururdusa 1960-da artıq fotoelektrokolorimetr, pirometr istifadə edilməyə başlanmışdı. 1960-cı ildə Xromotoqrafiya istifadə olunmağa başladı belə ki, Amerika zavodlarında bütün analizin $1/4$ hissəsini təşkil etdi. 1969-cu ildə artıq avtomatik idarə olunan qaz xromotoqraflarının istifadəsinə başlandı.

XX əsrdə instrumental analiz üsulları inkişaf etməyə başladı. 1903-cü ildə konduktometriya, 1923-cü ildə polyaroqrafiya, 1938-ci ildə kulonometriya, 1950-ci ildə atom absorbsion spektroskopiya və s. üsullar yaranmağa başladı.



Qaz xromotoqrafiyası aparatı və onun iş mexanizmi

1960-cı illərdən sonra Babko-Rilipenko, A. Nazarenko analitik kimyada fotometrik və lüminisent üsulları genişləndirməyə başladılar. Daha sonra Korenman, Kuznetsov, Savvin, Zolotov analitik kimyada ekstraksiyasının tətbiqi ilə ayrılma və qatılaşdırma yolu ilə analizi inkişaf etdirdi və həmçinin hibrid analiz üsulu terminini analitik kimyaya gətirdi.



Yuri A. Zolotov

İstehsalatda avtomatlaşdırma və riyaziləşdirmənin tətbiqi inkişafı daha da sürətləndirdi. Artıq radioaktivliyə əsaslanan üsullar rentgenoqrafik analiz, polyaroqrafik analiz, uzaq məsafədən parçalamadan belə maddənin analizinə imkan verən üsullar işlənməyə başlandı.

Deməli obyektlər və üsulların çoxluğu onları klassifikasiyalashdırma ilə öyrənməyi lazım edirdi. Onlardan ən geniş yayılanı fiziki, kimyəvi və fiziki-kimyəvi üsullardır.

Analitik kimyada analiz edilən obyektlərin sayı olduqca çoxdur və onların hər biri özünə məxsus xüsusiyyətlərə malikdir. Bunlara metallar, ərintilər, saf maddələr və qarışıqlar, ətraf mühit, kosmik obyektlər, üzvi maddələri aid etmək olar ki, bunların da analizi üçün tətbiq edilən üsullar da həm müxtəlif, həm də çox saydadır. Biz onların klassifikasiyasını da öyrəndik. Tanış olduq ki, fiziki, kimyəvi analiz üsulları hansılardır və hansı halda tətbiq edilir. Kimyəvi üsulların çoxu yaxşı öyrənilmiş klassik üsullar hesab edilir ki, bunlara da çəki, həcmi üsullar daxildir.

Analizin fiziki-kimyəvi metodlarında analitik signal kimi əsasən analiz olunan maddənin tərkibindəki element atomlarının (ionların) valent elektronları ilə əlaqədar müxtəlif xassələrindən istifadəyə əsaslanır. Bu xassələrə misal olaraq maddənin müxtəlif elektrokimyəvi (məsələn sistemin oksidləşmə-reduksiya potensialı, müəyyən potensialda məhluldan keçən cərəyan maddə məhlulunun elektrik keçiriciliyi), optiki (maddənin elektromaqnit şüalarını udması və ya buraxması), genetik və termodinamiki (reaksiyanın

sürəti, istilik effekti) xassələrini göstərmək olar. Deməli maddə xassələr toplusuna malikdir. Onu təkcə çəkisinə yaxud həcminə görə deyil, həm də şüa udması, buraxması, radioaktiv parçalanması, elektromaqnit xassələrinə görə də və s. bu kimi xassələrlə təyin etmək olar. Fiziki-kimyəvi analiz metodları kimyəvi metodlarla müqayisədə yüksək həssaslığa malikdir. Əgər adi kimyəvi analiz metodlarında qatılıq 10^{-5} mol/l olduqda onu təyin etmək mümkün idisə bir sıra fiziki-kimyəvi metodlarda təyin etmə həddi 10^{-9} - 10^{-10} mol/l olur. Odur ki analiz zamanı təyin ediləcək maddənin izi belə olduqda onu təyin etməyə imkan verən fiziki-kimyəvi analiz üsullarının aktuallığı artır və tətbiq sahəsi genişlənir. Bu metodun bir üstünlüyü də onun selektiv olmasıdır, analiz obyektinin şəffaf, qeyri-şəffaf olması vacib deyil.

Spektral, polyaroqrafik, kütlə-spektroskopiya və başqa metodlarda onlarla komponent bir yerdə olduqda onları həm vəsfi, həm də miqdarı təyin etməyə imkan verir. Həmçinin kimyəvi analizin aparılmasında fiziki-kimyəvi analizin metodları iqtisadi cəhətdən də daha əlverişlidir. Həmçinin qeyd etməliyik ki, fiziki-kimyəvi analiz metodlarında analiz səhvləri də az olur. Hətta bəzi fiziki-kimyəvi analiz metodlarında analiz edilən nümunənin parçalanmadan analiz aparmağa imkan verir. Deməli fiziki-kimyəvi analiz metodlarında yüksək həssaslığı, işin tez icrası, universal olması, son dövrlərdə analizin avtomatlaşdırılması, riyaziləşdirilməsi, kompüterlərin tətbiqi bu metodun üstünlükləri sayıla bilər ki, bunlar üsulun müxtəlif sahədə geniş tətbiqinə imkan verir. Bu metodlar yeni inkişaf etməkdə olan kimya elminin kosmik analitik kimyanın əsasını təşkil edir.

Bütün bu deyilənlərlə yanaşı bu metodlarında çatışmayan cəhətləri vardır. Əksər fiziki-kimyəvi analiz metodlarında cihazların şkalası əvvəlcədən dərəcələnməli, mütləq boş təcrübə aparılmalı, standart məhlul, etalon məhlul hazırlanmalı, dərəcəli ayrı qurulmalıdır.

Təyin zamanı xəta 2.5% ola bilər, halbuki qravimetriyada 0.001-0.005%, titrimetrik analizdə isə 0.1-0.05% olur. Həmçinin

işlənən aparatlar mürəkkəb və bahalıdır. Bəzən nəticələrin təkrarlanması lazım gəlir.

Deməli klassik üsullar da öz əhəmiyyətini itirməmiş etalonların hazırlanmasında, yüksək dəqiqlik tələb olunduqda, vaxta məhdudiyyət qoyulmadıqda kimyəvi analiz metodlarından istifadə olunur.

Fiziki və fiziki-kimyəvi analiz metodları da öz növbəsində təsnifata bölünərək öyrənilir ki, bunlara aşağıdakılar aiddir:

- 1 Optiki metodlar
- 2 Xromotoqriya
- 3 Elektrokimyəvi
- 4 Radiometrik
- 5 Termik
- 6 Kütlə spektroskopiya

Optiki üsullar

1 Optiki üsullar ultrabənövşəyi (UB) (200-400 nm) görünən (400-750) və yaxın infraqırmızı spektr oblastında atom, ion və ya molekulların elektromaqnit şüalanma, udma və ya yenidən şüalanma spektrlərinin tədqiqinə və istifadəsinə əsaslanır. Bu dalğa uzunluğunda yerləşən spektrlər optiki spektrlər, bu spektrlərdən istifadəyə əsaslanan metodlar optiki metodlar adlanır.



Spektrofotometrik və fotometrik analiz üsullarının hər ikisində ümumi prinsip udulan işıq ilə işıq udan maddənin qatılığı arasındakı asılılıq əsas götürülür. Spektrofotometriya da dalğa uzunluğu 200 nm-dən 800 nm-əyə qədər olan dalğalara əsaslanır. Uzunluğu 200 nm-dən az olan dalğalar hava oksigeni və həmçinin su buxarları tərəfindən udulduğundan vakuum yaradılmadan bu

dalğa uzunluqlarında ölçmə aparmaq mümkün olmur. Uzunluğu 800 nm-dən çox olan dalğalardan analitik məqsədlər üçün az istifadə olunur. Bu uzunluqlu dalğalar adətən maddə quruluşunun öyrənilməsində istifadə olunur. Spektrofotometriya da istifadə olunan dalğalar elektromaqnit spektrinin ultrabənövşəyi 200-400, görünən 400-800, infraqırmızı 800-2000 nm arasındadır. Infraqırmızı sahədə spektrin az enerjisi ilə xarakterizə olunduğu üçün bu sahədə işıqlanan maddə molekulu həyəcanlanmır. Texniki səbəblərdən çox az istifadə olunur.

Ultrabənövşəyi sahədən isə çox istifadə olunur. 400-ə yaxın bəzən 360-ə qədər görünən ultrabənövşəyi sahə adlanır və 400 görünən sahənin sərhəddi kimi qəbul edilir. Digər sərhəd isə görünən sahə üçün 700-800 nm-dir. Bundan artığı infraqırmızı sahədir ki, ən çox maddənin quruluşunu öyrəndikdə istifadə edilir.

Optiki spektroskopiya dörd əsas hadisəyə: işığın udulmasına, əks olunmasına, səpələnməsinə və lüminesensiyasına əsaslanır. Ultrabənövşəyi və görünən spektr oblastında molekulyar absorpsion spektroskopiya adətən spektrofotometriya adlanır.

Spektrofotometriya təyin edilən maddənin udma spektrindəki pikə uyğun gələn dalğa uzunluğunda işıq udmanın ölçülməsinə əsaslanır.

Laboratoriya şəraitində istifadə olunan və ən geniş yayılan üsul fotometrik metodlara aid edilən fotokolorimetriya və spektrofotometriya üsuludur. Hər iki üsul da ümumi prinsip udulan işıq ilə işıq udan maddənin qatılığı arasındakı asılılıq əsas götürülür. Bu analiz metodlarında klassik metodlardan fərqli olaraq maddənin miqdarın müəyyən etmək üçün işıq udma ölçülməlidir.

Analiz edilən maddə ilə işıq şüası arasındakı qarşılıqlı təsirə görə spektral analiz emission spektral analiz və absorpsion spektroskopiya olmaqla iki qrupa bölünür.

Emission spektral analizdə maddə tərəfindən buraxılan şüanın spektrinin tədqiqinə əsaslanır və maddənin elementar tərkibini müəyyən etməyə imkan verir. Bu metoda aşağıdakılar aiddir

1 Vizual emission spektral analiz

2 Fotoqrafik analiz

3 Alov fotometriyası

Lyuminisent analiz

XIX əsrin sonları analitik kimyanın elmi əsası ilə yanaşı xüsusi metodları da inkişaf etməyə başlamışdı. Xüsusilə fiziki, fiziki-kimyəvi analiz metodları sürətlə inkişaf edirdi. Tez başa gəlməsi, dəqiqliyi, həssaslığı ilə fərqlənən yeni üsullar analitiklər qarşısında əsas məsələ kimi qoyulur, potensiometrik, kolorimetrik müasir optiki metodlar, polyaroqrafik, rentgenoqrafik üsullar geniş istifadə olunur. Konfranslarda görülən işlər müzakirə edilirdi. Çıxışlarda Tananayev, A.K.Babko, Kuznetsov, Q.S.Landsberq, Brodski A.İ. Vinqradov, Alimarin, İ.O.İ.O., Lurye və bir çox analitiklər fəal iştirak edirdilər.

Bunu qeyd etmək kifayətdir ki, inkişafın necə sürətlə getdiyi görünsün. Məsələn, 1918-1934-cü illərdə 4500 analitik kimyadan kitab, məqalə, monoqrafiya nəşr olunduğu halda 1941-1952-ci ildə artıq bu say 8500 idi. Analitik kimyanın inkişafında böyük rol oynayan fotometrik metodlardır ki, bu zaman proseslərin və reaksiyaların fiziki- kimyəvi öyrənilməsi, maddələrin sulu məhlullarda vəziyyəti, bir çox sayda tədqiqatlar N.A.Tananyev tərəfindən aparılmışdır. Fotometrik sahədə A.K.Babko, N.P.Kamar, V.M.Peşkov sərbəst məktəb yaratmışdılar. A.K.Babko Piliponko ilə birlikdə kolorimetrik analizdən kitab yazdı.

Babko məhlulların Burger-Lambert -Ber qanunundan kənara çıxmalarını öyrənib, kənara çıxmanı hesablamaq üçün formul verdi. Daha sonra üzvi maddələrdən istifadə edərək müxtəlif fiziki-kimyəvi üsullarla analitik kimyanı E.A.Ostraurov, A.A.Nemodruk inkişaf etdirdi. Kamarın çox komponentli qarışıqların

spektrofotometrik təyini, inkişafda böyük rol oynadı. 1951-ci ildə K.B.Yatsmirskinin kompleks birləşmələrin termokimyasına dair kitabı çıxdı, 1963-cü ildə analizin kolorimetrik metoduna dair monoqrafiyası inkişafa öz bəhrəsini verdi. Son vaxtlar molekulyar spektral analiz daha çox istifadə olunmağa başladı.

Bu sahədə bir çox cihazlar istifadəyə verildi. Lyuminisen analizin nəzəri məsələlərinin izahında S.İ.Vavilov, B.V.Levşen və başqaları böyük rol oynadı. Vavilov əməkdaşları ilə birlikdə lyuminisensiyaya temperaturun, həlledicinin, qatılığın və kənar qarışıqların təsirini də öyrəndi. Lyuminisent analizin inkişafında M.A.Konstantinov Şlezinger böyük rol oynayaraq bu mühüm analitik metodun təcrübi istifadəsini və inkişafda rolunu göstərdi. Daha sonra bu sahədə E.A.Boskevolnov daha çox işlər gördü və həssaslığı 100 dəfə artıran üsullar işlədi. Daha sonra A.K.Babkonun rəhbərliyi ilə xemilyuminesensiya metodu işlənilməyə başlanıldı və həssaslığı daha çox olan üsullar işlənildi.

Emission spektral analiz 1920-ci ilin sonu 30-cu illərin əvvəllərindən mineral, filiz, ərintilərin analizində istifadə olunmağa başladı. Bu metodun inkişafında D.S.Rojdistvenski, C.E.Friş, B.K.Prokovev, A.N. Filipov, A.K.Rusanova və bir çox başqaları böyük rol oynamışdır. 1963-cü ildə uzun illərin tədqiqatlarının nəticəsini C.E.Friş "Atomun optiki spektri" adı altında həm nəzəri həm də təcrübi olaraq apardığı tədqiqatlarını nəşr elətdirdi. Başqa bir spektroskopiyaya dair məktəb 30-cu illərdə A.K.Rusanov tərəfindən yaradıldı ki, onun da inkişafda böyük rolu oldu. Daha sonra Poluektovun işləri, alov fotometriyası bir çox elementin daha tez və dəqiq təyininə şərait yaratdı. Sonra atom-absorbsion spektrofotometriya və daha az səhlə təyinə imkan verən digər üsullar kəşf edilirdi. Eyni vaxtda elektrokimyəvi metodlar, onların nəzəri məsələləri bir çox alimlər tərəfindən inkişaf etdirilirdi.

Həmçinin polyarqafik, amperometrik, potensiometrik, kulonometrik, analiz üsulları da sürətlə inkişaf edir, analitik kimyanın inkişafında öz rolunu oynayır. Qaz analizi sahəsində optiki analizatorlardan istifadə edilir, qaz xromatoqrafiyası sahəsində müxtəlif metodlar tətbiq edilirdi. Qaz analizi sahəsində

R.A.Jixovitski, N.M.Turkeltaub çox qiymətli monoqrafiya yazmışdılar.

Müasir analitik kimyanın bir göstəricisində son vaxtlar fiziki metodların çox istifadə olunmasıdır ki, əvvəllər çox az işlənirdi. Kütlə spektral, rentgen, refraktometriya, rezonans metodu və başqaları artıq laboratoriyalarda və sənayedə geniş tətbiq olunur. 1951-ci ildə İ.B.Borovski nəzəri olaraq əsaslandırılmış kiçik həcmdə miqdarı rentgenospektral metodunu verdi. Sonralar bu sahədə bir çox alimlər öz tədqiqatlarını təqdim etdilər.

Kazanda başlayan rezonans metodu sahəsindəki tədqiqatlar, analitik kimyada müxtəlif variantlarda tətbiqi də analitiklərin bu sahədə inkişafa nail olmasını göstərir. Paramaqnit rezonansın nadir elementlərə, minerallara təsirinin öyrənilməsi bu sahədə geniş imkanlar açıldığını göstərir. Fiziki və fiziki-kimyəvi metodların inkişafına baxmayaraq, klassik qravimetrik və titrimetrik metod da öz əhəmiyyətini itirməyib, bir çox sahələrdə istifadə olunur. Titrimetrik analiz metodu da sürətlə inkişaf edir, xüsusilə müxtəlif tərkibli komplekslər və onların analizdə istifadə olunması geniş yayılır. Bu sahədə Babko, Busev və digər alimlərin işlərini qeyd etməliyik ki, indi də yeni titrant, indikator, pərdələyicilər axtarışı davam edir.

Həmçinin mikro və ya ultramikroanaliz üsulları da sürətlə inkişaf edir, hansı ki, 30-cu illərdə mikrokristallaskopiya adlanan üsul, son illər Alimarin və B.İ.Frid tərəfindən tədqiq edilərək nəticələri, «Mineralların və filizlərin miqdarı mikrokimyəvi analiz» kitabında nəşr olunmuşdur.

Analitik kimyada nadir elementlərin öyrənilməsi və inkişafı üçün üzvi reagentlərin tətbiqi geniş rol oynadı. Üzvi maddələrin müxtəlif siniflərinin analitik xassələri və metallarla birləşmələri öyrənilir, həm təyini, həm də ayrılmaları üçün tətbiq edilirdi. Bu tədqiqatlar, çökdürmə, ekstraksiya, xromatoqrafiya üsulları ilə təyin zamanı da tətbiq olunurdu. Alimlər təkcə praktiki metodları vermir, həm də nəzəri əsaslandırırdılar. Xromatoqrafiya analiz üsulunun

inkişaf etdirilməsində N.A.Şılov, E.N.Qapon qaz xromatoqrafiyasında A.A.Jixovitski, N.M.Turkeltanbonun xidmətləri böyük olmuşdur.

İkinci effektiv metod geniş istifadə olunan ekstraksiya üsulu da analitik kimyanın inkişafı tarixində öz təsirini göstərmiş, bu sahədə V.V.Fomin, A.K.Babko, İ.P.Alimarin, Y.A.Zolotov, B.İ.Kuznetsov və bir çox başqaları böyük əmək sərf etmişlər, ekstraksiya prosesinin mexanizmini göstərmişlər.

İ.P.Alimarin və Y.A.Zolotovun rəhbərliyi ilə ekstraksiya prosesinə hidrogen ionlarının və reagentin qatılığı, həlledicilərin və kompleksmələgətmənin təbiəti öyrənilir, nəticələr nəşr edilirdi. Yeni hidrat-solvat nəzəriyyəsi yarandı və ekstraksiyada rolu göstərildi. Analitik kimyada ekstraksiyanın müxtəlif istiqamətlərdə tətbiqində A.K.Babko və B.M.Peşkovun da böyük rolu olmuşdur.

Emission spektral analizin xüsusi halı olan (molekulyar emission spektral analiz) lüminisent analiz üsulu isə tədqiq edilən maddəyə cıvə və kvars lampası və ya başqa növ şüa mənbəyindən alınan ultrabənövşəyi (UB) şüanın təsirindən maddənin flüoresensiyasına onların şüalandırdığı görünən işıq şüalarının intensivliyinin ölçülməsinə əsaslanır.

Lyuminisent analiz

Analitik kimya da çox kiçik miqdarları təyin etmək üçün müasir üsullardan danışarkən lyuminisent analiz üsulunu qeyd etməmək olmaz. Bu üsul haqqında 1864-cü ildə ingilis fiziki Stoks çox maraqlı bir məruzə edir və məruzədə üzvi maddələrin təyini üçün lyuminisent analiz üsulundan istifadə etməyin mümkünlüyünü göstərir. Bu çıxış həmin üsulun yeni üsul olaraq analitik kimyada istifadə edilməsinə səbəb oldu. Lyuminisent analiz üsulunun sonradan inkişafı isə Vudun 1919-cu ildə qara şüşəni kəşf etməsi oldu. Bu maddə görünən oblastda işığı udur, çox qısa dalğa da isə bu şüanı buraxır. Belə



şüalar indi ultrabənövşəyi işıqlandırıcılarda təyin edilən maddələri işıqlandırmaq üçün istifadə edilir. Lyuminisent analizin bir çox variantları vardır.

Lakin bu üsul keçən yüz ilin 30-cu illərində Vavilov və onun məktəbinin tədqiqatları ilə daha da inkişaf etməyə başlayır və o dövrdən oksigenin və ozonun təyində işlənilir. Sir George Stokes Vavilovun işçisi Şlezinqer öz elmi fəaliyyətini bu metoda sərf edərək çox gözəl nəticələr alır və 1948-ci ildə “lyuminisent analiz” monoqrafiyasını yazır. Hazırda bu üsul çox geniş yayılmış çox kiçik miqdarların təyində istifadə xüsusiyyətlərinə görə fotometrik üsulları belə geridə qoyur. Bütün lyuminisent üsulların əsasında hansı yolla olursa olsun təyin ediləcək molekul ya atomun həyəcanlanaraq enerji verməsi, yaxud bir hissəsi olan işığı yayması durur.

Birləşməni ultrabənövşəyi şüa ilə işıqlandırmaq olur. Lyuminisensiya işıq hissəcikləri ilə alınarsa foto lyuminisensiya, yaxud flüoresensiya adlanır. Xüsusilə flüoresensiya ən çox analitik məqsədlə istifadə edilir. Analitik məqsədlə daha çox kimyəvi reaksiya nəticəsində alınan və xemilyuminisensiya, rentgen şüasının təsiri ilə alınan rentgen lyuminisensiya, naqilin qızdırılması nəticəsində alınan kando lyuminisensiya istifadə olunur. Bütün hallarda nəzəri əsaslar eynidir. Yalnız istifadə olunan cihazlar müxtəlifdir. Absorbsion spektroskopiya və tədqiq edilən maddə tərəfindən udulan işığın (şüanın) intensivliyinin ölçülməsinə əsaslanır. Bu üsula atom absorbsion analiz, fotometriya, spektrofotometriya, infraqırmızı spektroskopiya, fotometrik titrləmə, turbidometriya və nefelometriya aiddir.

Nefelometriya üsulu, suspenziya və emulsiya da rəngli və rəngsiz hissəciklərin səpələdiyi işığın intensivliyinin ölçülməsinə əsaslanır.

Turbidometriya da isə rəngsiz suspenziya tərəfindən udulan işığın miqdarının ölçülməsinə əsaslanır.

Spektrofotometriyada mürəkkəb və dəqiq cihaz olan spektrofotometrlərdən istifadə edilir ki, onlar geniş dalğa uzunluğunda ölçmə aparmağa imkan verir. Fotometrik metodlardan fərqli olaraq bu metod təkcə maddənin qatılığını deyil, həm də birləşmənin tərkibini, davamlılığını və optiki xarakteristikasını təyin etməyə imkan verir. Bu metodun dəqiqliyi



fotometrik metodlara nisbətən yüksək olub, analizin klassik metodlarının dəqiqliyindən geri qalmır. Fotometrik analiz az miqdar maddəni təyin etmək üçün ən sərfəli metodlardan biridir. Belə ki, elementlərin çox müxtəlif olan birləşmələri içərisində elə reaksiyalar seçilə bilər ki, nəticəsində daha intensiv rəngli birləşmə alınmış olsun. Müasir spektrofotometrik axtarışların əsasında seçiciliyi və həssaslığı artırma bilən təyini üsulları durur. Bu mənada tədqiq edilən birləşmənin üzvü həlledicilərlə ekstraksiyasına əsaslanan ekstraksiyali fotometrik metodların işlədilməsi və çox komponentli mürəkkəb birləşmələr alınması istiqamətindəki işlər mühüm məna daşıyır.

Optiki üsulların ən sadəsi vizual analiz üsuludur ki, bu üsulda keçən şüa seli intensivliyini dəyişikliyi gözlə müşahidə edirlər. Odur ki, bu üsula gözlə görmə üsulu da deyilir. Bu üsul 1795-ci ildə V.M.Severgin tərəfindən verilmişdir və analiz edilən maddə məhlulu ilə standart məhlulun rənglərinin müqayisəsinə əsaslanır. Optiki analiz bu hər 3 üsulunda analiz gedişi 3 əsas mərhələdə aparılır.

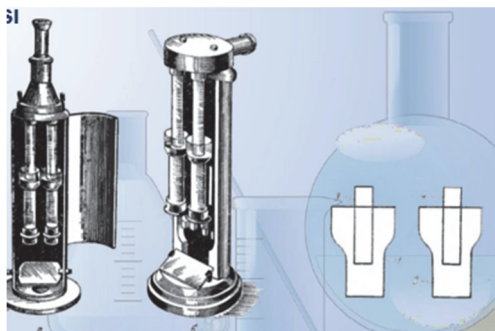
1) Analiz edilən maddənin uyğun reaktivlə, kompleks əmələgətirici ilə rəngli birləşməyə çevrilməsi.

2) Alınan rəngli birləşmənin optiki sıxlığının ölçülməsi

3) Məhlulda olan maddənin miqdarının hesablanması

Rəngli birləşmə məhlullarının əsas optiki xassəsi isə məhlulun rəngi və bu rəngin intensivliyidir. Fotometrik analizdə istifadə olunan birləşmələr

rəngindən asılı olaraq müəyyən dalğa uzunluğuna və tezliyə malik olan şüaları udurlar. Rəngin intensivliyi optiki sıxlıqla ifadə olunur və müəyyən dalğa uzunluğuna malik işıq şüası enerjisinin zəifləməsi ilə ölçülür.



Buqer-Lambert-Ber qanunu

Əsas parametrlər olan məhlulda maddənin qatılığı və udulan işıq şüası arasındakı asılılığı Buqer-Lambert-Ber qanunu ilə təyin edirlər. Bu qanun işıq udmanın əsas qanunu adlanır. Bu qanuna görə qalınlığı eyni olan məhlul təbəqələri eyni şəraitdə onların üzərinə düşən işıq selinin həmişə bərabər hissəsini udurlar. Qatılıq artıq olan məhlul da intensivlik daha yüksək olub, məlum dalğa uzunluğunda üzərinə düşən işıq şüasının zəifləməsi ilə müəyyən edilir. İndi düşən işığı I_0 işarə etsək onda müxtəlif tədqiqatlar üçün ən uyğun olaraq seçilmiş kəmiyyəti işıq udulmasının intensivliyinin qiymətini $A = lg \frac{I_0}{I_1}$ düsturu ilə göstərə bilərik. Təsəvvür edək ki, kvetdəki rəngli məhlula I_0 intensivliyinə malik işıq şüası düşür. Bu zaman onun bir hissəsi I_r reflect- əks olunub səpələnənə əks olunur. Bir hissəsi udulur I_a , bir hissəsi isə rəngli məhlul təbəqəsindən keçir, I_t -a absorb udmaq, t-trauspart keçirmək.

$$I_0 = I_a + I_t + I_r$$

Fotometrik analizdə əksər hallarda istifadə olunan məhlullar həqiqi məhlullar olduğundan həll olan maddə hissəcikləri demək olarki işıq selini əks etdirmir. Odur ki, İr kəmiyyətini nəzərə almaya bilərik. Onda göstərilən tənlik $I_0 = I_a + I_t$ olar.

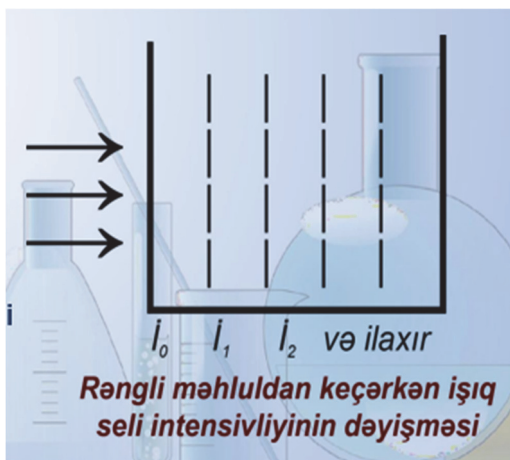
Məhluldan keçən işıq şüası öz intensivliyinin bir hissəsinin udulması hesabına zəifləyir və bu zəifləmə məhlulda olan ion, yaxud molekul çox olduqca daha da çox olur. Işıqudmanın intensivliyinin qiymətini rəngli məhlul təbəqəsinin qalınlığı və qatılığı arasındakı asılılığı aşağıdakı kimi göstərmək olar

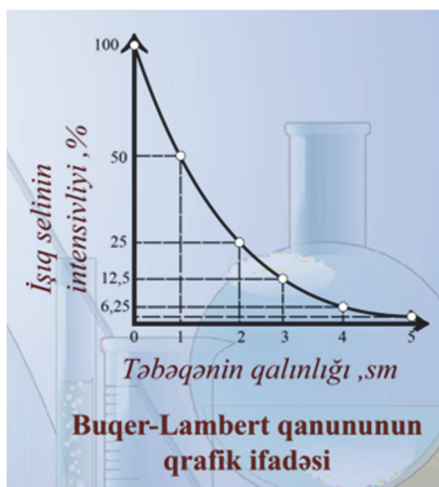
$$A = Lg \frac{I}{I_0} = E \cdot C \cdot L$$

A kəmiyyəti optiki sıxlıq adlanır. əvvəllər D-desintos-sıxlıq ilə işarə edilirdi. Son vaxtlar isə A- absorbance-udulma, E- extinction -molyar işıqudma, T-transmission kəmiyyətlətlə də ifadə edirlər.

Küvetdə olan işıq udan rəngli məhlul qatının qalınlığı l ilə işarə etsək onda məhlula düşən işıq selinin intensivliyi I_0 olduqda onun zəifləməsini n-ə bərabər hesab etsək (n həmişə 1 dən böyük hesab edilir) onda 1 ci hal üçün $I_1 = \frac{I_0}{n_1}$ yazı bilərik. 2-ci hal üçün $I_2 = \frac{I_0}{n_2}$

olar. Beləliklə işıq seli bütün səthdən (l qalınlığından) keçdikdə $I = \frac{I_0}{n_1}$ olar. Buradan $l = \frac{I_0}{n_1}$ olar. Bu kəmiyyəti loqarifləməsəq onda optiki sıxlığın qalınlıqla əlaqəsini $A = Lg \frac{l}{l_0} = L \lg n$ olar. l_0 - həmin maddə üçün sabit kəmiyyətdir. Məs:





Qalınlığı $l=1\text{sm}$ olan küvet üçün I_{qn} -i tapmaq mümkündür. Bu asılılığı yəni optiki sıxlıqla rəngli məhlul təbəqəsinin qalınlığı arasındakı asılılıq Buqer-Lambert qanunu adlanır.

Pyer Buqer 1729 cu ildə maddədən keçən işıq selinin zəifləməsi öyrənmişdir. Buqer Lambert qanununa əsasən müəyyən maddənin sabit qatılıqdakı məhlulun eyni qalınlıqlı bircinsli təbəqələri, onların üzərinə düşən işıq

enerjisinin eyni miqdarını udur. Bu qanun bizim eramızın 50-ci illərinə qədər işləri çox az məlum olan Buqer tərəfindən 1729-cu ildə müəyyən edildiyi halda, 1760-cı ildə alman alimi Lambert tərəfindən işığın yayılması üzərində apardığı bir çox təcrübələr əsasında müəyyən edilmişdir.

Buqer-Lambert qanunu ancaq monoxromatik dalğalar üçün düzgündür. Daha sonra 1852-ci ildə işıqdan 2-ci qanunu Ber tərəfindən verilmişdir. Bu qanunda işıqdan intensiv rəngli maddədən işıq seli keçirilmiş və işıq selinin azalması ilə maddənin qatılığı arasındakı asılılıq müəyyənləşdirilmişdir. Analiz edilən məhlul təbəqələrinin qalınlığı sabit olduqda məhlulun optiki sıxlığı qatılıqla düz mütənasibdir.

$A = E \cdot C \cdot L$ E - mütənasiblik əmsalıdır. C - qatılıqdır.

Bu asılılıq Buqer-Lambert-Ber qanunu adlanır və müxtəlif hesablamalarda istifadə olunur. Əgər $C = \text{mol/l}$, $L = 1\text{sm}$ olarsa E - molyar işıqdanma əmsalı adlanır və bu zaman $E = A$ olur. Optiki sıxlıqda, yaxud molyar işıqdanma əmsalı ilə dalğa uzunluğu arasındakı asılılıq qrafiklə ifadə olunarsa bu işıqdanma spektri adlanır. Molyar işıqdanma əmsalı isə $E = \frac{A}{C \cdot l}$ düsturu ilə hesablanır.

Molyar işıqudma əmsalı.

Molyar işıq udma əmsalı 1m rəngli birləşmə məhlulunun işıqudma təbəqəsinin 1 sm qalınlığında udduğu işığın miqdarıdır və $E = \frac{A}{c \cdot l}$ düsturu ilə hesablanır. Məhlulun qatılığı 1m , təbəqənin qalınlığı isə 1 sm olarsa $E=A$ olar.

Molyar işıqudma əmsalı məhlul üzərinə düşən işığın dalğa uzunluğundan, həll olan maddənin təbiətindən, məhlulun temperaturundan, bəzən də həll edicidən asılı olur.

Ona görə də molyar işıqudma əmsalı fotometrik təyində həssaslığın ən vacib, obyektiv xarakteristikasıdır. Optiki sıxlıq ölçüsüz kəmiyyət olduğu halda molyar işıqudma əmsalı ölçülü kəmiyyətdir. Lakin qəbul edilmişdir ki, , molyar işıqudma əmsalının ədədi qiyməti göstərsin, ölçü kəmiyyəti göstərilməsin. Molyar işıqudma əmsalı işıq udan maddənin ən vacib 2 xassəsini xarakterizə edir. Molyar işıq udma əmsalının sabit qiymətdə olması təyin olunan ionun həmin birləşmə şəklində müəyyən qatılıq intervalında işıqudmanın əsas qanununa tabe olduğunu göstərir.

Digər tərəfdən göstərildiyi kimi molyar işıqudma əmsalı reaksiyanın həssaslıq ölçüsü meyarıdır. Eyni elementin 2 müxtəlif reagentlə əmələ gətirdiyi rəngli birləşmələrin molyar işıqudma əmsalını müqayisə etməklə bu birləşmələrdən hansının həmin maddənin az miqdarını təyin etməyə imkan verdiyini bilmək olar. Zəif rəngli birləşmələrin kalium xromatın molyar işıqudma əmsalı 400-500 olduğu halda, tünd rəngli birləşmələrdə məs. Zn ditizonla birləşməsində 94500 olur. Ümumiyyətlə fotometrik analizdə istifadə olunan birləşmələrin molyar işıqudma əmsalı 10^2 - 10^5 olur. Kvant kimyəvi hesablamalara əsaslanan Braude müəyyən etmişdir ki, molyar işıqudma əmsalının qiyməti 10000-dən artıq olması ehtimalı azdır.

Analitik kimyada Buqer-Lambert-Ber qanunundan molyar işıqudma əmsalının hesablanmasında, kiçik miqdarda maddələrin intensiv rəngli üçlü birləşmələrinin alınaraq təyində geniş istifadə

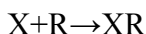
olunur. Belə ki, bu zaman alınan rəngli birləşmələrə aşağıdakı tələbat qoyulur.

1. Kompleks çox davamlı olmalıdır
2. Tərkibi sabit olmalıdır
3. Bir mol maddəyə düşən optiki sıxlığın qiyməti mümkün qədər böyük olmalıdır.

Əvvəlki iki tələbat maddənin öz xassələri ilə yanaşı reaksiyanın fiziki-kimyəvi xassələrindən, qatılıqdan, temperatur və digər faktorlardan asılıdır. 3cü tələbat isə maddənin məxsusi xassəsindən asılıdır.

İşıq udmanın əsas qanunundan və yaxud Buqer-Labert-Ber qanunundan kənara çıxmalar

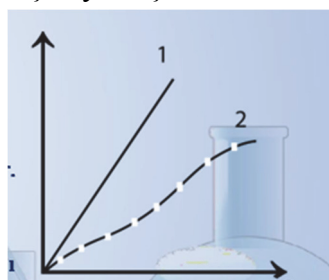
Buqer-Lambert-Ber qanunu çoxlu təcrübi yoxlamalardan çıxmış və bu birləşmiş qanunun doğruluğu heç bir şübhə yaratmır. Lakin bəzi hallarda işıq udmanın əsas qanunundan kənara çıxma hallarına təsadüf edilir ki, bu kənara çıxma halları bir tərəfdən işıq udma maddə üzərinə düşən şüaların monoxromatik olmamasından, digər tərəfdən isə maddənin məhluldakı vəziyyətinin dəyişməsindən asılıdır. Təyin ediləcək ionun işıq udan birləşməyə keçirilməsini belə göstərə bilərik.



Təyin ediləcək ion. Reaktiv.

İşıqda

Bəzən bu reaksiya axıra qədər getmir, təyin ediləcək ionun bir hissəsi birləşməmiş qalır. Bu zaman Buqer-Labert-Ber qanunu işıqdan maddə ilə qatılıq arasındakı asılılığı göstərə bilmir. Buna Buqer-Labert-Ber qanunundan kənara çıxma deyilir. Buqer-Lambert-Ber qanunu ancaq bu asılılığı müəyyən edir, lakin onun düz mütənasib olması üçün hansı şərait



Udulan işığın monoxromatik dərəcəsinin Buqer-Ber qanununun gözlənilməsinə təsiri.
1. monoxromatik şüa
2. polixromatik şüa

yaratmaq lazım gəldiyini göstərmir. Reaksiya zamanı Ber qanunundan kənara çıxmalar əsasən alınan kompleks davamsız olduqda və ya dissosiasiya etdikdə məhlulda kənar ionlar olduqda hansı ki, təyin ediləcək ionla birləşə bilər, yaxud reaktivlə birləşə biləcək kation olduqda baş verir. Onun qarşısını almaq üçün 1-ci növbədə dissosiasiya dərəcəsini müəyyən etməliyik. Öyrənilmişdir ki, çox qatı məhlullarda bu qanunddan kənara çıxma azdır, çox durulaşdırmada isə çox çoxdur. Deməli müəyyən hədd qatılıq vardır.

Durulaşdırma qanunundan istifadə edərək müəyyən etmişlər ki, bu qanundan kənara çıxma $\sqrt{k}$ kəmiyyəti ilə düz $\sqrt{c}$ ilə tərs mütənəsidir. Məs. məhlul 4 dəfə durulaşdırıldıqda kənara çıxma cüzi olur. Fotometrik analizdə əsasən 10^{-5} - 10^{-6} mol /litr qatılıqda məhlullardan istifadə edilir. Deməli Ber qanunu kompleksin dissosiasiya sabitindən əhəmiyyətli dərəcədə çox qatılıqlı məhlullarda tətbiq oluna bilər.

Xüsusilə işıq şüaları monoxromatik olmadıqda Buna Buqer - Lambert – Ber qanunundan, tədqiq edilən maddənin vəziyyətinin dəyişməsindən asılı olan kənara çıxma isə, Ber qanunundan kənara çıxma hallarına gətirir. Rəngli birləşmə məhlulu tərəfindən udulan işıq dalğalarının uzunluq intervalı nə qədər geniş olursa, onun işıqqudmanın birləşmiş qanununa tabe olan qatılıq intervalı bir o qədər kiçik olur.

Rəngli birləşmə məhlulunun Ber qanunundan kənara çıxmasının bir neçə səbəbi olur.

1. Məhlulda olan kənar elektrolitlərin təsirindən işıqdan molekül yə yüklü hissəciyin deformasiyası baş yerir ki, bu da həmin maddənin udma spektrini dəyişə bilər.

2. Rəngli birləşmələr durulaşdırıldıqda dissosiasiya edir ki, dissosiasiya etmiş hissə ilə birləşmənin rəngi eyni olmur. Bu da Ber qanunundan kənara çıxmaya səbəb olur.

Rəngli məhlulu durulaşdırdıqda Ber qanunundan kənara çıxma aşağıdakı tənliklərlə təyin olunur.

1. Reaktiv artıq olduqda

$$\Delta = \frac{K}{P \cdot C} (n - 1) \cdot 100$$

2. reaktiv artıq olmadıqda $\Delta = \sqrt{\frac{k}{P \cdot C}} \sqrt{(n - 1)} \cdot (n - 1) \cdot 100$

olur. Burada Δ - ber qanunundan çıxma faizlə, P-reaktivin neçə dəfə artıq olması, C-qatılıq, n- isə məhlulun neçə dəfə durulaşdırılmasıdır.

3. Məhlulda hidrogen ionlarının qatdığıнын dəyişməsi də Ber qanunundan kənara çıxmaya səbəb olur.

4. Vaxtdan asılılıq və temperaturun dəyişməsi də, əlavə edilən reaktivin qatılığı, əlavə edilmə ardıcılığı, hidroliz və s. faktorlar az və ya çox dərəcədə Ber qanunundan kənara çıxmaya səbəb olur.

Udma spektrləri və işıq süzgəcləri

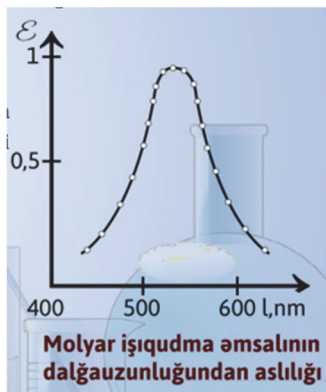
Müxtəlif birləşmələrin rəngli məhlullarını tam xarakterizə etmək üçün onların udma spektrlərimdən istifadə edirlər. Çünki onlar geniş işıqudma sahəsi ilə xarakterizə olunur. Udma spektri işıqudmanın (A və ya E) dalğa uzunluğu ilə asılılığının qrafik ifadəsidir. Udma spektrini almaq üçün optiki sıxlıq ölçülür. Ölçmə hər 10-20 nm-dən bir aparılır. Təxmini maksimum tapıldıqdan sonra 1-2 nm-dən ölçərək dəqiq maksimum tapılır. Şonra asılılıq qrafiki qurulur.

Fotokolorimetr və fotometrle çıxarılan udma spektri keyfiyyətsiz olur.

Fotometrik analizdə rəngli maddələrin maksimal işıq udması spektrin görünən sahəsinə düşür və optiki sıxlığı bu sahədə ölçmək lazımdır. Belə olduqda maddə miqdarının təyini daha dəqiq yə həssas aparılmış olur. Həssaslıq və dəqiqliyi artırmaq üçün qarışıq

işıqdan, yəni ağ işıqdan deyil, ən çox udduğu dalğa uzunluğuna uyğun gələn işıq şüasından istifadə etmək lazım gəlir.

Bunun üçün işığın bütün görünən sahəsinin spektrindən yalnız müəyyən dalğa uzunluğuna malik şüaları ayırmaq lazımdır ki, bu məqsədlə işıq şüasının qarşısına seçici işıqducdular qoyulur və bunlar işıq süzgəcləri adlanır. Deməli spektrin yalnız müəyyən sahəsinin şüasını buraxan mühitə (şüşə, təbəqə, məhluldan ibarət olur.) işıq süzgəcləri deyilir.



Məhlulların rəngləri və onlara uyğun gələn işıq süzgəcləri

Məhlulun rəngi	Məhlulun maksimal işıqlandırma sahəsi nm	İşıq cüzgəcinin rəngi
Sarımtıl-yaşıl	400-450	Bənövşəyi
Sarı	450-480	Göy
Narıncı	480-490	Yaşımtıl-göy
Qırmızı	490-500	Göyümtül-yaşıl
Tünd qırmızı	500-560	Yaşıl
Bənövşəyi	560-575	Sarımtıl-yaşıl
Göy	575-590	Sarı
Yaşımtıl-göy	590-625	Narıncı
Göyümtül-yaşıl	625-700	Qırmızı

Kolorimetrik analizdə üç növ işıq süzgəclərindən istifadə olunur. Rəngli şüşələr, üzvü boyalarla rənglənmiş platin və başqa materialdan olan təbəqələr, müxtəlif rəngli məhlullar tökülmüş küvetdən ibarət olan maye işıq süzgəcləri.

Ən keyfiyyətli işıq süzgəcləri isə yarımşəffaf gümüş təbəqəsi ilə örtülmüş maqnezium fluoritdən düzəldilmiş interferensiyalı işıq süzgəcləridir. Hər hansı analitik reaksiyada olduğu kimi fotometrik reaksiyada da həssaslıq tapıla bilən ən az maddə miqdarı ilə ölçülür. Fotometrik metodun həssaslığının aşağı həddi 0,1-1 mkq olur. Bu həssaslığını müəyyən edən amillərdən biri molyar işıqdurma əmsalındır. Belə hesab edilir ki, onun qiyməti 20000-dən az olduqda fotometrik reaksiya az həssas 20000 -60000 olduqda orta həssas, 60000-də çox olduqda isə yüksək həssas sayılır ki, bu da bir çox amillərdən asılıdır. Spektrofotometrik metodla təyin olunan maddənin minimum qatılığını hesablamaq olar.



$$C_{min} = \frac{A_{min}}{E_{mak} \cdot L_{mak}}$$

Fotometrik analizdə optiki sıxlığın ən az miqdarı 0,01 olduğu güman edilir. C_{min} hesablayarkən fərz olunur ki, rəngli maddə məhlulu işıqdurma əsas qanununa tabe olur və təyin olunan maddənin çox az qatılığında bu cür rəngli birləşmə tam əmələ gəlir.

4. Fotometriyada rəngli məhlulların qatılığının təyini

Tədqiq edilən maddə rəngli birləşməyə, çevriləndən sonra optiki sıxlığı ölçülür və onun qiymətinə əsasən maddənin qatılığı təyin edilir.

Bu təyinetmə bir neçə üsulla hesablanır.

1. Optiki sıxlığın maddənin standart məhlulu ilə müqayisəsinə görə.

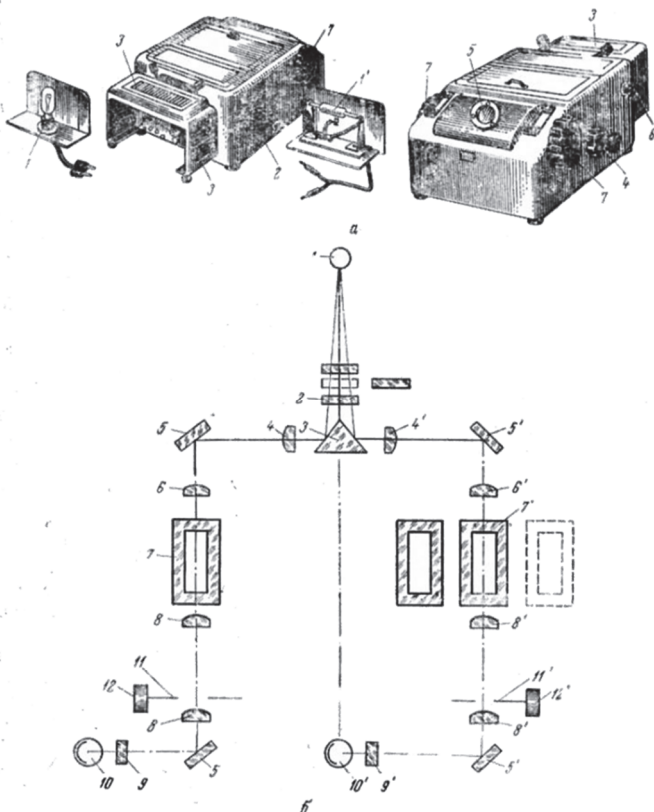
2. Molyar işıqudma əmsalına görə.

3. Dərəcəli əyriyə görə.

4. Diferensial üsulla və s.

Bir çox hallarda yüksək dəqiqlik olması məqsədi ilə çalışırlar ki, götürülən standart məhlulun qatılığı o qədər olsun ki, onda alınan rəngli məhlulun optiki sıxlığı rəngli məhlulun optiki sıxlığına yaxın olsun. Beləliklə tədqiq edilən məhlulun optiki sıxlığı

$$A_x = E \cdot C_x \cdot l$$



standart məhlulun optiki sıxlığı isə $A_{st} = E \cdot C_{st} \cdot l$ bərabər olur. Bu kəmiyyətlərin uyğun tərəflərini bir birinə böldükdə

$$\frac{A_x}{A_{st}} = \frac{E \cdot C_x \cdot l}{E \cdot C_{st} \cdot l} \quad \text{alınır.}$$

Buradan ixtisardan sonra

$$C_x = C_{st} \frac{A_x}{A_{st}}$$

Molyar işıq udma əmsalının həqiqi qiymətini bildikdə və alınan rəngli birləşmə işıqudmanın əsas qanunlarına tabe olduqda isə qatılığı

$$C = \frac{A}{E \cdot l} \quad \text{düsturu ilə hesablamaq olur.}$$

SPEKTRAL ANALİZİN SONRAKI İNKİŞAFI

Spektral analizin zəruriliyi özünün çox tez biruzə verdi. Seziyum və ribidumdan sonra tallium, indium və qallium da həmin metodla kəşf olundu.

Lakin metodun geniş yayılmasına mane olan fakt bu idi ki, elementlər üçün spektrin dalğa uzunluğu təxmini məlum idi. 1863-1864-cü illərdə N. Maskard onları 1 mm-də 400 ştrixi olan difraksiya qəfəsi ilə hesablamışdı, lakin onun nəticələri də dəqiq olmamışdı. Hesablamalar başqa alimlər tərəfindən də həyata keçirilirdi. Amma Anqstrem onları elə dəqiqliklə hesabladı ki, artıq bu problem tam həll olunmuş kimi qəbul edildi. Bununla belə Anqstremin ölümündən 10 il sonra onun əməkdaşı Talen bütün ölçmələrin səhv olduğunu elan etdi. Çünki qəfəsin enini hesablayarkən ciddi səhvlərə yol verilmişdi. O, hesablamalara müəyyən düzəlişlər etdi. Hər dalğa uzunluğuna 13/100000 qiymətini əlavə etmək lazım gəlirdi. Q. Rouland 1mm-də 1720 ştrix yerləşdirə bilən cihaz yaratdı. O, sonralar qabarıq qəfəsdən istifadə edərək qurğunun ayırma dərəcəsini artırmış və spektr xəttlərin

kəskinliyi artmışdır. Rouland 1100 xətti ölçmüş, bu zaman səhvlər 0,01 A0-dən çox olmamış və ölçmə intervalı 2152,91 – 7714,68 A0 olmuşdur.

Həmin ildə S. Lenqli günəş işığının spektrinin infraqırmızı oblastında dalğa uzunluğunu ölçmək üçün barometr adlanan cihazını təqdim etdi. 1880-ci ildən spektrofotograflarda spektrləri qeyd etmək üçün fotoplastinkalardan istifadə edildi və bundan sonra fotoqrafiya inkişaf etməyə başladı.

Miqdari spektral analiz yalnız bizim əsrdə inkişaf etməyə başladı. C. Loker daha əvvəl müəyyən tədqiqatlar apararaq belə bir nəticəyə gəlmişdi ki, əgər vəsfi analiz yalnız xətlərin vəziyyətinə görə təyin edilirsə, onda miqdari analizi də xətlərin uzunluğu, eni və s. ilə müəyyən etmək olar. Amma belə hesab edilir ki, miqdari spektral analizin əsasını U. Hartli qoymuşdur. O, öz əməkdaşları ilə müəyyən etdi ki, bütün elementlərin spektrlərində elə xətlər vardır ki, onlar yalnız qatılığın müəyyən qiymətlərində meydana çıxırlar. Qatılıq bu miqdardan az olduqda isə spektrdə həmin xətlər görünür. Bizim əsrin əvvəllərində miqdari spektroskopiya ilə Hartlidən başqa E. Leonard, C. Pollok və A. De Qramon da məşğul olmuşdur. Onlar analiz edilən elementin qatılığını spektrdə görünən xətlərin sayına görə hesablamağı təklif edirdilər. Təəssüf ki, xətlərin itməsi bəzən təkcə elementin qatılığının az olmasına görə yox, həm də fotoplastinkanın kifayət qədər keyfiyyətli olmaması üzündən baş verirdi. Bundan əlavə həyəcanlanma şəraiti, müddəti və analitik signalın qeyd olunma formasındakı problemlər də bu işə təsir edirdi.

Bütün bu problemlər miqdari analizə aid olan işlərin müəyyən qədər ləngiməsinə səbəb oldu. 1924-cü ildə U. Qerlax bu problemi həll etdi. Onun metodunda homoloji xətlər cütündən istifadə edilirdi. Bu metodu sonralar E. Şveyster daha da təkmilləşdirdi. Bu metodun mahiyyəti belədir: Təyin edilən elementin müxtəlif miqdarlarını saxlayan nümunə götürülür və ona şahid elementin sabit miqdarı əlavə edilir. Şahid elementin xətlərinin intensivliyi sabit qaldığı halda təyin edilən elementin intensivliyi onun nümunədəki qatılığından asılı olaraq dəyişir. Bundan sonra təyin edilən elementə və şahid elementə aid olan xətlər cütü tapılır.

Dərəcələmə əyrisi və ya xüsusi cədvəllərə əsasən təyin edilən elementin qatılığı hesablanır.

Q. Şaybə və A. Neyxoysser yarığın qarşısında logorifmik əyriyə oxşar fırlanan lövhə yerləşdirildilər. Nəticədə intensivliyi az olan spektral xətlər intensivliyi çox olan spektral xətlərə nisbətən qısaldır. İki homoloji xəttin uzunluqları nisbətində əsasən onların qatılıqları nisbətini də hesablamaq mümkün olurdu. 1929-cu ildə X. Lundqard ilk dəfə olaraq qaralmanın (tutqunlaşmanın) intensivliyini fotoelektrik metodla ölçməyə başladı. Fotoartırıcıların tətbiqinə əsaslanan kvantometrik (spektrometrik) metoddan Dike və Krossuaytom ilk dəfə təcrübədə spektral xətləri tədqiq etmək üçün istifadə etmişdilər.

Haddingq (1923), Heveşi və Aleksander (1932) öz işləri sayəsində Rentgenoflüorossent analizin əsasını qoymuşlar. Amma bu üsul 50-ci illərdə intensiv inkişaf etməyə başladı. Buna səbəb radiokimyəvi qurğuların inkişafı idi.

Alov fotometriyası ilə ölçmə metodu ilk dəfə 1870-ci ildə Yansen tərəfindən həyata keçirilmişdir. O, müəyyən etdi ki, alovda həyəcanlanmış molekulaların buraxdığı şüaların intensivliyi həmin maddənin qatılığı ilə düz mütənasibdir. 3 il sonra P. Çempon bu nəzəriyyənin doğru olduğunu təcrübə ilə sübut etdi. O, öz təcrübəsində udulan şüaları qeydə ala bilən spektroskopdan istifadə edərək natriumu təyin etmişdi. Natriumun məlum miqdarına uyğun gələn şüalanma intensivliyi ilə tədqiq edilən maddənin şüalanma intensivliyi müqayisə edilirdi. Həm natriumun tədqiqində həm də ikinci təcrübədə işıq süzgəci kimi göy rəngli şüşədən istifadə edilirdi. 1923-cü ildə Qramon oksigen-asetilen alovunun spektrini tədqiq etdi. Sonra 1928-ci ildə Lundqard alov fotometriyası metodunu yaratdı. Cihazın əsasını çiləyici atomizator, təzyiqi tənzimləyən bloq və asetilen lampası təşkil edirdi. Əvvəllər qeydə alan qurğu kimi spektroskopdan, sonralar isə işığı parçalamaq üçün monoxromatorlardan istifadə etmişlər, şüalanma intensivliyini isə fotoelementlərlə ölçmüşlər. 1937-ci ildə V.Şuknext monoxromatorları sadə işıq süzgəcləri ilə əvəz etmişdir. Bu tipdə olan alov fotometrləri indi də tətbiq edilir.

Analitik metod kimi atom-adsorbsion spektroskopiya 50-ci illərdə meydana gəlmişdir. 1955-ci ildə E. Uolş işıq mənbəyi kimi içərisi boş olan katoddan və analiz edilən elementin atomlarını narın bulud kimi çiləyə bilən qurğudan istifadə etməyi təklif etmişdir. K. Alkemade və C. Milats bir-birindən asılı olmayaraq 2 yandırıcıdan; — birinci alim şüalanma mənbəyi kimi, ikinci alim isə atomizator kimi — istifadə etməyi təklif etdi. Bu mövzuya aid ilk monoqrafiya 1966-cı ildə U. Elvellom və C. Qidli tərəfindən yazılmışdır.

KOLORİMETRİYA

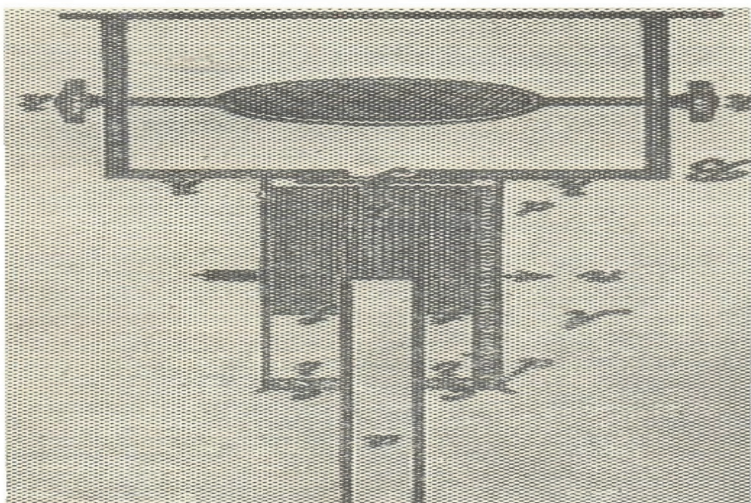
Sneldersin məqaləsindən biz müəyyən etdik ki, ən birinci analiz metodu kimi kalorimetrik analizi hesab etmək olar. Snelders yazırdı ki, Lampadius 1883-cü ildə dəmir və nikeli kobalt filizində varlığını müəyyən etmək üçün həmin metalların məlum rəngini kobalt süzüntüsünün rəngi ilə müqayisə etmişdir. (5-50% Fe və ya Ni və 50-95% Co); Lampadius bütün məhlulları silindr formasında olan qablarda yerləşdirirdi.

1845-ci ildə K. Qeyne mineral suyun tərkibində bromu müəyyən etmək üçün buna oxşar üsuldən istifadə etdi. O, tərkibində natrium-bromidin müxtəlif qatılıqlı məhlullar seriyasını hazırladı və həmin məhlulların hər birinə eyni miqdarda efir əlavə etdi. Xlorlu suyu əlavə etdikdən sonra ayrılan brom efir qatına keçirdi. Qeyne məhlullarda müxtəlif intensivlikli qırmızı-qəhvəyi rənglərin meydana gəlməsini müşahidə edirdi. O, əvvəlcə nümunənin standart məhlullar seriyasını hazırlayır və onların rəngini təyin olunan nümunənin həmin üsulla hazırlanmış məhlulunun rəngi ilə müqayisə edirdi. Növbəti ildə A. Jakelen mis-ammoniakat məhlullarının rənglərini müqayisə etməklə misi təyin etmək üçün metodu işləyib hazırladı. 1854-cü ildə T. Qerapat dəmiri kalorimetrik üsulla təyin etmək üçün rodaniddən istifadə etməyi təklif etdi. Onun müqayisə üçün istifadə etdiyi məhlullar qarışığında dəmirin miqdarı 1-dən 250 mq-a qədər idi. Qerapat məhlulların rəngini müqayisə edərkən sınaq şüşələrinin arxasında ağ kağızdan hazırlanmış ekran yerləşdirirdi.

1853-cü ildə A. Müller “Universal kalorimetriya”-nı yaratdı və ondan istifadə etmə qaydalarını geniş şəkildə qeyd etdi.

Burada güzgü qələmlərin köməyi ilə fırlanır, güzgünü elə çevirmək lazımdır ki, günəşin işığı diafraqmadan və şüşə lövhədən keçsin (analiz olunan məhlulu yaxşı işıqlandırmaq üçün), silindrinə yerləşdirilmiş rəngli məhluldan keçən işığa borudan baxmaqla müşahidələr aparılır, silindrinə dəmir-rodanid məhlulu yerləşdirilir, bu zaman lövhə firuzəyi-mavi rəngdə olur, silindri işıqkeçirməyən ekranla örtülür.

Yuxarı hissədə kiçik hərəkətli boru yerləşdirdikdə aşağıdakı lövhə sanki sarı-qırmızı rəngə bənzəyirdi, amma aşağı düşdükcə lövhələrin rəngləri yavaş-yavaş dəyişirdi, ağ rəngə qədər açılırdı və sonda firuzəyi-mavi olurdu.



Universal kolorimetr”, Müllərə məxsusdur. Şəkil Müllerin Məqaləsindən götürülüb, 1853-cü il.

Bu rəngləri fərqləndirə bilən istənilən adam hətta zəif rənglənmiş məhlullarla işləyərkən bir neçə 10 mm dəqiqliklə borunun vəziyyətini təyin edə bilər. Çünki o boruda lövhələr ağ

görünürlər. Mənim kalorimetrik metodumun əsasını bu prinsip təşkil edir.

Biz məlum qatılıqlı duru məhlul üçün sıfır qiymətini tapıb onu şkalada qeyd edirik. Məsələn, qoy bu n olsun, rənglənmiş şüşə lövhədə biz bu məsafəni qeyd edirik. Hündürlüyü maye sütununun səviyyəsinə çatdırırıq. Hündürlüyü bilməklə rəngli maddənin miqdarını hesablamaq olur. Bunun üçün tənəsüb qururuq, bu tənəsübdə analiz edilən məhlulun qatılığını və müqayisə məhlulunun qatılığını nəzərə alıb hündürlüklərin tərs qiymətlərini qeyd edirik”.

Müller öz cihazını dəmir-rodanid məhlulu, xromat turşusunun duzu və mis-ammoniakat kompleksinin analizi üçün istifadə etmişdir. Beləliklə müəyyən olundu ki, dəmirin qatılığı 100 ml-də 0,75-3 mq olarsa onu analiz etmək mümkündür. Ancaq məhlulun rəngi təkcə rodanidin qatılığından asılı deyil, həmçinin turşudan da asılıdır. Cihazın çatışmayan cəhəti isə sistemin natamam işıqlanması və düşən işığın intensivliyinə yaxşı nəzarət olunmamasıdır.

C.Dyubosk 1870-ci ildə bizə Dyubosk kalorimetri kimi məlum olan kalorimetri quraşdırdı. Burada işıq iki şüşə prizmanın içərisindən keçir və dəyirmi formada olan şüşə lövhənin üzərinə düşür. Bu lövhənin bir tərəfi işıq axını ilə işıqlanır və həmin işıq axını tədqiq edilən məhluldan keçir. Digər tərəfi də həmçinin işıq axını ilə işıqlanır, ancaq burada işıq axını müqayisə edilən məhluldan keçir. Bu cihazdan analitik təcrübələrdə istifadə olunmasından sonra kalorimetriyanın inkişafı sürətləndi. İndi isə digər bir optiki analiz metodunun-fotometriyanın öyrənilməsinə keçək. Bu metod fotometriyanın digər analiz üsullarından fərqlənir. Kalorimetrik metoddan fərqli cəhətləri var. Kalorimetrik üsul rənglərin intensivliyinin bərabərləşdirilməsinə əsaslanır. Fotometriyada isə intensivliyi müəyyən etmək üçün əsasən monoxromatik işıqdan istifadə olunur.

Ber-Lambert qanunu əsasında adsorbsion spektroskopiyanın əsası qoyuldu. Bu iki alim iş yoldaşı deyildi nə də bir-biriləri ilə əməkdaşlıq etmirdilər. Onları bir-birindən yüz illər ayırırdı. Bu

qanunu eyni zamanda Buger-Bernar qanunu da adlandırmaq olar, çünki bu iki fransız tədqiqatçısı almanlardan asılı olmayaraq bu qanunu kəşf etdilər. Lakin P. Buger İ. Lambertdən əvvəl yaşamışdır, F. Bernar isə Berdən bir neçə ay geri qalırdı.

Pyer Bugerin “İşıq mənbəinin parlaqlıq dərəcələri ilə əlaqəli optiki təcrübələr” adlı əsəri 1729-cu ildə Klodom Jomberom tərəfindən Parisdə nəşr olundu. Orada yazılırdı ki, intensiv işıq şüaları müəyyən qalınlıqlı şüşədən keçdikdə şüaların parlaqlığı 32 şamdan 16 şamın parlaqlığına qədər enir.

Əgər bu işıq seli birincidən iki dəfə qalın olan şüşə qatından keçirsə, onda intensiv şüa axını 4 dəfə aşağı enər, yəni 8 şama kimi. Nəhayət şüşənin qalınlığı ilkin qalınlığına nisbətən 5 dəfə artırılrsa bu zaman işıq seli 1 şamın parlaqlığı miqdarında keçəcəkdir. Buna görə də işığın intensivliyi həndəsi proqresiyaya uyğun azalır.

İohan Henrix Lambert 1760-cı ildə yazdığı “Fotometriya” adlı kitabında çox ciddi riyazi məsələlərə toxunurdu.

“Əgər qalınlığı 1 olan şüşə qatından intensivliyi J olan işıq şüası keçirsək, bu zaman işığın intensivliyi ilkin göstəricidən fərqli olaraq qiymətinə $(1/n)J$ düşəcək. Əgər işığı daha qalın qatdan keçirsək onda onun intensivliyi birincidən daha da aşağı olar, yəni $(1/n)J - 1/n$. Əgər şüşə qatının qalınlığını ilkin qalınlığa nəzərən m dəfə artırıbsaq bu zaman şüşədən keçən işığın intensivliyi $J' = J/nm$ qiymətinə bərabər olacaq”

Biz burada yeni maraqlı bir məsələyə rast gəlirik.

“Udulan işığın miqdarı maddənin həcmində olan zərrəciklərdən çoxdur və həmçinin bir zərrəciyin səthinin sahəsindən də çoxdur”. Ancaq Lambertin burada qatılığı nəzərdə tutduğunu və ya tutmadığını biz dəqiq bilmirik.

Lambert 1728-ci ildə Mülxauzendə kasıb bir ailədə dünyaya gəlmişdir. O, öz-özünə fərdi qaydada elm öyrənirdi və aristokratların ailələrində müəllimlik edirdi. Boş vaxtlarında həvəslə kitablar oxuyurdu. Lambert öz biliyi haqqında yüksək fikirdə idi. Deyilənlərə görə o, Berlin akademiyasına nə vaxt göndəriləcəyi barədə kralın verəcəyi qərarı gözləyirdi. O, bu məsələ barəsində deyirdi: “Mən çox da səbirsiz deyiləm, bu məsələ daha

çox kralın öz vicdanından asılıdır. Əgər kral bu qərarı verməsə onun bu hərəkəti yalnız özünü gələcək nəsillərin gözündə hörmətdən salacaqdır”. Sonradan Lambert həmin akademiya təyin olunur. Böyük Fridrix bir dəfə Lambertlə görüşdüyü zaman maraqlanır ki, o hansı elm sahəsini yüksək səviyyədə bilir. Lambert ona belə cavab verir – “Həmin!”

“Siz də riyaçıdır?” – kral soruşdu. “Bəli, əlahəzrət” – “Bu elmləri sizə kim öyrədib?” – “Mən özüm öyrənmişəm, əlahəzrət”. “Belə çıxır ki, onda siz II Paskalsız?” – “Demək olar ki, elədi, əlahəzrət” – Lambert söylədi.

Lambert oradan ayrıldıqdan sonra kral düşündü ki, o, akademiya böyük bir axmağı təyin etmişdir. Lambert 1777-ci ildə Berlində vəfat edir.

Bir müddət sonralar, 1852-ci ildə Lambertin qanununun nə dərəcədə doğru olması məsələsi Berin diqqətini çəkdi. Qanunda deyilirdi ki, məhlullar üçün qatılıq və şüşənin qalınlığı eyni mahiyyəti daşıyır. Ber və Bernar bir-birindən xəbərsiz eyni ildə “molyar udma əmsalını” müəyyən etdilər.

Ancaq “molyar udma əmsalını” ilk dəfə analitik kimyaya fotokimyəvi tədqiqatlarla məşğul olan R. Bunzen və Q. Rosko gətirmişdi. Onların araşdırmalarına görə işıq şüaları şüşədən keçdikdən sonra həmin işığın intensivliyi şüşəyə düşməzdən əvvəlki intensivliyin qiymətinin 1/10-ni təşkil edərsə bu zaman udma əmsalı şüşənin qalınlığı ilə tərs mütənəssib olur. Udulma isə qatılıq ilə düz mütənəssibdir. Ancaq bu riyazi asılılıqdan analitik işlərdə ilk dəfə olaraq Firordt istifadə etdi. İlk dəfə adsorbsion spektroskopiyada ondan miqdarı analiz aparmaq məqsədi ilə Y.Bar və R. Bunzen istifadə etdilər. Onlar müqayisə məhlulunu və tədqiq edilən məhlulların spektrlərini bir-birinin üzərinə qoymaqla müqayisə edirdi. Hər iki məhlulda onların intensivliyi bərabərləşənə qədər qatı məhlul durulaşdırılır və müqayisə məhluluna görə analiz edilən nümunənin qatılığı müqayisə olunurdu. Ancaq bu üsul çətin idi. Müəlliflər müəyyən edə bilmirdilər ki, udma əmsalı onlara nə verə bilər. İlk dəfə C. Qovi və K. Firordt müəyyən etdilər ki, işığın konsentrasiyasındansa onun intensivliyini dəyişmək daha yaxşı

olar. Qovi iki işıq mənbəyini ekranda alaraq işıq mənbəyindən ekrana qədər olan məsafəni dəyişməklə işığın intensivliyini öyrənmişdir.

Fotometriyanın müasir variantının əsasını Firordt qoymuşdur. Onun cihazında şüşə küvet yarıya qədər tədqiq edilən məhlulla doldurulurdu sonra yuxarı və aşağı yarıqları bir-birindən ayıran arakəsmənin qarşısına qoyulurdu. Yarıqların hər birinin enini mikrometrik qurğu ilə artırıb azaltmaq mümkün olurdu. Işıq mənbəyi kimi kerosin lampasından istifadə edilirdi. Işıq selinin bir hissəsi məhluldan və aşağı yarıqdan keçir, digər hissəsi isə yuxarıdakı məhluldan, yəni yuxarı yarıqdan keçir. Sonra işıq seli spektroskopa düşürdü. Təbii ki, məhluldan keçən işıq selinin intensivliyi az idi, amma yuxarı yarığın üzərini örtməklə işıq selinin intensivliklərini bərabərləşdirmək mümkün idi. Mikrometrik vint 0-dan 100-ə qədər dərəcələrə bölünmüşdür və ona əsasən keçən işığın intensivliyini asan ölçmək olur. Burada əsas nöqsan yarığın enini dəyişdirdikdə işıq selinin deformasiyası ilə əlaqəli idi. P. Qlan və Q. Hufner bir-birindən asılı olmayaraq bu problemi həll etmiş və onlar işığın intensivliklərini azaltmaq üçün polyarizatordan istifadə etmişlər.

Amma həmin cihazlar aparılan təcrübi analizlər üçün çox mürəkkəb idilər. Q. Krüss öz monoqrafiyasında kalorimetriyaya aid olan hissədə həmin qurğunun sadələşməsinin mümkünlüyü haqqında qeydlər etmişdir. O, hətta bu metod üçün qurğu işləyib hazırlamağa çalışmışdır. O, bu qurğunu spektr kalorimetri adlandırmışdı.

Beləliklə, spektrofotometrlər yarıqları artırıb azaldan cihazlardan daha əvvəl meydana gəlmişdir və gündəlik analizlər üçün nəzərdə tutulmuşdur. Fotoelementlərlə təchiz olunmuş fotometrlər yalnız bizim əsrdə geniş yayılmağa başladı. 1911-ci ildə Ber selen elementi ilə təchiz edilmiş bu cihazlardan birini hazırladı, amma bu cihaz yalnız 1925-ci ildən sonra geniş tətbiq edilməyə başlandı.

pH-in ölçülməsi

pH-in müəyyən edilməsi üçün ilk dəfə istifadə olunan və müasir dövrdə ən məşhur olan üsul e.h.q-nin ölçülməsinə əsaslanan üsuldur. Məhlulun qatılığı məlum olan bir hissəsində seçilmiş iki yuvada hidrogen elektrodu yerləşdirilirdi. Potensial kompensasiya etməklə Poggendorf metodu ilə ölçülürdü. Hidrogen elektrodu ilk dəfə 1893-cü ildə M. Le Blan tərəfindən kəşf olundu. Ancaq indiki zamanda istifadə olunan forması isə C. Uilson və E. Kern tərəfindən təklif edilmişdir. Y. Zaleski və E. Zalm da həmçinin pH-in ölçülməsi üçün hidrogen elektrodundan istifadə etmişlər. S. Sorensen isə hidrogen elektrodunu kalomel elektrodu ilə birlikdə tətbiq etdi. Əvəllər kalomel elektrodundan Kolrauş da istifadə etmişdir.

Sorensen 0,1n natrium-xlorid və hidrogen elektrodunu birlikdə kalomel elektrodu vasitəsilə müsbət qütbə birləşdirdi. Bütün hallarda rütubətli hidrogen qazı 1 atm. Olurdu. Temperatur isə 180C idi. Sorensen müəyyən etdi ki, 1n turşunun gərginliyi 0,338 V-a bərabərdir.

Ancaq hidrogen elektrodu ilə pH-in müəyyən edilməsi üsulu bir sıra mənfi cəhətlərə malik idi və onu əvəz etmək üçün başqa üsullar axtarıldı. Bunların içində ən əlverişli üsul şüşə elektrodu üsulu idi. Onun kəşf olunma tarixi belə idi. M. Kramer (o, bioloq idi).1906-cı ildə toxumların elektrik xüsusiyyətlərini araşdırırdı. O, qalınlığı 0,02 mm olan şüşə membranla NaCl məhlulunu iki hissəyə bölüb bir hissəsinə sulfat turşusu məhlulu tökür. Bu iki məhlullar arasındakı potensiallar fərqi 0,23 V olur və Kramer belə qərara gəlir ki, bunun belə alınmasına səbəb membrandır.

1909-cu ildə F. Qaber və Z. Klemenseviç bu hadisəni dərinlən araşdırıb müəyyən etdilər ki, hidrogen elektrodunun potensialı məhlulun pH-ı ilə müəyyən edildiyi kimi məhlullar arasındakı potensiallar fərqi də hidrogen ionlarının qatılığından asılı olaraq dəyişir. Onlar müqayisə üçün kalomel elektrodundan istifadə etdilər. Tədqiqatçılar qərara gəldilər ki, hidrogen elektrodunu şüşə elektrodu ilə əvəz etmək olar. Ancaq onlar bunu həyata keçirə bilmədilər. Əvvəlcə şüşənin xassələrini və qalvanometrin

həssaslığını təyin etmək lazım idi. Nəticədə bu üsul bir müddət unuduldu, lakin XX əsrdə ona yenidən maraq yarandı. D. Mak-İnnes və M. Doul keyfiyyətli şüşə seçdilər və vakkum-elektron voltmetr qurğusunu düzəltdilər. Bu qurğu da kifayət qədər dəqiqliklə ölçməyə imkan verirdi.

1920-ci ildə E. Bilman müəyyən etdi ki, doymuş hinqidron məhluluna batırılan hamar platin elektrodunun potensialı pH məhlulunun potensialına proporsionaldır. 1923-cü ildə A. Ulom və V. Ketsranek torpağın pH-ını ölçmək üçün sürmə elektrodu təklif etdilər. Əvvəlcə onlar məhlula sürmə-oksidi əlavə etdilər, sonra isə elektrodun səthində kifayət qədər oksidin var olduğunu müəyyən etdilər.

Palom Sili qan serumunu analiz etmək üçün kalorimetrik üsulla pH-ı təyin edir. Sili bir neçə indikatorun rənginin keçid nöqtəsində hidrogen ionlarının və hidroksil ionlarının qatılığını müəyyən etdi (α -naftolftalein, fenolftalein, lakmus, rozal turşusu və alizarin). Alim burada keçid nöqtəsinin ancaq hidroksil ionlarından asılı olduğunu və digər komponentlərin xarakterindən asılı olmadığını müəyyən etdi.

Bu üsul sonradan Q. Fridental tərəfindən təkmilləşdirilmişdir. O, tərkibində hidrogenin qatılığı 1-dən 10-14 q-ion/l qatılıq intervalında olan 15 məhlul hazırladı. Hər bir standart məhlulun rənginin dəyişməsinə 14 indikatorla – tropeolin, neytral qırmızı, metil bənövşəyi, metil narıncı, lakmoid, lakmus, qallein, n-nitrofenol, natrium alizarinsulfat, fenolftalein, nitrobenzol, konqo qırmızısı, rozal turşusu və nil mavisi ilə yoxladı. Bu işi sonralar Zalm davam etdirdi.

O, bufer məhlullardakı hidrogen ionlarının qatılığını hidrogen elektrodu ilə ölçmüş və bir neçə indikatorun rəng dəyişməsinə öyrənmişdir.

1909-cu ildə S. Sorensen 1-10 aralığında pH-ı müəyyən etmək üçün daha dəqiq analiz metodu təklif etdi. Sorensen də Fridentalın prinsiplərindən istifadə etdi, lakin o, bufer məhlulların və indikatorların sayını artırıq götürdü.

Bufer məhlullar seriyasını təkmilləşdirilməsi üzərində digər tədqiqatçılar da müəyyən işlər görmüşdür. Bu sahədə ən mühüm işləri U. Klark və Q. Labsın apardığını güman etmək olar. Onlar bufer məhlullar kimi kalium-xlorid, kalium-biftalat, bor turşusu, natrium-hidroksid və xlorid turşusunu təklif ediblər. İndikator kimi isə sulfonftalein sırasından istifadə etmişlər. Bu indikatorların ardıcıl rəng dəyişikliklərini müşahidə etmək üçün çox effektiv olduğu məlum idi.

POTENSİOMETRİK TİTLƏMƏ

İlk potensiometrlik titrləmə əməliyyatı 1893-cü ildə Leypsiqdə yerləşən Ostvald İnstitutunda R. Berend tərəfindən həyata keçirilmişdir. Berend özünün “Elektrometrik analiz” adlı əsərində yazırdı:

“Civədən ibarət olan elementdə, N/10 civə nitrat — N/10 civə nitrat və civə var, ilkin gərginlik isə sıfıra bərabərdir. Əgər bu məhlullardan birinə kalium-xlorid əlavə etsək birvalentli civə-xlorid çöküntü şəklində ayrılacaq, nəticədə birvalentli civə ionlarının osmotik gərginliyi elementin bu hissəsində azalacaq və potensiallar fərqi yaranacaqdır. Kalium-xlorid əlavə olunan civə isə ilkin civə elektrodundan fərqli olaraq daha çox mənfi yüklənəcək. Əgər sonra eyni miqdarda kalium-xlorid əlavə edilsə potensiallar fərqi əvvəlcə yavaş-yavaş sonra isə sürətlə yüksələcək. Potensialı $\pi=0,058 \lg p_2/p_1$, düsturu ilə hesablamaq olar. Əgər p_1 ilkin qiymətindən 1/100 qədər azalarsa, $p_2=\text{const}$ olduqda π -in qiyməti iki qat artar. Buna çatmaq üçün 1000 sm³ N/10 HgNO₃-a 990 sm³ N/10 KCl əlavə etmək lazımdır (hər iki duz tamamilə dissosiasiya olunmalıdır). Potensiallar fərqlərini 100 dəfə daha azaltmaq üçün sadəcə 9,9 sm³ kalium-xlorid lazımdır. Növbəti mərhələdə yenə həmin miqdarda azaltmaq üçün sadəcə 0,99 sm³ kalium-xlorid məhlulu lazımdır. Kalium-xloridin əlavə edilməsi civə-nitratın çöküntü verdiyi anda daha çox təsir edir, bu vaxtı potensiallar fərqlərinin kəskin artdığını görmək olar. Sonradan kalium-xloridin əlavə edilməsi potensiallar fərqlərinin artma sürətini aşağı salır; bu proses əlbəttə ki, kütlələrin

təsiri qanununa tabedir. Reaksiya məhsulu olan xlorid ionlarının və civə ionlarının qatılığı həmişə artır. Əgər bir valentli civə-xlorid artırsa daha sonra xlorid ionlarının qatılığının artması nəticəsində birvalentli civənin osmotik təzyiqi azalır”.

Beləliklə, R. Berent ekvivalent nöqtəsində potensial sıçrayışını müəyyən edə bildi. O, həmçinin qeyd edirdi ki, bu tipdə olan titrləmə əyriləri bir sıra hallarda oksidləşmə-reduksiya prosesləri zamanı və çökdürmə titrləmə prosesi zamanı da meydana çıxır. Həmin metodun üstünlüyü ondadır ki, işığın xarakteri analizin nəticələrinə təsir etmir, titrləməni həm gün işığında həm də süni işıqda aparmaq mümkündür. Potensiometrik titrləmənin əhəmiyyətini bu faktlarla qiymətləndirmək hələ tam kifayət eləmir.

Növbəti potensiometrik üsul 4 ildən sonra meydana gəldi. 1897-ci ildə V. Bötqer bir məqalə nəşr etdirir və məqaləsində turşu və qələvilərin potensiometrik titrləməsi zamanı qızıldan, palladiumla örtülmüş hidrogen elektrodundan istifadə etməsi barədə qeydlər edir. Gərginlik kompensasiya etmə üsulu ilə ölçülürdü. Müqayisə elektrodu kimi turşu və ya əsas məhluluna batırılmış ikinci hidrogen elektrodundan istifadə edilirdi. Bötqer bu qayda ilə 14 müxtəlif turşunu tədqiq etmişdir. O, tədqiq edilən məhlullara indikator daxil etmiş və potensialın ən çox dəyişdiyi anda indikatorun rənginin necə dəyişdiyini müşahidə etmişdir.

Üçüncü potensiometrik üsulu F. Krotocin təklif etmişdir. O, oksidləşmə-reduksiya titrləməsi metodikası üçün çökdürmə və turşu-əsas titrləməsi zamanı istifadə olunan metodikadan istifadə etmişdir. Krotocin halogen ionlarını kalium-permanqanat məhlulu ilə platin və kalomel elektrodlarından istifadə etməklə titrləmişdir. Amma yalnız yodid ionu üçün qənaətbəxş nəticələr almışdır. Potensiometrik metodun bu üç variantı o dövrün kimyaçıları tərəfindən maraqla qarşılanmışdı və nadir hallarda təcrübi məqsədlər üçün istifadə edilmişdir. Bu vəziyyət bizim əsrin XX illərinə qədər davam etmişdir. Bu müddət ərzində bir neçə potensiometrik metod işlənib hazırlanmışdır. 1911-ci ildə P. Dütua və Q. Veyse polyarizasiya olunmuş elektrodlardan istifadə etmişlər. Bir sıra metal ionları üçün dönən elektrodlar yox idi, belə hallarda

Dütua və Veyse platin elektrodundan istifadə edirdilər. Əgər cərəyan çox zəif olurdusa, bu zaman metal elektrodun səthini daim təmizləmək lazım gəlirdi. 1919-cu ildə Y. Pinkof, U. Tredvel və L. Veys potensiometrlik titrləmənin yeni variantını — sıfır elektroduna görə titrləməni təklif etmişdilər. Bu yeni metodikaya görə müqayisə elektrodunun və indikator elektrodunun potensialı son nöqtədə bərabərləşir, buna görə də elektrik hərəkət qüvvəsini titrləmə zamanı təyin etmək lazım deyil, sadəcə qalvanometrin sıfır nöqtəsini tutmaq lazımdır. Bu metod analiz prosesini xeyli sürətləndirir, amma hər bir tip titrləmə üçün uyğun indikator sistemi tələb olunur, bu da analiz üçün əlverişli deyil.

1925-ci ildə D. Koks diferensial titrləmə prinsipindən istifadə etməyi təklif etdi. Burada məhlul iki hissəyə bölünür və duz körpüsü ilə bir-birilə əlaqələndirilir. Hər iki hissə eyni üsulla titrlənir, amma titrləmənin biri 0,2 ml-lərlə aparılır. Titrləmə əyrisi potensialların maksimum fərqiə görə təyin edilir.

“Cərəyanın kəsilməsi” metodu ilə titrləmə metodu elektrodların polyarizasiyasına əsaslanır. Elektrik hərəkət qüvvəsini kompensasiya etmək üçün polyarizə olunmuş platin elektroduna çox da yüksək olmayan elektrik cərəyanı verilir. Əgər istifadə olunan standart məhlul elektrodları depolyarizasiya edərsə, onda bu məhlulun çox cüzi miqdarda artığı dövrədə cərəyan yaradacaq. Bu cərəyan qalvanometrlə tənzim edilir. Bu hadisə tərs proseslər üçün istifadə edilir. Cərəyanın kəsilməsi titrləmənin sonunu göstərir. Bu üsul Ç. Foko və E. T. Baden tərəfindən 1926-cı ildə kəşf edilmişdir. Amma daha dəqiq desək 1897-ci ildə E. Salomon həmin prinsipə əsaslanan yeni bir metod təklif etmişdir.

Potensiometrlik titrləməyə aid ilk monoqrafiya 1923-cü ildə Müller tərəfindən yazılmışdır. O, həmin metoda “Miqdarı elektrometrik analiz” adını vermişdir. O, potensiometrlik titrləməni mikro və yarım-mikro formalarında həyata keçirirdi. İndi bizə külli miqdarda miniatur elektrodlar məlumdur. Həmin elektrodlardan birini İ. P. Alimarin quraşdırmışdır.

KONDUKTOMETRİK TİTLƏMƏ

Bu metod titrləmə prosesi zamanı məhlulların elektrik keçiriciliyinin ölçülməsinə əsaslanır. Məsələn, əgər turşunu qələvi ilə titrləsək bu zaman yüksək sürətli hidrogen ionları zəif sürətli metal ionları ilə əvəz olunacaq. Nəticədə məhlulun elektrik keçiriciliyi tədricən azalacaq, ancaq titrləmənin son nöqtəsinə çatdıqda isə məhlulda sərbəst hidroksil ionlarının artması sayəsində elektrik keçiriciliyi yavaş-yavaş artmağa başlayacaq. Beləliklə titrləmənin son nöqtəsində məhlulun elektrik keçiriciliyi minimal olacaq.

İlk dəfə konduktometrik ölçmələrdən analitik məqsədlər üçün istifadə edilməsi ideyası F. Küster və M. Qrüters tərəfindən təklif olunmuşdur. Onların məqalələrinin həcmi çox böyük deyildi. Orada titrləmə ayrıları və ölçmə üsulları haqqında heç bir şey deyilmirdi. Göründüyü kimi onlar Kolrauşun təklif etdiyi körpü sistemini tətbiq etmişlər. Belə bir qurğunu Ostvald da təklif etmişdi. Bununla belə hələ dəyişən cərəyan qalvanometrleri yox idi, vizual hesablamalar üçün elektrik keçiriciliyindən istifadə etmək yararlı idi. Q. Yander öz əməkdaşları ilə birlikdə bu vəziyyətdən çıxış yolunu tapdı. Onlar dəyişən cərəyan qalvanometrini dedektor və ya termocütlə əlaqələndirmişdilər. 1923-cü ildə İ. İ. Koltqolf bu analiz metoduna həsr olunmuş “konduktometrik analiz” adlı ilk məqaləsini nəşr etdirir.

Yüksək tezlikli titrləmə həmçinin kimyəvi reaksiya zamanı məhlulun elektrik keçiriciliyinin dəyişməsinə əsaslanır. Onun üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, bu metodla aşağı qatılıqlı məhlulları analiz etmək mümkündür. Bundan əlavə bu metodla analiz apararkən xarici elektrodlar tələb olunmur. Lakin metodun aparat sistemi mürəkkəb və bahalıdır,. Həmçinin metodun nəzəri əsasını bir neçə sözlə izah etmək çox çətinidir. Bu metodu analitik təcrübələrdə bir-birindən asılı olmayaraq 1946-cı ildə C. Forman və D. Krisp, həmçinin F. Yensen və A. Parrak təcrübədə istifadə etmişlər. Qeyd etmək lazımdır ki, daha əvvəllər Bleyk bu prinsipdən qatılığın ölçülməsində istifadə etmişdir.

POLYAROQRAFIYA

Polyaroqrafiyanı damlayan civə katodunun adi eletrolizi ilə müəyyən etmək olar. Civədən ona görə istifadə olunur ki, bu metalda yüksək gərginlikli hidrogen olur, bundan başqa civə maye halda olduğundan onun səthi fasiləsiz olaraq yenilənir. Civədən ilk dəfə 1873-cü ildə Q. Lippman kapilyar elektrometrdə istifadə etdi. Dəlikdən cərəyan keçirən zaman civə katodu dərhal onun kiçik səthi ilə polyarizasiya olunurdu, bu vaxt anodda metal qatı borunun dibinə yığılır və cərəyan şiddətinin aşağı qiymətində polyarizasiya olunur. Lipman belə bir cihazla polyarizasiyalı civənin səthi gərginliyini ölçdü. 1903-cü ildə B. Kuçer bu cihazı daha da təkmilləşdirdi. O, civə olan rezervuarı elə səviyyəyə qaldırdı ki, civə təzyiq altında kapilyarın içindən damlasın. Kuçer səthi gərginliyi civə damlalarını ölçərək müəyyən etdi. Kuçer civə damlalarının çəkisinin polyarizasiya gərginliyindən asılılıq qrafikini çəkərək elektrokapilyar əyrisini aldı və o əyridə ikinci maksimumu aşkar etdi. Amma onun necə əmələ gəldiyini izah edə bilmədi.

Bu maksimumların havadakı oksigenin təsirindən əmələ gəldiyini 1918-ci ildə Y. Qeyrovski müəyyən etdi. O, göstərdi ki, damlanın üstündəki səthi cərəyan səthi gərilmə ilə deyil, damcının səthində baş verən elektrokimyəvi reaksiya ilə xarakterizə olunur. O, gərginlik və cərəyan şiddəti arasında asılılıq əyrisini qurdu. Səthi cərəyan səthi gərilmədən daha dəqiq xarakterizə edir. 1925-ci ildə Qeyrovski ilə M. Şikat polyaroqrafi icad etdilər.

Onların nəşr etdirdiyi məqalədə bir necə maddənin polyaroqramması göstərilmişdir. Onların içərisində qurğuşun, sink, kadmium və nitrobenzolu göstərmək olar. Polyaroqrafiya o zamandan bəri inkişaf etmişdir, bu sahədə Qeyrovskinin və onun əməkdaşlarının böyük xidmətləri vardır.

Son zamanlar differensial polyaroqrafik ayrılıqlarını öyrənmək üçün bir neçə üsul təklif olunmuşdur. Bunlara misal olaraq fırlanan elektrod, kondensator və konverter üsullarını göstərmək olar.

Osilloqrafik polyaroqrafiya metodu analiz polyarizasiyalı elektrodun səthindəki proseslərin osilloqrafın zamanı katod şüası ilə izlənməsinə əsaslanır. Əgər məhlulda depolyarizator yoxdursa, dv/dt əyriləri ellips formasını alır: yuxarı hissəsi katod prosesini, aşağı hissəsi isə anod prosesini göstərir. Məhlula depolyarizasiyaedici agent daxil etdikdə asilloqramda ölçüləri qatılıqdan asılı olan dişciklər meydana çıxır. Hal-hazırda Qeyrovskiyə məxsus olan bu metoddan əsasən nəzəri araşdırmalarda istifadə olunur

Aşağı qatılıqlı maddələri analiz etmək üçün V. Kemul və Z. Kublik damcılayan cıvə elektrodundan istifadə etmişdilər. Burada əvvəlcə elektroliz həyata keçirilir, bu zaman damcıda amalqama əmələ gəlir, sonra isə bu elektrodun oksidləşdiyi cərəyan qeyd olunur. Bu yolla 10^{-8} mol/l qatılıqlı maddəni analiz etmək olar.

Ampermetrdə titrlənmənin son nöqtəsi diffuziya cərəyanının əyrisinin dəyişməsi ilə müəyyən edilir. İlk dəfə olaraq bu metodu ətraflı şəkildə V. Mayer işləmişdir (indi bu metod polyarimetriya adlanır). Amma metodun ideyası Qeyrovski tərəfindən 1927-ci ildə verilmişdir.

ANALİTİK KİMYA NƏZƏRİYYƏSİNİN İNKİŞAFI

VİLHELM OSTVALD



Vilhelm Ostwald (1853-1932).

Şəkili Klamrat hazırlamışdır.

Fiziki-kimyaya dair əldə olunmuş elmi biliklər pərakəndə halda idi və onların bir yerə toplanmasına ehtiyac var idi. Bu məqsədlə Vilhelm Ostvald “Ümumi kimya dərslisi” kitabını yazdı və pərakəndə halda olan elmi faktları bir yerə topladı. Vilhelm Ostvald 1853-cü ildə Riqada anadan olmuşdur. İlk təhsilinə də bu şəhərdə başladı, sonra isə təhsilini Derb şəhərində davam etdirdi. Təhsilini başa vurduqdan sonra Riqadakı Politeknik institutunda kimya kafedrasına rəhbərlik etdi. 5 ildən sonra 1887-ci ildə Leypsik universitetində işə düzəldi və bu universitetdə özünün məşhur elmi işlərini yerinə yetirdi. 1906-cı ildə işdən xaric oldu və 1932-ci ildə vəfat etdi.

S.Arrenius Upsal universitetinə özünün doktorluq dissertasiyasını müzakirəyə təqdim etmişdi. Onun dissertasiyasında digər mövzularla yanaşı molekulların ionlara parçalanması nəzəriyyəsi də vardı. Onun bu dissertasiyasını qeyri-ciddi qəbul etdilər. Yalnız Ostvald bu mövzunun vacib olduğunu anladı. Bundan sonra Ostvald Arrenius ilə görüşmək üçün İsveçrəyə getdi. Belə bir məşhur professorun marağı Arreniusu çox ümidləndirdi

Bir dəfə Ostvald əlində NaCl məhlulu olan kolbanı tutaraq Upsal universitetinin professoru olan Kleveyə (Kleve S. Arreniusun müəllimlərindən biri idi) yaxınlaşaraq soruşur ki, “Siz həqiqətən inanırmısınız ki, bu kolbadakı məhlulda Na atomları öz-özlərinə üzür?”. Ostvald özü bunu təsdiqlədiyi zaman Kleve çox təəccübləndi.

Leypsikdə kimya kafedrasının rəhbəri kimi Ostvald 10 il ərzində faktiki olaraq fiziki-kimyayı “yaratdı”, qatılaşdırma qanununun üzərində işlədi. Turşu və əsasların “dissosiasiya dərəcəsi” haqqında fikir irəli sürdü, suyun ionlaşma dərəcəsini hesabladı, neytrallaşma prosesini tədqiq elədi, indikator mövzusu üzərində işlədi, neytrallaşma istiliyini müəyyən etdi və çoxdan unudulmuş Hess qanununu həyata döndərdi, kataliz mövzusu üzərində işlədi. Bu elmi məsələlər haqqında Ostvald kitab yazdı. Bundan əlavə Ostvald elmi cəmiyyət yaratdı və jurnal nəşr etdirməyə başladı. Onun nəşr etdirdiyi jurnalda o dövr üçün elmə məlum olan fiziki-kimyaya aid bütün elmi işlər öz əksini tapırdı. Bütün bu işlərlə məşğul olmasına baxmayaraq dərslər demək üçün də vaxt tapırdı. Onun tələbələri arasında V. Nernst, E. Bekman, M. Bodənştayn və s. Var idi. Ostvald zəngin istedadla malik idi. O, çox gözəl rəssam, əla musiqiçi idi. Onun qələmə aldığı 27 kitabından hər biri ayrılıqda bir yazıçını şərəfləndirməyə kifayət edərdi. O özünün bütün işlərində fəlsəfəyə yönəlirdi. Ostvald yaşlandıqca dünyagörüşü daha da qeyri-adiləşirdi. O, “energetizm” adı altında yeni bir fəlsəfə yaratmaq istəyirdi. 1909-cu ildə kimyaya aid işlərinə görə Ostvald Nobel mükafatına layiq görüldü. Lakin o zamanlar artıq alim kimya ilə məşğul olmurdu. O, çalışırdı ki, insan hissiyatını termodinamik tənliklərlə ifadə etsin. Məsələn:

$$G=K(E+W)(E-W), \text{ və ya } G=K(E- W)$$

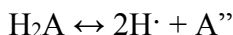
G-xoşbəxtlik meyarı, E- ümumi enerji, W- yaşamaq üçün sərf olunan enerjisi, yəni əngəlləri aşma enerjisinin cəmi, K-fiziki enerjiyə keçid əmsalı. Bu tənlik xoşbəxtlik tənliyidir.

Analitik proseslərə dair elmi məlumatları Ostvald özünün “Analitik kimyanın nəzəri əsasları” adlı kitabında vermişdir. Bu kitab 1894-cü ildə nəşr edilib. Ostvald 187 səhifəlik kitabın girişində yazırdı ki, çoxlu sayda analitik əməliyyatların metodikası işlənib hazırlansa da kimyaçı analitiklər ümumi nəzəriyyənin hazırlanmasına əhəmiyyət vermirlər. Ona görə də o, bu problemi aradan qaldırmaq istəyirdi.

Kitab müxtəlif birləşmələrin identifikasiyası və ayrılması prosesinin izahı ilə başlayır. Kitabda çökmə prosesi təsvir olunur, iri kristalların alınması metodları, süzmə və yuyulma prosesləri izah olunur. Ostvald yuyulma prosesi ilə qatılığın azalması arasındakı əlaqəni üzə çıxartdı. Bunu nəzərə alaraq qeyd etdi ki, təcrübə apararkən bu çatışmazlıqları aradan qaldırmaq lazımdır. Çünki burada adsorbsiyanın təsiri nəzərə alınmırdı.

“Kimyəvi parçalanma” adlanan IV fəsil daha çox maraqlıdır. Burada elektrolitik məhlullar qanunu təsvir olunur, eyni zamanda elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi, hərəkətdə olan kütlələrin zəif elektrolitik dissosiasiyasını izah edən qanunlar təsvir olunurdu. Ostvald “dissosiasiya sabiti” anlayışını irəli sürür və çox əsaslı turşuların dissosiasiyasını izah edir.

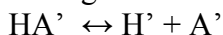
“Biz H_2A tipli turşuların dissosiasiya prosesini aşağıdakı sxem ilə göstərə bilərik:



Bu zaman kütlələrin saxlanması qanununa müvafiq olaraq $ab^2=kc$ kimi yazıla bilər. Lakin bu doğru deyil, çünki çox əsaslı turşular aşağıdakı tənliklə dissosiasiya edir.



Burada əmələ gələn HA^- ionu yenidən dissosiasiya gedir.



İkinci mərhələnin sabiti həmişə birinci mərhələnin sabitinə nisbətən az olur”.

Daha sonra Ostvald elektrolitlərin qarşılıqlı təsirinə diqqəti cəlb edir və belə nəticəyə gəlir ki, reaksiyanın sonunda az dissosiasiya edən maddə alınmalıdır. Bu prosesi o, belə izah edir:

“Əgər biz güclü turşuya zəif turşunun duzunu əlavə edirsə, bu zaman reaksiya nəticəsində güclü və ya zəif turşu və duz alınmasına baxmayaraq alınan duz tamamilə dissosiasiya etmiş olur. Ona görə də zəif turşunun duzu məhlulda sərbəst ion formasında olur. Əgər bu məhlula güclü turşu qatılırsa onda duzun ionları H^+ ionları ilə birləşər və dissosiasiya etməyən zəif turşu əmələ gəlir. Beləliklə məhlulda zəif turşu kationlarından əlavə

güclü turşu anionları da iştirak edər, başqa sözlə digər istiqamətdə əmələ gəlmiş duz iştirak edər.

Ostvald izah edir ki, məhlullara zəif turşunun duzu əlavə olunduqda məhlulların turşuluğu azalır (bu üsul indi də analitik kimyada istifadə olunur). Hidrolizin, heterogen tarazlığın, reaksiyanın sürəti və temperaturun rollarını qeyd etdikdə Ostvald çökmə prosesini, heterogen tarazlığı, reaksiya sürətini və temperaturun təsirini araşdıraraq “qarışıq məhlullar” anlayışını elmə daxil etdi.

“Elektrolitin sulu məhlulunda mürəkkəb tarazlıq müşahidə olunur. Bərk cisimləri məhlula daxil etdikdə onlar dissosiasiya etmədən tarazlığa gəlir, sonra isə onlar da öz növbəsində dissosiasiya etməyə başlayır. Birinci mərhələdəki tarazlıq nisbi qatılıqdan asılıdır və bərk cismin qatılığı stabil olduğu müddətdə məhlulda dissosiasiya etməyən hissənin qatılığı da stabil olur. Bir valentli ionların dissosiasiya olunması üçün tarazlılığı $ab=kc$ bərabərliyi kimi yazmaq olar. Burada a və b ionların qatılığı, c isə dissosiasiya olunmayan hissənin qatılığıdır”.

Başqa sözlə iki ionun qatılığı hasili məhlulun ümumi qatılığını ifadə edir. Daha sonra Ostvald yazır:

Əgər biz SO_4^{2-} ionu olan məhlula bu ionun məhluldakı miqdarına ekvivalent miqdarda Ba duzunu əlavə etsək SO_4^{2-} ionu məhlulda çökəcək. Məhlula yenidən Ba duzunu əlavə etsək Ba ionlarının qatılığı artacaq, SO_4^{2-} -ün qatılığı isə azalacaq və məhlulda $BaSO_4$ çöküntüsü əmələ gələcək. Sonrakı əlavə yenidən eyni effekti verəcək. Lakin SO_4^{2-} ionunun qatılığı heç zaman sıfıra enməyəcək. Çünki bu ionların qatılığının vurma hasili sıfır olardı.

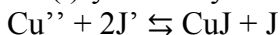
Ostvald kimyaçılara məlum olan bəzi kimyəvi hadisələri izah etmək üçün “maddənin həll olması” və “dissosiasiya sabiti” anlayışlarından istifadə edirdi.

Kitabın ikinci hissəsində alim müxtəlif ionların reaksiyalarını, həmçinin H^+ və OH^- ionlarından istifadə edərək konkret misallarla indikatorlar nəzəriyyəsini izah edir. O, karbon qazının turşu-əsasli titrləməsi əsasında və çox əsaslı turşuların titrlənməsi əsasında indikatorların rənginin dəyişməsini izah edir.

Həmçinin fosfor turşularının müxtəlif indikatorlarla titrlənməsini izah edir. Müəllif dissosiasiya sabitinə çox az nəzər yetirir. O, ammonium-hidroksidin dissosiasiyasını ($2,3 \cdot 10^{-5}$) qeyd edir və əlavə edir ki, 0,1N ammonyakın yalnız 1,5 %-i dissosiasiya edir.

Ostvaldın kitabından götürülmüş daha bir nümunəyə baxaq:

“Birvalentli misin duzlarından yalnız halogenli birləşmələri ... yodidləri kifayət qədər yaxşı həll olmur və bundan da misi analiz etmək üçün istifadə etmək olar. Əgər ikivalentli misə kalium-yodid əlavə etsək bu zaman mis(I)-yodid və yod əmələ gəlir:



Reaksiya dönərdir və sonadək getmir. Tarazlığı sağa yönəltmək üçün reaksiya məhsullarından birini çıxarmaq lazımdır. H_2SO_4 əlavə etdikdə J_2 xaric olur. Çünki, o uçucu qazdır. Sağ tərəfdə qatılığı azaldıqca reaksiya sonadək gedir...”

Alimin kitabında qeyd etdiyi bu fikirlər çox əhəmiyyətlidir və əlavə şərtlərə ehtiyac yoxdur.

HİDROGEN GÖSTƏRİCİSİ

Ostvaldın kitabında toxunulmamış ciddi bir nüans vardır: burada o Nernst tənliyindən bəhs etməyib. Bu çox təəssüf doğurur, çünki bu tənliyi Nernst 1889-cu ildə Ostvaldla eyni institutda işlədiyi zaman kəşf etmişdir. Gənc Nernst termodinamika qanunlarından məsələyə yanaşaraq oyuqların osmos təzyiqindən istifadə edib, qalvanik elementlərin e.h.q-ni (elektrik hərəkət qüvvəsi) hesablaya bildi. Bu tənlikdən istifadə edərək müxtəlif məhlulların potensialları fərqlərini hesablamaq olar.

Ion nəzəriyyəsi H^+ və OH^- ionları ilə qatılıq arasında əlaqəni müəyyən etməyə imkan verdi. Bundan sonra Nernst tənliyindən istifadə edərək məhlulların qatılığını hesablamaq mümkün oldu. Öz növbəsində M.Le Blanen eksperimental yolla e.h.q-ni ölçməklə potensialları fərqlərini tapmağın yolunu öyrəndi. M.Le Blanen kəşfinin mahiyyəti bundan ibarətdir: H^+ ionlarını platin lövhə üzərindən buraxdıqda bu elektod hidrogen elektrodu

rolunu oynayır. 2 məhlulun təmas etdiyi yerdə diffuziya potensialı yaranır ki, bu da hesablamaların nəticəsinə təsir edir. Nernst bunu hesablayaraq bu səhvi düzəltmək istədi, lakin bu xüsusi hallarda mümkün olurdu. Yaxın keçmişdə Tauer müəyyən etdi ki, əgər məhlulların təmas etdiyi yerdə KCl məhlulu olarsa onda diffuziya potensialı hiss olunmaz dərəcədə aşağı enər. 1897-də Bötqer ilk dəfə olaraq turşunun titrlənməsində hidrogen elektrodundan istifadə etdi.

Təxminən həmin zamanlarda suyun dissosiasiyası sabiti hesablandı. 1887-ci ildə Arrhenius natrium-asetatın hidroliz dərəcəsini hesabladı. 1893-cü ildə Ostvald bu məqsədlə qatılıq oyuğundan istifadə etdi. Həmin ildə Y. Y. Viys hidrosil ionlarının katalizator rolu oynaması ilə metil asetatın sulu məhlullarının sürətlə sabunlaşması zamanı dissosiasiyası sabitini hesabladı. Nəhayət, F. Kolrauş və A. Heydveyler elektrokeçiriciliyin təyin olunması üsuluna əsaslanaraq dissosiasiyası sabitini hesabladılar. Bu hesablamalar göstərdi ki, suyun dissosiasiyası sabiti $1,1 \cdot 10^{-14}$ — $1,41 \cdot 10^{-14}$ intervalındadır.

Pal Sili qan zərdabını tədqiq etdi və müəyyən etdi ki, elə məhlullar hazırlamaq olar ki, onlarda hidrogen ionlarının qatılığı həmişə stabil olsun. Bu fakt bufer qarışıqlardan təcrübə işlərdə istifadə olunmasına səbəb oldu. L. Fridental belə bir nəticəyə gəldi ki, bu qarışıqlar arasındakı reaksiyalarda hidrogen ionlarının qatılığı önəmli rol oynayır. Çünki, $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ 10^{-7} Hidrosil ionlarının qatılığını tapmaq üçün 10^{-14} -ü hidrogen ionlarının qatılığına bölmək lazımdır. B. Fels daha sonralar təcrübələrdə iki bufer sistemi tətbiq etməyə başladı: ammonium-hidroksid—ammonium-xlorid və sirkə turşusu—natrium-asetat. O. Fernbax və L. Yuben səmənə ekstraktının fermentinin katalitik aktivliyini müşahidə edərək bufer həcmi tapdılar. Onlar gördülər ki, turşu və əsas o zaman təsir göstərir ki, onların qatılığı müəyyən bir həddi keçməsin. Belə hesab edirdilər ki, buna səbəb qarışıqda mono və bifosfatların olmasıdır: “Bu qarışıq qatının bir diski kimidir, turşuların və əsasların təsirini zəiflədir”. pH anlayışını elmə Sorenson gətirmişdir. Bu simvol ilə Sorenson hidrogen ionlarının qatılığının mənfi onluq loqarifmasını işarə etmişdir.

“Fermentlərin öyrənilməsi” haqqındakı məqaləsində yazırdı ki, fermentlərin aktivliyinin turşuların təsiri nəticəsində dəyişməsi turşunun təbiəti ilə deyil, hidrogen ionlarının qatılığı ilə izah olunur. Bunu sübut etmək üçün Sorensona etibarlı metod lazım idi ki, məhlulun turşuluğunu və hidrogen ionlarının qatılığını ölçsün. Sorenson silisium-fosfat bufer məhlulu ilə işlərinə görə məşhurlaşdı. Hesablamaları sadələşdirmək və məhlulların turşuluğunu qiymətləndirmək üçün pH vahidlərindən istifadə etdi. Çünki o hər zaman tam ədədlər verirdi.

Bufer məhlullarının qısa müddət ərzində çox geniş yayılmasına baxmayaraq ondan çox böyük kimyaçı alimlər istifadə etmirdi. Yalnız hesablama işləri aparan kimyaçılar onunla maraqlanırdı. pH-ın praktiki imkanlarını ilk öncə biokimyaçılar qiymətləndirdi. Bu məsələ ilə bağlı təcrübələr daha çox Daniyadakı Karlsberg laboratoriyasında aparılırdı. 1917-ci ildə ilk dəfə “Hidrogen ionlarının qatılığı” adlı məqalə buraxıldı. Onun müəllifi olan L. Mixaelis qeyd edirdi ki, hər bir kimyaçı-fizik pH-ın nə olduğunu dərk etməlidir. Misal olaraq göstərmək olar ki, bu vahidi nəzərə almayan bir neçə alim invertaza effektini öyrənən zaman necə yanlışlıqlara yol vermişdir. Müəllif qan zərdabını tədqiq edərkən effektivliyin azalması səbəbi kimi zərdabda invertazaya əks olan hansısa bir maddənin olmasını göstərdi. Əslində isə effektivliyin azalması qan zərdabında pH-ın dəyişməsi ilə əlaqədardır. Qan zərdabına hər hansı maddəni əlavə etdikdə buna oxşar effekt alınarsa buna səbəb pH-ın dəyişməsi olacaqdır.

1920-ci ildə fizioloq Klark “ Hidrogen ionlarının təyini” adlı kitab nəşr etdirdi. Bu kitabın nəşrindən sonra bu məsələyə maraq daha da artdı. pH-ın analitik aspektlərinə həsr olunmuş ilk kitab Kolthofun 1921-ci ildə nəşr olunan “Rəngli indiqatorların tətbiqi” adlı monoqrafiyası oldu.

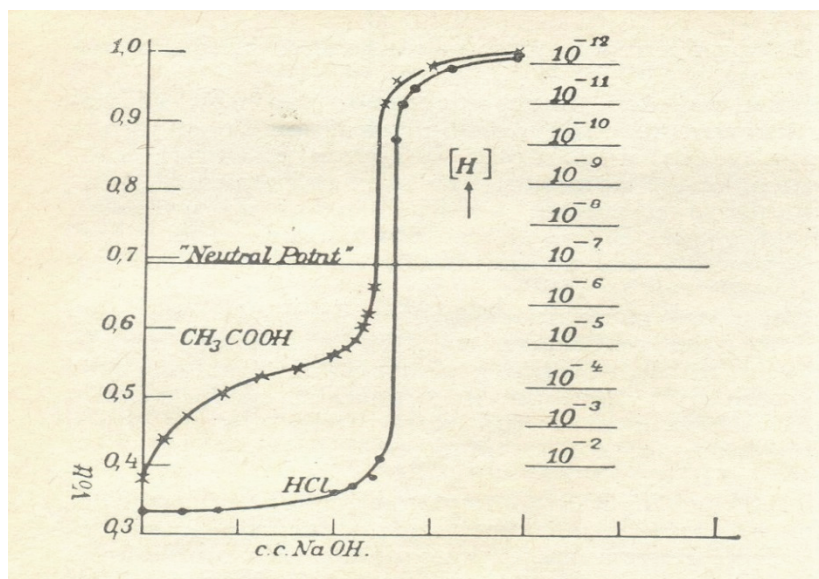
TİTLƏMƏ NƏZƏRİYYƏSİ

Analitik kimyanın ayrı-ayrı sahələrində əldə olunan nailiyyətləri çox idi, lakin ümumiləşmiş nəzəriyyələrin inkişaf

etdirilməsi zəif idi. Ümumiyyətlə nəzəriyyələrin meydana gəlməsi mərhələ ilə gedir, əvvəlcə hər hansı alim bir hipotez üzərində işləyir, digəri onu inkişaf etdirir və s. Titrlemə nəzəriyyəsi də məhz bu cür inkişaf etdi. Bütün kimyaçılara məlum idi ki, güclü turşuların titrlənməsinə sərf olunan indikatorları zəif turşuların titrlənməsində istifadə etmək olmaz. Təcrübələr göstərdi ki, çox əsaslı turşuların müxtəlif indikatorlarla titrlənməsində müxtəlif nəticələr əldə edilir. Indikatorlar nəzəriyyəsində Ostvald bu hadisənin səbəblərini göstərdi, ancaq dərinlən öyrənmədi.

Sintetik indikatorların rəngi artdıqca onların içərisindən hər konkret hala uyğun gələn seçmək daha da çətinləşirdi. Indikator seçimində əsasən hansı prinsipə əsaslanmaq lazım olduğu müəyyən edilməmişdi. 1907-ci ildə yalnız iki indikatorun dissosiasiya sabiti məlum idi. N-nitrofenol və fenolftalein . 1907-ci ildə Zalm bir çox indikatorların dissosiasiya sabitini kalorimetrik üsulla təyin etmişdir. O mühüm bir kəşf etməklə indikatorun dissosiasiya sabiti ilə hidrogen ionlarının qatılığı arasındakı əlaqənin olduğunu göstərdi. Indikatorun dissosiasiya dərəcəsi 50% olduqda indikatorun rənginin dönüş nöqtəsi alındı. Bundan sonra dissosiasiya sabitinin qiymətindən asılı olaraq konkret titrləmə üçün indikator seçmək olardı. Zalm ekvivalent nöqtəsi ilə neytrallaşma nöqtəsinin müxtəlifliyini sadə və dəqiq izah etdi. Indikator həmin ekvivalent miqdarda əlavə olunmuş turşunun ekvivalent nöqtəsini göstərməlidir. Bu nöqtəni biz ekvivalentlər nöqtəsi adlandırırıq. O yalnız güclü elektrolitlərin neytrallaşma nöqtəsi ilə üst-üstə düşür. Zalm turşu-əsas titrlənməsi ideyasını irəli sürdü. Bu prinsiplərin əsasında digər titrləmə növlərinin əsası qoyulmuşdur. Titrlemə nəzəriyyəsinin inkişaf etdirilməsi ilə A. A. Noyes və sonradan N. Berrun məşğul olmuşdur. Onların tədqiqatlarının nəticələri "Alkalimetrik və Asidimetrik titrləmə nəzəriyyəsi " adlı monoqrafiyalarında dərc olunmuşdur.

Hidrogen elektrodlarının istifadəsi nəticəsində potensiometrlik titrləmə də inkişaf etdi.



Qilderbandta məxsus olan titrləmə əyriləri nəzəriyyəsi. Şəkil onun məqaləsindən götürülüb, 1913-cü il.

Titrləmə əyrilərini ilk dəfə Qildebrand öyrənməyə başladı. Təyin olunmuş potensialın miqdarına uyğun olan hidrogen ionlarının qatılığını ordinat oxunda qeyd etmişdir. Titrləmə əyrisi və potensialın əyrisinin əyilmə nöqtələri bir-birinə ekvivalentdir və bu da pH-ın miqdarına müvafiq olaraq göstərilib. Bu metodun köməyi ilə qısa zaman ərzində hər hansı konkret titrləmə üçün lazım olan parametrləri hesablamaq və təcrübə şəraiti üçün seçim etmək olurdu.

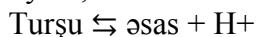
1915-ci ildə Berrum titrləmədə səhvlər nəzəriyyəsini irəli sürdü. O, belə təsəvvür edirdi ki, titrləmədə 3 tip səhv mövcuddur. Hidrogenli, hidroksidli, turşlu-qələvili. Berrum ekvivalent nöqtədə pH-ın qiymətini hesablayarkən aldığı nəticələrə əsasən bu fərziyyəni irəli sürmüşdü. Bundan əlavə o, çox əsaslı turşuların dissosiasiyasının hər mərhələsinə uyğun olan pH-ın qiymətini hesabladı. Berrum hesablamalarından belə bir nəticəyə gəldi ki, turşuların dissosiasiya sabiti 10^{-10} , əsasların 10^{-4} -dən yüksək

olduqca titrləmə mümkündür, əks halda isə bu mümkün olmur. Titrləmə əyrisi nəzəriyyəsini tətbiq etməklə zəif elektrolitlər üçün də hesablama aparmaq mümkündür. Titrləmə ayrılərinə və onların hesablama üsullarına hər bir analitik kimya dərsləklərində rast gəlmək olar. Nümunə üçün Koltqofun kitabını göstərmək olar. I dünya müharibəsinin əvvəllərində turşu-əsas titrləmə nəzəriyyəsi tamamilə öyrənilmişdir.

Berrun Arreniusun güclü elektrolitlər üçün ion nəzəriyyəsindən kənara çıxmanı 3 əmsal ilə əvəz etməyə cəhd etdi. Onlardan biri aktivləşmə əmsalı idi ki, bu çox lazımlı idi. Bundan ilk dəfə Lyuis hesablamalar zamanı istifadə etmişdir. Lakin analitik kimyada qarışıq məhlullara tez-tez rast gəlinədiyindən analitiklər aktivləşmədən deyil qatılıqdan istifadə etməyi üstün tuturlar.

Sorensen məhluldakı hidrogen ionlarının qatılığını təyin etdi və bu nəticələrə əsaslanaraq elektrokeçiriciləri öyrəndi. O, təyin etmişdir ki, 0,1n kalomel elektrodunun potensialı 0,338 V olan normal hidrogen elektroduna müvafiqdir. Sorensen 1924-cü ildə hesablamaları təkrarladı və daha dəqiq vahid əldə etdi: +0,3357 V. Daha sonrakı düzəlişlər önəmsiz miqdarda az olduğu üçün biz hələ də bu vahiddən istifadə edirik. E.H.Q üsulu ilə tapılmış pH-ın qiyməti ilə qatılığı dəqiq ölçmək mümkün deyil, çünki elektrod potensialı qatılıqdan asılı deyil, OH⁻ ionlarının aktivliyindən asılıdır. Analitik təcrübələrdə yalnız Sorensenin təcrübələrindən istifadə etmək olar, çünki onun işlərində önəmli səhvə yol verilməmişdir.

1923-cü ildə Brensted yeni turşu-əsas nəzəriyyəsini irəli sürdü. Bu nəzəriyyəyə əsasən turşular elə birləşmələrdir ki, onlar özlərindən proton ayırır, əsaslar isə özlərinə proton birləşdirir.



Şarlin 1924-cü ildə nəşr olunmuş analitik kimyanın ilk dərsləyində turşulara və əsaslara Brensted nəzəriyyəsi ilə baxılıdı.

Ostvald deyirdi ki, elektrod potensialı sistemi oksidləşmə ilə reduksiyanın təzahürüdür. Ostvald institutunun əməkdaşı R. Peters Nernst tənliyini oksidləşmə-reduksiya sisteminə tətbiq etdi.

O, Fe(III) və Fe(II) sisteminin potensiallarını ölçdü və $\pi = A + (RT/F) \ln (C_{Fe^{3+}} / C_{Fe^{2+}})$ tənliyini aldı.

Burada RT- sabit qiymətdir, Bu qiymət proses zamanı osmostik vahidlərini elektrik vahidlərinə keçirilməsi nəticəsində alınıb. Əgər $C_{Fe^{3+}} / C_{Fe^{2+}} = 1$ olarsa onda $\pi = A$ olar. Deməli, A sabiti elektrik hərəkət qüvvəsinə bərabər olar. Bir şərtlə ki, standart elektrod elə bir elektrodla əlaqədə olsun ki, o özündə ekvimolyar miqdarda Fe (III) və Fe (II) ionlarını saxlasın. Başqa sözlə, A—Standart oksidləşmə-reduksiya potensial sistemidir. 1900-cü ildə Krotodçin aşağıdakı tənliyi öyrənmişdir.



(F⁺ ionun yükünə müvafiqdir). Buna əsasən aşağıdakı kimi hesablama aparmışdır.

$$\Pi = (RT/5F) \ln (K [MnO_4'] [H^+]^4 / [Mn^{2+}] [OH']^4)$$

Hidroksil ionlarının qatılığını hidrogen ionlarının qatılığı ilə əvəz edib Krotodçin yeni tənlik əldə etdi. Bununla o, hidrogen ionlarının oksidləşmə-reduksiya potensialını hesabladı. Nəticədə e.h.q-ni titrləmənin istənilən nöqtəsində hesablamaq mümkün oldu. Oksidləşmə-reduksiya indikatorlarının mövcudluğu sayəsində rəng dəyişmə intervalı ekvivalent nöqtəyə uyğun gələn indikatorlar seçmək olurdu.

Oksidləşmə-reduksiya titrləməsi nəzəriyyəsi və turşu-əsas titrləməsi nəzəriyyəsi indikatorların tədqiq olunması əsasında öyrənilirdi. Turşu-əsas titrləməsi nəzəriyyəsinin öyrənilməsi ilə Klark və Mixaeils məşğul olurdu. Oksidləşmə-reduksiya titrləməsi nəzəriyyəsinin öyrənilməsi ilə Koltqof məşğul olurdu. Koltqof müxtəlif proseslərdə elektrod potensialı ilə standart məhlulun miqdarı arasındakı riyazi asılılığı müəyyən etmişdir. O, ekvivalent nöqtədə potensialı hesablamaq üçün formul təklif etmişdi. Müasir kimya dərsliklərində bu nəzəriyyəyə çox diqqət yetirilir.

İndi XXI əsr analitik kimyaçıların qarşısında daha mühüm nəzəri və praktiki məsələlər durur ki, inanırıq ki, bu məsələlər də alimlərin birgə böyük səyi nəticəsində həll olunacaq və inkişaf tarixinə dair yazılacaq gələcək əsərlərdə öz əksini tapacaqdır.

Bizim qarşımızda kimyanın yaranması inkişafı tarixi durur,

ona baxaraq biz müasir kimyanın inkişafını da təsəvvür edə bilərik. Əgər 100 il əvvəl hər il 1000 yeni maddə təyin edilir, alınır, öyrənilirdisə indi hər il on minlərlə yeni birləşmələr kəşf edilir, elmi tədqiqatlar yazılır. Artıq XX əsr kimyası əsas məqsəd kimi qarşısına yararlı maddələrin alınmasını qoymuşdur. Elmlə istehsalın qarşılıqlı təsiri nəticəsində kimyəvi texnologiyanın, avtomatlaşmanın, riyaziləşmənin yüksəlişi də XX əsrin xarakterik əlamətlərindən olub müasir kimyanın bütün sahələrdə inkişafının göstəricidir.

Müasir kimyanın müvəffəqiyyəti fiziki metodlarla tədqiqatlar, kvant hesablamalar, elektron quruluşların öyrənilməsindən ibarət idi. Kütlə spektrometrik və xromatografik metodlar tədqiqat sahələrinin genişlənməsinə xidmət edir yeni bioüzvi kimya sahəsi kimi sahələrin yaranmasına şərait yaradırdı.

XX əsrdə kimyanın inkişafında iki mühüm sahəni, kimyəvi əlaqələrin təbiəti, və kimyəvi çevrilmələrdən kimyəvi kinetika, katalizin inkişafı bir çox mürəkkəb reaksiyaların mexanizminin öyrənilməsinə, kimya elminin riyaziyyat və fizikaya yaxınlaşmasına səbəb olurdu ki, bu da kimyanın sürətli inkişafına böyük təsir göstərirdi. XX əsr həm də adsorbsiya proseslərinin öyrənilməsində böyük nəzəri və praktiki əhəmiyyət kəsb edən nəzəri və praktik tədqiqatların yaranması dövrü oldu ki, elektro kimya və kolloid kimya, kimyanın inkişaf tarixində böyük rol oynayan sahəyə çevrildi. Koordinasion birləşmələrin və biokimyəvi proseslərin rolunun aydınlaşdırılması müasir kimyanın mühüm problemlərindən idi. Stereokimyaya dair tədqiqatlar, maddələrin quruluşunun və reaksiyaların mexanizminin öyrənilməsində böyük rol oynadı.

XX əsrdə bioüzvi kimya, biokimya və üzvi kimyanın ən yüksək zirvəsinə qədər inkişaf edir ki, bu da dövrün mühüm tələbi idi.

Alimlərimiz XXI-XXII əsrdə nəzəri kimyanın qarşısında duran məsələni kimyəvi proseslərin getməsi üçün lazım olan optimal şəraiti yaratmağa, kimyəvi reaksiyalardan alınacaq son məhsulların miqdarını öyrənməyə, çalışmalı dəqiq hesablamaları

müəyyən etməyi, fermentativ proseslərin mexanizmini, yeni sintetik birləşmələrin alınmasını, birlikdə öyrənməlidirlər ki, bunlar aktual məsələlərdir. İnsanların uzun müddət yaşamaları üçün, farmakologiyanın kimyəvi əsaslarını öyrənmək üçün, kimyanın tiblə əlaqəsi möhkəmlənməlidir ki, yeni nailiyyətlər verəcək kəşflər edilsin. Bir əsas problem də fiziklərin, kimyaçıların, həkimlərin, bioloqların birgə fəaliyyətinə nail olub, radiasiyanın təsirindən qorunmağı öyrənməkdir.

İstifadə edilmiş ədəbiyyat

1. Развитие общей неорганической и аналитической химии в СССР, Москва. Изд. «Наука» 1967
2. М.Джуа, История химии издательство «Мир» Москва 1975
3. Возникновение и развитие химии с древнейших времен до XVII Века. Москва. Изд. «Наука» 1980
4. Ю.И.Соловьев. История химии в России. Издательство «Наука» 1985
5. Очерк общей истории химии под редакцией академика Н.М.Жаворонкова
6. Ф.Сабадвари, А.Робинсон, История аналитической химии
7. Abel Məhərrəmov. Azərbaycan Kimyaçıları. Bakı Universiteti. Bakı-2017
- 8.Баталин Ф.Х.Аналитическая химия и пути ее развития. История возникновения и развития основных методов и направлений аналитической химии. Тр. Оренбургск сел.хоз.ин-та, 1961. Т.12, 388с.
9. Цюрупа М.Г.Краткий очерк развития аналитической химии до начала XX века. Ч.1, Развитие аналитической химии до начала XX века.М.: Изд-во МГУ, 1976.41с.
10. Павлова Л.Б., Шамин А.Н.//Журн.аналит.химии. 1992. Т.47.№1. с.230-238
11. Золотов Ю.А. Очерк истории аналитической химии. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2018.-262с.
12. Золотов Ю.А., Апенюва С.Э., Кара-Мурза С.Г. Рождение и развитие методов химического анализа. (Новое в жизни, науке и технике. Сер. «Химия»), М.:Знание, 1991.32с.
13. Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология аналитической химии. М.:ИЦ «Академия»2007.464с.
14. Миттова, Самойлов: История химии с древнейших времен до конца XX века. Учебное пособие. В 2 томах
15. Ю.И.Соловьев, Д.Н.Трифонов, А.Н.Шамин. История химии Тип книги Букинистика Количество страниц 335. Год выпуска 1984
16. Н.В.Şahtaxtinski. Miqdari analiz. Bakı, Azərnəşr, 1953.

17. Verdizadə A.Ə. Oksidemetriya. Azərtədrisnəşr, Bakı, 1962.
18. Отто М. Современные методы аналитической химии. Т.1, Т.2. М., 2004

MÜNDƏRİCAT

<i>Ön söz.....</i>	<i>3</i>
<i>Analitik kimya, predmeti, inkişaf mərhələləri, vəsfi analiz, üsulları və vəzifələri.....</i>	<i>6</i>
<i>Analitik reaksiyalar, aparılma şəraiti, həssaslıq, fərdi və ardıcıl analiz üsulları, kationların təsnifatı dövrü sistemlə əlaqəsi.....</i>	<i>18</i>
<i>Analitik reaksiyanın aparılması üsulları.....</i>	<i>18</i>
<i>Analitik reaksiyanın əsas xarakteristikası.....</i>	<i>20</i>
<i>Kationların analitik qruplara bölünməsi.....</i>	<i>21</i>
<i>Kütlələrin təsiri qanunu və qüvvətli elektrolitlərə tətbiqi, fəallıq, ion qüvvəsi, fəallıq göstəricisi.....</i>	<i>23</i>
<i>Kütlələrin təsiri qanunu.....</i>	<i>25</i>
<i>Dissosiasiya dərəcəsinin təyini üsulları və pH haqqında anlayış.....</i>	<i>34</i>
<i>Suyun dissosiasiyası və pH haqqında anlayış.....</i>	<i>40</i>
<i>pH-in təyini üsulları.....</i>	<i>41</i>
<i>Bufer məhlullar.....</i>	<i>41</i>
<i>Turşu və əsasların müasir nəzəriyyələri. Lyuis, Brensted və Louri nəzəriyyələri.....</i>	<i>44</i>
<i>Turşuların qüvvəsinə differensial təsirinə görə susuz həlledicilərin təsnifatı.....</i>	<i>50</i>
<i>Miqdari analiz üsulları.....</i>	<i>51</i>
<i>Lavuaşyevə qədərki miqdari analiz.....</i>	<i>55</i>
<i>Bertselius dövrü.....</i>	<i>67</i>
<i>Fiziki analiz üsulları.....</i>	<i>88</i>
<i>Fiziki – kimyəvi analiz üsulları.....</i>	<i>89</i>
<i>Optiki analiz üsulları.....</i>	<i>89</i>
<i>Nefelometrik analiz.....</i>	<i>90</i>
<i>Çəki analizinin mahiyyəti.....</i>	<i>93</i>
<i>Çəki analizinin əsas əməliyyatları, onların nəzəri əsasları. Ba^{2+} və Fe^{3+}-ün çəki analizi üsulu ilə təyini.....</i>	<i>106</i>
<i>Çəki analizində səhvlər.....</i>	<i>109</i>
<i>Əsas proseslərin nəzəri əsasları.....</i>	<i>111</i>
<i>Həcmi analiz, mahiyyəti, titirləmə.....</i>	<i>113</i>
<i>XX əsrin II yarısında həcmi analiz.....</i>	<i>126</i>
<i>Titrləmə.....</i>	<i>133</i>
<i>Titrləmə ayrıləri və indikator nəzəriyyələri.....</i>	<i>137</i>
<i>Neytrallaşma üsulu indikatorları və nəzəriyyələri.....</i>	<i>138</i>
<i>Neytrallaşmada işlədilən ən mühüm indikatorlar.....</i>	<i>142</i>

<i>Neytrallaşma üsulu.....</i>	<i>143</i>
<i>Suyun codluğunun təyini.....</i>	<i>146</i>
<i>Oksidimetriya.....</i>	<i>149</i>
<i>Oksidləşmə – reduksiya metodunda işlənən indikatorlar.....</i>	<i>152</i>
<i>Permanqanatometriya.....</i>	<i>154</i>
<i>Məhlulun hazırlanıb, saxlanması.....</i>	<i>155</i>
<i>Permanqanat metodu ilə dəmirin təyini.....</i>	<i>156</i>
<i>Yodometriya.....</i>	<i>159</i>
<i>Kompleksometriya üsulu, mahiyyəti.....</i>	<i>184</i>
<i>Trilon B-nin titrinin təyini.....</i>	<i>188</i>
<i>Suyun codluğunun təyini.....</i>	<i>189</i>
<i>Xromatoqrafik analiz, mahiyyəti.....</i>	<i>190</i>
<i>İon mübadiləsi.....</i>	<i>193</i>
<i>Çökdürmə üsulları və mahiyyəti.....</i>	<i>200</i>
<i>İnstrumental analiz metodları.....</i>	<i>206</i>
<i>Elektrogravimetriya.....</i>	<i>206</i>
<i>Optiki metodlar.....</i>	<i>210</i>
<i>Q. Kirxhof və R. Bunzen.....</i>	<i>214</i>
<i>Analitik kimyada müasir üsullar. Optiki üsullar.....</i>	<i>220</i>
<i>Buqer Lambert-Ber qanunu.....</i>	<i>220</i>
<i>Optiki üsullar.....</i>	<i>223</i>
<i>Lyuminisent analiz.....</i>	<i>225</i>
<i>Buqer-Lambert-Ber qanunu.....</i>	<i>231</i>
<i>Molyar işıqudma əmsalı.</i>	<i>234</i>
<i>İşıq udmanın əsas qanunundan və yaxud Buqer-Labert-Ber qanunundan kənara çıxmalar.....</i>	<i>235</i>
<i>Udma spektrləri və işıq süzgəcləri.....</i>	<i>237</i>
<i>Spektral analizin sonrakı inkişafı.....</i>	<i>241</i>
<i>Kolorimetriya.....</i>	<i>244</i>
<i>Potensiometrik titrləmə.....</i>	<i>252</i>
<i>Konduktometrik titrləmə.....</i>	<i>255</i>
<i>Polyaroqrafiya.....</i>	<i>256</i>
<i>Analitik kimya nəzəriyyəsinin inkişafı Vilhelm Ostval.....</i>	<i>258</i>
<i>Hidrogen göstəricisi.....</i>	<i>262</i>
<i>Titrləmə nəzəriyyəsi.....</i>	<i>264</i>
<i>İstifadə edilmiş ədəbiyyat.....</i>	<i>271</i>

Nəşriyyatın direktoru: Hüseyn Hacıyev
Redaktor: Mustafa Şəfiyev
Korrektor: Sevinc Mamoyeva
Dizayn: Müşfiq Hacıyev
Cildçi: Elmar Mikayilov

Çapa imzalanmış 18.07.2025-ci il
Kağız formatı 70x100^{1/16}, çap vərəqi 18
Sifariş 83, sayı 100

ADPU-nun nəşriyyatı
Bakı, Ü.Hacıbəyli küçəsi, 68
Tel: (+912) 493-74-10
E-mail: poliqrafiya@mail.ru