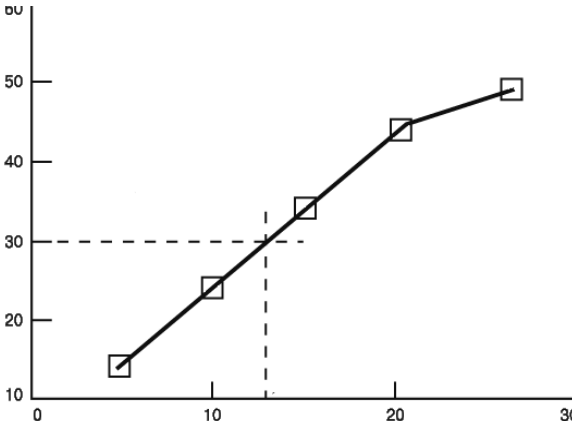


Ə.B.Əliyev, Ş.S.Əhməd

ANALITİK KİMYA

AZƏRBAYCAN MEMARLIQ VƏ İNŞAAT
UNİVERSİTETİNİN TƏLƏBƏLƏRİ
ÜÇÜN DƏRS VƏSİTİ



Ə.B.Əliyev, Ş.S.Əhməd

Rəyçilər: AzMIU-nun Kimya kafedrasının dosenti, k.e.n.
B.M.Məmmədova, ATU-nun “Kimya” kafedrasının müdiri, k.e.d.,
prof.M.Ə.Rüstəmov.

Dərs vəsaiti texniki universitetlərin tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur. Kitab dörd fəsildən ibarətdir. Birinci fəsildə analitik kimyanın nəzəri əsasları, ikinci fəsildə vəsfi analiz, üçüncü fəsildə miqdarı analiz, dördüncü fəsildə isə fiziki-kimyəvi analiz metodları öz əksini tapmışdır. Vəsaitdə nəzəri materiallar, laboratoriya işləri, onların yerinə yetirilmə qaydaları və hesablama nümunələri verilmişdir.



Giriş

Analitik kimya – maddə tərkibinin təyini, müəyyən dərəcədə də birləşmələrin kimyəvi quruluşu haqqında elmdir. O, kimyəvi analizin ümumi nəzəri əsaslarını inkişaf etdirir, tədqiq olunan nümunənin komponentlərinin təyini üsullarını yaradır, konkret obyektlərin analiz məsələlərini həll edir.

Analitik kimyanın əsas məqsədi – qarşıya qoyulan məsələdən asılı olaraq dəqiqliyi, yüksək həssaslığı, analizin seçiciliyini təmin etməkdir. Analitik kimyada istifadə olunan üsullar analizi mikroobyektlərdə (mikrokimyəvi analiz), nöqtədə, səthdə (lokal analiz), nümunədən aralı məsafədə (distansion analiz), axında (fasiləsiz analiz), nümunəni korlamadan aparmağa imkan yaratmaqla, eləcə də nümunədə kimyəvi birləşmənin hansı şəkildə və təyin olunan komponentin hansı fazada (faza analizi) olduğunu müəyyən edir.

Analitik kimyanın vacib inkişaf tendensiyası, xüsusən də texnoloji proseslərə nəzarət zamanı analizlərin avtomatlaşdırılması (avtomatlaşdırılmış analiz) və elektron hesablama maşınlarından (e.h.m.) geniş istifadə etməkdir.

Analitik kimyanı əsasən üç istiqamətə ayırmaq olar: ümumi nəzəri əsaslar, analiz metodlarının işlənməsi və ayrı-ayrı obyektlərin analitik kimyası.

Kimyəvi analiz məqsədindən asılı olaraq vəsfi və miqdari analizə ayrılır. Vəsfi analiz nümunədə komponentlərin təyini və identifikasiyası, miqdari analiz isə komponentlərin qatılığını və ya kütləsini müəyyən edir. Hansı komponentin müəyyən edilməsindən asılı olaraq izotop, element, funksional qrup, molekul, faza analizi var. Analiz olunan nümunənin təbiətindən asılı olaraq analiz qeyri-üzvi və üzvi analizə ayırılmalıdır.

Analitik kimyanın nəzəri əsaslarından analizin metroloji, o cümlədən nəticələrin statistik hesablanması mühüm yer tutur. Nümunənin götürülməsi və hazırlanması, analiz sxeminin tərtibi, metodun seçilməsi, prinsipləri, analizin avtomatlaşdırılması, e.h.m.-nin tətbiqi, analizin nəticələrinin xalq təsərrüfatında tətbiqinin analitik kimyanın nəzəri əsaslarının istiqamətlərindəndir.

Analitik kimyanın əsas xüsusiyyəti odur ki, o nümunənin ümumi yox, xüsusi, spesifik, xarakterik xassələrini öyrənir ki, bu da bir çox analitik metodların seçiciliyini təmin edir. Fizika, riyaziyyat, biologiya və texnikanın müxtəlif sahələrindəki nailiyyətlər ilə sıx bağlılıq, əsasən də analiz üsullarında analitik kimyanı elmlərin kəsişdiyi fənn kimi formalaşdırır.

Analitik kimyada ayırma və təyinetmə üsulları ilə yanaşı eyni zamanda onları özündə birləşdirən hibrid metodlar da var. Bu metodları kimyəvi analiz metodlarına (qravimetriya və titrimetriya), fiziki-kimyəvi analiz (elektrokimyəvi, fotometriya), fiziki analiz (spektral, nüvə-fiziki və s.) və bioloji analiz metodlarına ayırd edirlər. Bəzən metodları kimyəvi reaksiyalara əsaslanan kimyəvi, fiziki hadisələrə əsaslanan fiziki və ətraf mühitdəki dəyişikliklərə orqanizmin reaksiyasından istifadə edilən bioloji olmaqla üç yerə ayırd edirlər.

Bütün təyin metodları maddə tərkibinin maddənin ölçülə biləcək bu və ya digər xassəsindən asılılığına əsaslanır. Ona görə də analitik kimyanın mühüm istiqamətlərindən biri bu və ya digər asılılıqları tapıb analitik məsələlərin həlli üçün onlardan istifadə etməkdir. Bu halda tərkib və xassə arasında əlaqəni tapmaq, xassəni qeydetmə üsulunu işləmək (analitik signal), digər komponentlərin signallarını kənarlaşdırmaq, mane olan müxtəlif amillərin təsirini aradan qaldırmaq (məsələn, temperaturun fluktuasiyası) lazımdır. Analitik signalın qiyməti komponentin qatılığı və ya miqdarını xarakterizə edən vahidlə ölçülür. Ölçülən xassələr, məsələn kütlə, həcm və şüaudma ola bilər.

Kimyəvi və fiziki-kimyəvi metodların nəzəriyyəsi analizdə geniş istifadə olunan bir neçə reaksiyalar (turşu-əsas, oksidləşmə-reduksiya, kompleksmələgəlmə) və vacib proseslər (çökmə, həllolma, ekstraksiya) əsasında formalaşır.

Bu məsələlərə diqqət uyğun metodların praktiki əhəmiyyəti və analitik kimyanın inkişaf tarixi ilə bağlıdır. Qeyd olunmalıdır ki, kimyəvi üsulların tətbiqi get-gedə azalır, fiziki-kimyəvi və fiziki üsulların tətbiqi genişlənir, sonuncu metodların nəzəriyyələrinin təkmilləşdirilməsi və analitik kimyanın ümumi nəzəriyyəsində ayrı-ayrı üsulların nəzəri aspektlərinə inteqrasiya etməsi getdikcə daha böyük əhəmiyyət kəsb edir.

ANALİTİK KİMYANIN QISA İNKİŞAF TARİXİ

Elmin tarixinə maraq o zaman artır ki, onun inkişafı durğunlaşır, və ya inkişafı evolyusiya ilə, yəni yavaş gedir. İnkişaf sürətli olduqda isə, yəni bir kəşf digərini qabaqlayanda, ya da yeni metodları bir birinin ardınca yoxlamaq və ya reallaşdırmaq lazım gələndə isə, tarixə fikir verilmir.

Belə fikirlərdə bəlkə də məntiq var, ancaq elmin tarixini hər bir halda öyrənmək lazımdır. Elmin tarixini bilmək onu öyrənəni metodoloji silahlandırır. Bu bilik elmə həvəsi artırır, ona daha yaxın edir. Bir sıra alimlər belə güman edirlər ki, elmin tarixinin öyrənilməsi sonrakı inkişafın aləti rolunu oynayır. Məsələn, rus alimi V.İ. Vernadski yazırdı ki, elmin tarixi yeni nailiyyət üçün vasitədir.

Analitik kimyanın xüsusiyyətlərini, inkişaf mexanizmini, üsullarının mənbəyini başa düşmək və gələcəkdə nəyin gözlənildiyini dəyərləndirmək üçün bu elmin keçmişini öyrənmək vacibdir. Bundan əlavə analitik kimyanın tarixi maraqlıdır. Keçmişin alimlərinin fəaliyyətində insanlar üçün örnək ola biləcək hallara da tez-tez rast gəlinir.

Analitik kimyanın kimya elminin əsası olduğu fikrini bir çox tarixçilər irəli sürür. Yeni elementlər nüvə reaksiyalarının köməyi ilə alınana qədər onların kəşfi elə analitik kimyanın məsələlərindən idi, ancaq bu halda da analitik kimyanın metodologiyası olmadan keçinmək mümkün deyil.

Analitik kimya uzun tarixi yol keçmişdir. Bu yolu aşağıdakılara ayırd etmək olar: qədim dövr, əlkimya dövrü (IV—XVI əsr), yatrokimya dövrü (XVI—XVII əsr), flagiston dövrü (XVII—XVIII əsr), elmi kimya dövrü (XIX—XX əsr), müasir dövr.

Qədim dövr. Qədim dövrdəki analizin tarixi məlum deyil. İlk analitik cihaz olan tərəzi lap qədimdən bəllidir. Bu dövrdə ərintiləri, filizləri, qiymətli metalları analiz edirdilər. Roma tarixçisi Pliniy qızılın analizi metodikasını təsvir etmişdir, ondan əvvəl isə imperator Vavilon qızılı dəyərləndirmişdir. Pliniy palıd qozaları ekstraktını reaktiv kimi istifadəsi haqqında məlumat vermişdir. Ekstraktla hopdurulmuş papirusun köməyi ilə misi dəmirdən ayırırdılar (dəmir-sulfat

məhlulunda papirus qaralırdı). Qədimdə xüsusi çəkiyə görə qatılığı təyin edə bilirdilər. Xüsusi çəki anlayışı hələ Arximedin dövründən məlumdur. Buna görə də məlum olan ikinci analitik cihaz elə areometrdir ki, onun haqqında qədim yunan alimlərinin əsərlərində yazılar var. Teofrastın “Daşlar haqqında” əsərində qızılın əyarına görə təyini haqqında bilgiler var ki, bu da indiyədək tətbiq edilir.

Əlkimya dövrü. Əlkimyaçılar dövründə iri həcmli eksperimental işlər yerinə yetirilib ki, bu da kimyəvi çevrilmələr texnikasının inkişafını təmin edərək maddələrin xassələri haqqında geniş konkret informasiyaların yığılmasına səbəb olmuşdur. Maddələrin ayırd edilməsinin çoxlu üsulları tapılmışdır. Qızıl və gümüşün “əyarlanmış ərintiyə” əsaslanan təyini üsulları işlənmişdir.

Əyar daş üsulu sonra da inkişaf etdi, onun mahiyyəti o idi ki, qızıl məmulatlarının üzərində cızıqlar qoyulur. Cızığın rəngi və qalınlığı qızılın miqdarından asılıdır. Orta əsrlərdə müxtəlif miqdarda qızılı olan 21 iynədən ibarət şkaladan istifadə etməyə başladılar. Analiz üçün məhlullar tətbiq olundu. Sink, arsen, bismut kəşf edildi.

Yatrokimya dövrü. Yatrokimya dövründə maddələrin, onları məhlula keçirməklə, təyini mümkün olan yeni üsullar meydana gəldi. Məsələn, gümüşün xlorid ionu ilə reaksiyaları kəşf edildi. “Analitik kimyanın tarixi” kitabının müəllifləri F.Sabadvari və A.Robinsonun yazdıqlarına görə bu dövrdə sonralar vəsfi analizin klassik sxeminin işlənilib hazırlanmasında istifadə olunan çoxlu kimyəvi reaksiyalar kəşf edilmişdir. Monax Vasiliy Valentin “çöküntü”, “çökmə” kimi ifadələri elmə gətirmişdir.

Analitik kimya tarixində elmə “kimyəvi analiz” terminini gətirən ingilis alimi R.Boyl (XVII əsr) mühüm yer tutur. “Kimyəvi analiz” terminini ilk dəfə Boyl F.Klodiya yazdığı (1654-cü il) məktubunda işlətməmişdir. Boyl sistematik olaraq bitkilərin (lakmus, bənövşə) ekstraktından və heyvan hüceyrələrindən məhlulların turşuluğu və əsaslığını müəyyən etmək üçün istifadə edirdi. O, müəyyənləşdirmişdir ki, qələvi məhlulunda bənövşə ekstraktı yaşıl rəngə boyanır. Hələ qədimdən palıd qozalarının ekstraktının dəmir və mis olduqda rənginin dəyişməsi məlum idi, indi isə rəngin intensivliyinin məhlulda metalların miqdarından asılı olduğu müşahidə edilmişdir. Məlumdur ki, R.Boyl çöküntülərin tərkibini onların əmələ gətirdikləri kristalın formasına görə

müəyyən edirdi, bunun üçün o, fraksiyalı kristallaşma aparırdı. Boyl kimyanı tibbidən ayıraraq yatrokimya dövrünə son qoydu.

Flagiston dövrü. XVIII əsrdə qazların öyrənilməsi sahəsində xeyli iş görülmüşdür. Qaz analizinin yaradıcıları Q.Kavendiş (suyun mürəkkəb maddə olduğunu göstərmişdir), C.Pristli, K.Şeele, C.Blek olmuşdur. Oksigenin, hidrogenin kəşfi onların adı ilə bağlıdır. İsveç alimi K.Şeele turşəng turşusunu alaraq kalsium üçün reaktiv kimi təklif etmişdir. XVIII yüzilliyin görkəmli analitiklərindən olan A.Marqraf kimyəvi analizdə mikroskopdan istifadə etməyə başlamış və yeni üsullar, o cümlədən gümüş ionunun xlorid ionu ilə təyini vermişdir.

XVIII əsrin dahi analitiklərindən biri də İsveç alimi T.Berqmandır. O, ilk dəfə vəsfi və miqdarı analizlərin fərqlərini göstərdi və ona qədər olan analizdə lehimləyici borunun tətbiqinə dair materialları ümumiləşdirdi. O zamanlar lehimləyici boru analitik tədqiqat üçün mühüm alət idi, onun köməyiylə bir çox mineralların vəsfi tərkibi müəyyənlanmış, bir sıra elementlər kəşf edilmişdir. Berqmanın karbon və fosforun dəmirə təsirinin müəyyən edilməsində böyük əməyi olmuşdur. Daş kömürün köməyiylə alınmış müxtəlif dəmir nümunələrində karbonun miqdarının dəqiq təyini müasir metallurgiyaya yol açmışdır. Kimyəvi analizin Berqmana qədər iki min əvvəl məlum olduğuna baxmayaraq, o, analitik kimyaya elmin yeni istiqaməti statusunu verərək, ilk vəsfi kimyəvi analiz sxemini yaratdı.

Elmi kimya dövrü. XVIII əsrin sonu, XIX əsrin əvvəli A.L.Lavuazyenin flagiston nəzəriyyəsinə son qoyan kəşfləri (yanmanın oksigen nəzəriyyəsi, maddə kütləsinin saxlanması qanunu, element və birləşmələr arasındakı fərq) ilə xarakterizə olunur.

Bu dövrdə analitik kimyanın fundamental bazası olan stexiometrik qanunlar meydana gəlmişdir. Belə tədqiqatların başlanğıcında alman alimi İ.V.Rixter durur. Tələbəlik illərində müəllimi olan filosof E.Kantın dediyi “təbiət elmlərində həqiqi elmilik onda olan riyaziyyat qədərdir” sözləri ona böyük təsir göstərmişdir. Rixter dissertasiyasını kimyada riyaziyyatın istifadəsinə həsr etmişdir. Rixter “stexiometriya” terminini işlətməmiş, atom kütlələrini təyin etməyə başlamışdır.

J.Prustun irəli sürülmüş kimyəvi birləşmələrin müəyyən sabit tərkibə malik olması ideyası (sonralar C.Dalton tərəfindən inkişaf etdirilmişdir) fransız kimyaçısı K.Bertole tərəfindən etirazla

qarşılanmışdır. O, iki elementdən ibarət maddənin kimyəvi tərkibi istənilən sərhəddə və nisbətdə dəyişilə bilər nəzəriyyəsini çap etdirmişdir. Kimya tarixçilərinin yazdığına görə, əgər bu nəzəriyyə düzgün olsaydı, bu həmin dövrün miqdarı analizin nəzəri bazasını məhv edərdi.

Sadə nisbətlər qanunu (C.Dalton), atom kütlələrinin şkalası – bunlar həqiqətən də miqdarı analizin əsasını təşkil etdi.

Məşhur İsveç kimyaçısı Y.Berselius Rixterin yolunu davam etdirərək oksidlərin analizinin əsasında o zaman məlum olan elementlərin simvollarını, kimyəvi formullarını vermiş, stexiometriyanın qanunları əsasında analitik hesablamalar aparmışdır. Berselius təyinatın səhvlərini dəyərləndirmiş, dəqiq çəki metodlarını işləyib hazırlamışdır. Platin metallarının təyini metodikası da ona məxsusdur. İsveç alimi yeni vəsfi analiz sxemini yaratmağa çalışırdı. Silikatların analizində Berselius flüorid turşusunu tətbiq etdi ki, bu da indiyə qədər istifadə olunur. O, həmçinin metalları ayırmaq üçün xloridlərin distillə edilməsindən istifadə etmişdir.

Kimyəvi analiz haqqında ilk təlimat hələ əlkimya dövründə meydana gəlmişdir. Müxtəlif vaxtlarda nəşr edilmiş əsərlərdə (1770 - ci ildə İenedə İ.Qetqlinqin “Tam kimyəvi əyar palatası”, 1799-cu ildə Fransada L.N.Voklenin “Tədqiqatçının təlimatı” , 1801-ci ildə V.A.Lampadiusun “Mineral maddələrin kimyəvi analizinə dair təlimat”) analitik kimya termini işlədilir.

Qravimetrik (çəki) analiz K. Frezeniusun dərsliyində dəqiqliklə təsvir edilmişdir (1846-cı il, rusca tərcüməsi 1848-ci il). Metod təyin olunan maddənin çökmə, qurutma, közərtmə və tərəzidə çəkmə əməliyyatlarına əsaslanırdı. Sonralar (1883) F.Quçun filtrləyici butalar, zolsuz filtrlər, üzvi çökdürücülər təklif olunmuşdur. Artıq XX əsrdə “homogen məhluldan” çökdürmə, termoqravimetriya meydana gəlir. Mahiyyət etibarı ilə, qravimetrik analiz elə üzvi maddələrin element analizidir. Bu növ analizləri ilk dəfə A.Lavuazye yerinə yetirmişdir.

XIX əsrin birinci yarısında fransız kimyaçısı J.B.Düma (1831) azotun təyini metodunu təklif etmişdir, amma hal-hazırda İ.Keldalın (1883) metodu daha böyük əhəmiyyət kəsb edir. Çox sonralar Avstriya alimi F.Preql mikroanaliz üsulunu işləyib hazırlamış və buna görə Nobel mükafatına layiq görülmüşdür (1923).

XIX əsrin məşhur kitablarından Q.Rozenin “Analitik kimyaya dair təlimatlar” (1829) və K.Frezeniusun “Vəsfi kimyəvi analizə dair təlimatlar”-nı (1841) qeyd etmək olar. XIX əsrin sonunda Rusiyada N.A.Menşutkinin “Analitik kimya” dərsliyi geniş yayılmışdır. Bu kitab 16 dəfə nəşr olunmuşdur.

Analitik reaktivlər (turşəng turşusu, palıd qozaları və bənövşə ekstraksiyaları) ənənəvi olaraq üzvi və qeyri-üzvi olmaqla iki yerə ayrılmışdır. XIX əsrin ikinci yarısında analiz üçün istifadə olunan üzvi birləşmələrin sayı artır. Nitrit ionunu təyin etmək üçün Qriss reaktiv (naftilamin ilə sulfanil turşu qarışığı nitrit ionu ilə qırmızı rəng verir) (1879) təklif olunur. M.A.İlinski (1885) kobalt üçün 1-nitrozo-2-naftolu vəsfi reaktiv kimi istifadə etmişdir. Nikeli təyin etmək üçün dimetilqlioksim təbiiq edən L.A.Çuqayevin işləri böyük əhəmiyyət kəsb etdi.

Əgər tərəzini analitik cihaz hesab etmək olarsa, onda analiz üçün istifadə vasitələrinin çoxdan məlum olduğunu hesab etmək olar. Elektroqravimetriyanın istifadəsinin ilk cəhdlərini keçən əsrin əvvəllərinə aid edirlər. Bu metodla 1964-cü ildən miqdari (mis, nikel, gümüş) təyinatlar aparırdılar.

Atom-emission spektral analizinin işlənilib hazırlanması mühüm hadisələrdən idi (Almaniya, XIX əsrin 60-cı illəri, fizik Q.Kirxhof və kimyaçı R.Bunzen). Kalorimetrik və fotometrik metodlar hələ Boylun rəngin intensivliyinin metalın miqdarından asılılığını müşahidə edərkən verilən məlumatlarda xatırlanır. Şüaudma qanunun kəşfi mühüm əhəmiyyət kəsb etdi (P.Buger, İ.Lambert, A.Ber). Bu gün kalorimetriya adlandırılan analizləri rus mineraloqu V.M.Severgin XVIII əsrin sonu XIX əsrin əvvəllərində aparmışdır. 1846-cı ildə misin ammoniyakla əmələ gətirdiyi kompleksin göy rənginə görə, 1852-ci ildə isə dəmirin rodanid kompleksinin rənginə görə təyin üsulu təsvir edilmişdir. İlk Dyubosk kalorimetri 1870-ci ildə meydana gəlmişdir.

XIX əsrin axırlarında analitik kimyada məhlullarda kimyəvi qarşılıqlı təsir nəzəriyyəsi formalaşdı. Bu 1894-cü ildə analitik kimyanın nəzəri əsasları kitabını nəşr etdirmiş alman fiz.kimyaçısı V.Ostvaldın xidmətləri idi. Nəzəriyyənin əsasını elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi və ionların iştirakı ilə məhlullarda kimyəvi tarazlıq haqqında təlim təşkil edirdi. Bu onunla əlaqədar idi ki, o zamanlar analitik kimyada maddələrin sulu məhlulda ion halına keçirməklə analizi üstünlük təşkil

edirdi. Bu indi də belədir, ancaq üzvi birləşmələrin istifadəsinin analiz metodlarında geniş istifadə olunması bu üstünlüyü aradan qaldırır.

XX əsr analitik kimyanın inkişafında yeniliklərlə zəngindir. Xromatoqrafiyanın kəşfi (rus biokimyəçisi M.S.Svet, 1903) əhəmiyyətli hadisə idi və müxtəlif xromatoqrafik üsulların yaranması prosesi indiyə qədər davam edir. Paylanma xromatoqrafiyası sahəsindəki işlərinə görə A.Martin və R.Sinde, elektroforez və adsorbsiya analizinə dair işlərinə görə A.Tizelius Nobel mükafatına layiq görüldülər.

“Komplekson” adlanan poliaminpolikarbon turşularının (titrant kimi) istifadəsinə əsaslanan üsul – kompleksometrik titrləmənin inkişafı titrimetrik metodlarına mühüm əlavə oldu. Demək olar ki, bütün metodlar bir turşunun - etilendiamintetrasirkə turşusunun istifadəsinə əsaslanırdı. Bu istiqamətin inkişafında İsveçrə kimyaçısı Q.Şvarsenbax, eləcə də çex alimi R.Prşibilin (30-60-cı illər) böyük xidmətləri olmuşdur.

Fiziki və kimyəvi analizin çoxlu yeni üsulları meydana gəlir : kütləspektrometrik, rentgen, nüvə-fiziki, elektrokimyəvi metodların yeni üsulları, fotometrik metodlar (xüsusilə də üzvi reaktivlərdən istifadə etməklə). Atom-adsorbsiya metodunun işlənib hazırlanması və geniş yayılması (A.Uolş, K.Alkemade, B.Lvov, 50-ci illər) xüsusilə qeyd olunmalıdır.

Analitik kimyanın Rusiyada inkişafı haqqında yuxarıda qeyd olunmuşdur. Bunlara Peterburq elmlər akademiyasının üzvlərinin – M.V.Lomonosov, T.E.Lovis, V.M.Severgin, Q.İ.Hess, F.F.Beylşteyn kimyəvi analizlə məşğul olmalarını əlavə etmək olar. Analitik kimya Sovet dövründə dövlət əhəmiyyətli bir çox elmi-texniki problemlərin (atom enerjisinin tətbiqi, yarımkəçiricilər və s.) həllinə müvəffəqiyyətlə kömək edirdi. Bu dövr üçün böyük elmi nailiyyətlər də məlumdur. N.A.Tananayev vəsvi analizin damcı metodunu işləyib hazırlamışdır. Kompleksmələgəlmənin və onun fotometrik analizdə tətbiqinin öyrənilməsində, üzvi analitik reaktivlərin öyrənilməsi və alınmasında, analizin elektrokimyəvi metodlarının inkişafında sovet alimlərinin (İ.P.Alimarin, A.K.Babko, N.P.Komar və b.) böyük xidməti olmuşdur. Bütün dünyada qəbul olunan nailiyyət olan atom-adsorbsion metodun elektrotermik variantını B.Lvov təklif etmişdir. Xromatoqrafiya, ekstraksiya və digər ayrılma metodlarının inkişafı üçün xeyli iş görülmüşdür. Metalların, geoloji obyektlərin analizi sahəsində, yüksək

təmiz maddələrin alınması, analizin avtomatlaşdırılması sahələrində də ciddi nailiyyətlər əldə olunmuşdur.

Analitik kimyanın bu günü xeyli analiz metodları arsenalının, xüsusilə də, fiziki və bioloji istiqamətində genişlənməsi, analizin avtomatlaşdırılması və riyaziləşməsi, lokal, dağıdıcı olmayan, distansion, fasiləsiz analiz yolları və vasitələrinin yaradılması, analiz nümunələrində komponentlərin mövcud olma formaları haqqında məsələlərin həllinə yanaşma, analizin dəqiqliyi, ekspressliyi (tez yerinə yetirilməsi), həssaslığının yüksəldilməsi üçün yeni imkanların meydana gəlməsi, analiz olunan obyektlər dairəsinin genişləndirilməsi kimi dəyişikliklərlə xarakterizə olunur. Hal-hazırda kompüterlər geniş istifadə olunur, bir çox əməliyyatı lazerlər yerinə yetirir, laboratoriya işləri yaranır, analitik nəzarətin rolu (xüsusilə də ətraf mühitə) əhəmiyyətli dərəcədə artır.

Kimyanın metodoloji problemlərinə maraq artır. Bu elmin predmetini dəqiq müəyyən etmək, onun elmlər sistemində hansı yeri tutduğu, fundamental yoxsa tətbiqi elm olduğu, onun inkişafını nəyin stimula etməsi bu və digər suallar bir çox diskussiyaların mövzusudur.

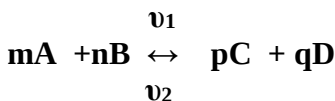


ANALITİK KİMYANIN NƏZƏRİ ƏSASLARI

Homogen sistemlərdə kimyəvi tarazlıq

Müxtəlif metodlarla analizi yerinə yetirərkən məhlulda ionların qatılıqları tənzim edilə bilər. Belə tənzim etmə tarazlıqda olan reaksiyalar əsasında tarazlığın yerdəyişməsi ilə mümkün olur. İki növ tarazlıq sistemləri var – homogen və heterogen.

Homogen sistemlərə - dissosiasiya, oksidləşmə-reduksiya, hidroliz, neytrallaşma, kompleksmələgəlmə reaksiyaları aiddir. Bu tarazlığın miqdarı göstərilməsi kütlələrin təsiri qanununa, oksidləşmə-reduksiya potensialı üçün Nernst tənliyinə əsaslanır.



Kütlələrin təsiri qanununa görə düzünə gedən reaksiyanın sürəti

$$v_1 = k_1 [\text{A}]^n [\text{B}]^m$$

əksinə reaksiyanın sürəti isə

$$v_2 = k_2 [\text{C}]^p [\text{D}]^q$$

ilə ifadə edilə bilər.

Burada [A], [B], [C], [D] uyğun maddələrin qatılığı; k_1 və k_2 sürət sabiti; n , m , p , və q stexiometrik əmsallardır.

Reaksiyanın ilk anlarından v_1 böyük qiymətə malik olur. Reaksiya davam etdikcə başlanğıc maddələrin qatılığı azalır və v_1 -də azalır, əksinə

C və D qatılıqları artır, buna uyğun v_2 -də artır. Müəyyən zamandan sonra $v_1 = v_2$ olur. Buna reaksiyanın *tarazlıq halı* deyilir.

$$v_1 = v_2; \quad k_1 [A]^n [B]^m = k_2 [C]^p [D]^q$$

buradan

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m} \quad \text{olur.}$$

K_c – dönən reaksiyanın tarazlıq sabitidir. k_c – reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığından asılı deyildir, sabit temperatur və təzyiqdə onun qiyməti sabit qalır.

Tarazlıq sabitinin qiymətinə görə düzünə və əks istiqamətdə gedən reaksiyalardan hansının üstünlük təşkil etməsi haqqında fikir söyləmək olar.

$K_c \geq 1$ olduqda düzünə, $K_c < 1$ olduqda isə əks istiqamətdə gedən reaksiya üstünlük təşkil edər. Tarazlıq sabitinin qiymətindən istifadə edərək analitik reaksiyaları tənzim etmək olar, yəni onun sona çatması üçün lazım olan şəraiti (başlangıç qatılığı, temperaturu, təzyiqi, pH-ı və s.) hesablayıb tapmaq olar.

Tarazlıq sabitinin belə hesablanması ideal məhlullara tətbiq oluna bilər. Burada ionlar arasında heç bir qarşılıqlı təsir nəzərə alınmır. Real məhlullarda ionların qatılığı onların həqiqi kimyəvi fəallığına uyğun gəlmir. Adətən, bu fəallıq nəzərdə tutulduğundan aşağı olur. İonun fəallığı (a) dedikdə, onun kimyəvi reaksiyalarda iştirak edən effektiv qatılığı nəzərdə tutulur. Məsələn, 0,2 M H_2SO_4 məhlulunda H^+ və SO_4^{2-} ionlarının fəallığı 0,1737 –dir. Bu o deməkdir ki, bu ionlar kimyəvi reaksiyalarda 0,2M qatılıqda deyil, 0,1737M qatılıqda təsir göstərir.

İon fəallığının məhlulun qatılığına nisbətində *fəallıq əmsali* deyilir:

$$f = \frac{a}{C} \quad (1)$$

Yuxarıdakı misalda
$$f = \frac{0,1737}{0,2} = 0,868$$

(1) tənliyindən ionun fəallığını tapmaq olar: $a = f \cdot C$

Real məhlullar üçün tarazlıq sabiti

$$K_T = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B} = \frac{f[C] \cdot f[D]}{f[A] \cdot f[B]} \quad \text{düsturu ilə ifadə}$$

olunur.

Burada: K_T - tarazlığın termodinamiki sabitidir. Tarazlığın termodinamiki sabiti (K_T) ilə tarazlığın qatılıq sabiti (K_c) arasında aşağıdakı asılılıq vardır.

$$K_T = K_C = \frac{f_C \cdot f_D}{f_A \cdot f_B}$$

Fəallıq əmsalı məhlulun ion qüvvəsindən asılıdır. Bu asılılıq sadələşmiş halda aşağıdakı kimi göstərilir:

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

burada: Z – ionun yükü, μ isə məhlulun ion qüvvəsidir. Bu kəmiyyət məhlulda mövcud olan elektrik sahəsi gərginliyini müəyyən edir.

Məhlulun ion qüvvəsi Amerika alimləri Q.J.Lyuis və M.Rendal formulu vasitəsilə hesablanır:

$$\mu = 1/2 \sum C_n Z_n^2$$

Məhlulun ion qüvvəsinin hesablanmasına dair misal göstərək:
0,01 M KCl məhlulu üçün

$$\mu = 1/2 [0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2] = 0,01$$

Deməli, binar elektrolitlər üçün məhlulun ion qüvvəsi onların ümumi qatılığına bərabərdir: $\mu = C$

Məsələn, 0,01 M $Al_2(SO_4)_3$ məhlulu üçün

$$\mu = \frac{1}{2} [0,01 \cdot 2 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot 2^2] = 15 C = 15 \cdot 0,01 = 0,15$$

Reaksiyanın tarazlıq sabiti $K > 1$ olduqda reaksiya gedir, $K = 1 \div 1 \cdot 10^{-4}$ olduqda reaktivin artığında gedir, $K < 1 \div 1 \cdot 10^{-4}$ olduqda isə reaksiya getmir.

Analitik kimyanın ən mühüm qanunauyğunluğu aşağıdakı kimi ifadə olunur:

Məhlulda kimyəvi reaksiyalar zəif elektrolitlər, davamlı komplekslər və çətin həll olan çöküntülər alınması istiqamətində gedir.

Kimyəvi tarazlıq sabitinə əsaslanaraq reaksiyanın analiz üçün nə dərəcədə yararlı olması haqqında nəticə çıxarmaq olar. Miqdari analizdə tətbiiq olunan reaksiyaların tarazlıq sabitləri $K \geq 10^8$ olmalıdır.

Zəif elektrolit məhlulların tarazlıqları

Dissosiasiya sabiti

Zəif elektrolitlərin suda dissosiasiyası dönnən prosesdir. Bütün dönnən kimyəvi proseslər kimi dissosiasiya prosesində də kimyəvi tarazlıq yaranır və kütlələrin təsiri qanununa tabe olur:



$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

K_d - elektrolitin dissosiasiya sabitidir. Dissosiasiya sabiti ilə dissosiasiya dərəcəsi arasında aşağıdakı asılılıq var:

$$K_d = \alpha^2 C \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

Zəif elektrolitlərin dissosiasiya sabitindən istifadə edərək onların dissosiasiya dərəcəsinə hesablamaq olar.

Məsələ 1. 0,1 mol karbonat turşusunun I pillə üzrə dissosiasiya sabiti $4,5 \cdot 10^{-2}$ –yə bərabərdir.



Dissosiasiya dərəcəsinə hesablayın.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \alpha = \sqrt{\frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{0,1}} \approx 0,2\%$$

Məsələ 2. 0,2 M HCOOH məhlulunda $[\text{H}^+] = 6 \cdot 10^{-3}$ mol/l-dir. Dissosiasiya sabiti və dissosiasiya dərəcəsinə hesablayın.

$$[\text{H}^+] = \alpha C \quad 6 \cdot 10^{-3} = \alpha \cdot 0,2$$

$$\alpha = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 3 \cdot 10^{-2}$$

$$K = \alpha^2 \cdot C = (3 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,2 = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

İon tarazlığına eyniadlı ionların təsiri

Kütlələrin təsiri qanununu öyrənərkən məlum oldu ki, kimyəvi tarazlığı pozmaq üçün, kimyəvi reaksiyada iştirak edən maddələrdən birinin qatılığını dəyişdirmək kifayətdir. Bunu dissosiasiyaya tətbiq etmək olar:

Məsələn, NH_4OH məhluluna eyniadlı ion NH_4^+ (NH_4Cl) əlavə etsək, dissosiasiya geri döner. Bu zaman OH^- ionlarının qatılığı azalmalıdır, çünki NH_4^+ ionları OH^- ionlarını özünə birləşdirərək zəif dissosiasiya edən NH_4OH molekulları əmələ gətirir. Təcrübədə bu dəyişikliyi yoxlamaq məqsədilə NH_4OH məhlulunda mühitin əsaslığını təsdiq etmək üçün oraya 1-2 damcı fenolftalein məhlulu əlavə edək. Məhlul moruğu rəngə boyanır, sonra həmin məhlula bir neçə NH_4Cl kristalları əlavə edərək qarışdıraraq. Bu zaman moruğu rəngin azalması və nəhayət itməsi məhlulda OH^- ionlarının azalması ilə izah olunur. Məhlulda OH^- ionunun azalmasını K_d vasitəsilə hesablamaq olar:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Məhlula NH_4^+ ionları əlavə etsək, kəsrin surəti artır və nəticədə kəsrin qiyməti dissosiasiya sabitindən fərqlənir.

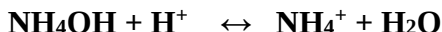
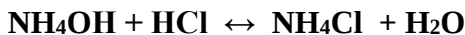
Beləliklə, zəif elektrolit məhlullarına eyniadlı ionu olan elektrolit əlavə etsək, zəif elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi azalır.

Dissosiasiya tarazlığının dəyişməsinə təkcə eyniadlı ionların təsiri ilə deyil, eləcə də tarazlıqda iştirak edən bu və ya digər ionun başqa bir ion vasitəsilə zəif dissosiasiya edən molekulara çevrilməsi ilə də həyata keçirmək olar.

Məsələn, əgər NH_4OH molekulunun dissosiasiyası nəticəsində alınan OH^- ionları H^+ ionlar ilə birləşərək zəif elektrolit olan H_2O -ya çevrilsə, onda yuxarıda göstərilən kəsrin surəti azalar və kəsrin qiyməti K-dan az olar, NH_4OH dissosiasiya dərəcəsi artır.

Əgər tarazlıqda olan sistemdən bu və ya digər maddəni reaksiya mühitindən çıxarsaq, onda proses həmin maddənin əmələgəlmə istiqamətində gedər.

Analitik reaksiyalar məhlulda molekulalar arasında deyil, ionlar arasında gedir. Ona görə də həmin reaksiya tənliklərini ion şəklində yazmaq daha məqsəduyğundur:



Reaksiyanın ion tənliyini yazmaq üçün qüvvətli elektrolitləri ion formasında, zəif elektrolitləri isə molekul formasında yazmaq lazımdır.

Kimyəvi birləşmələrin turşu-əsas xassələri

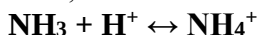
Əsaslıq və turşuluq maddələrin ən mühüm analitik xassələridir. Turşular və əsaslar haqqında klassik təsəvvürlər elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsinə əsaslanır. Bu nəzəriyyəyə əsasən *dissosiasiya zamanı H^+ ionu verən maddələr turşular, OH^- ionu verən maddələr isə əsaslar adlanır*. Elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi üzvi birləşmələrin turşu və əsasi xassələrini izah edə bilmir. Turşuların və əsasların daha ümumi

nəzəriyyəsi D.Brensted və T.Lourinin protolitik nəzəriyyəsidir. Bu nəzəriyyə proton birləşdirə bilən və ya protonu olan maddələrə aiddir.

Proton birləşdirən maddə əsas, proton verən maddə isə turşu adlanır.



Burada HAn turşu, An^- isə əsasdır. Hər hansı turşuya onunla bağlı olan əsas uyğun gəlir. Məsələn,



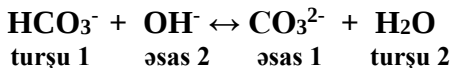
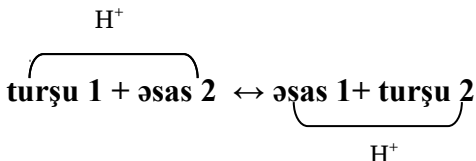
Burada NH_3 əsas, NH_4^+ isə turşudur.

Elə maddələr də vardır ki, həm proton birləşdirir, həm də proton verir:



Belə maddələr amfoter birləşmələr və ya amfolitlər adlanır.

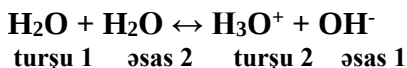
İstənilən turşu-əsas tarazlığı bir-biri ilə bağlı əsas və turşunun qarşılıqlı təsiridir:



Ümumiyyətlə, bir çox maddələr müəyyən şəraitdə özünü turşu və ya əsas kimi apara bilir. Bu iki anlayış bir-biri ilə bağlı olduğundan hər hansı bir maddənin turşu-əsas xassəsi haqqında danışmaq daha düzgündür.

Proton köçürülməsi ilə gedən reaksiyalara protolitik reaksiyalar deyilir.

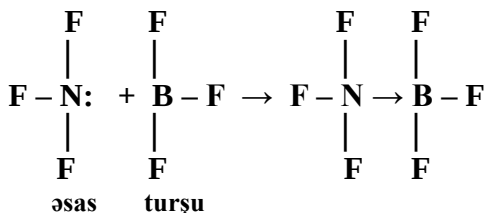
Protolitik nəzəriyyədə mühüm yeri həlledicilərin protolizi tutur. Məsələn, su aşağıdakı tənlik üzrə protolizə uğrayır.



Protolitik nəzəriyyə protonsuz üzvi maddələrin turşu və əsas xassələrini izah edə bilmir. Ona görə də turşu və əsasların daha ümumi nəzəriyyəsi işlənib hazırlanmışdır. 1923-cü ildə Amerika alimi Q.Lyuis turşu və əsasların elektron nəzəriyyəsini təklif etmişdir. Bu nəzəriyyəyə görə turşu-əsas tarazlığında protonun iştirakı mütləq deyil və nəzəriyyə *aproton* adlandırılır.

Elektron nəzəriyyəsinə əsasən elektron cütünü birləşdirən maddə turşu, elektron cütünü verən maddə isə əsas adlanır

Məsələn, :NF₃ elektron cütünün donoru (əsas) və BF₃ elektron cütünün akseptoru (turşu) qarşılıqlı təsirindən donor-akseptor rabitəsi hesabına davamlı elektron sıxlığı (oktet) yaranır.



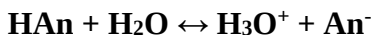
Elektron cütünü verən maddələr Lyuis əsasları (məsələn, NF₃), elektron cütünü qəbul edən maddələr Lyuis turşuları (məsələn, BF₃) adlanır.

Turşuluq və əsaslıq sabitləri

Suyun ion hasili

Kütlələrin təsiri qanununa əsasən turşu və əsasların protoliz reaksiyalarının tarazlıq sabitləri arasında sadə asılılıq var.

Turşu məhlullarında tarazlığın vəziyyəti termodinamik sabitlərlə xarakterizə olunur.



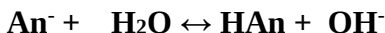
$$K_T = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{An}^-}}{a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Suyun fəallığı sabit kəmiyyət olduğundan

$$K_t = K_T \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{An}^-}}{a_{\text{HAn}}}$$

K_t – turşuluq sabitidir.

Əsaslıq sabiti $K_{\text{əs}}$ analoji olaraq çıxarılır.



$$K_T = \frac{a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{An}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} ; \quad K_{\text{əs}} = K_T \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{HAn}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{An}^-}}$$

$K_{\text{əs}}$ – əsaslıq sabitidir.

Turşuluq və əsaslıq sabitləri çox vaxt müvafiq sabitlərin göstəriciləri ilə verilir:

$$\text{p}K_t = -\lg K_t ; \quad \text{p}K_{\text{əs}} = -\lg K_{\text{əs}}$$

Bu sabitlər turşuların və əsasların qüvvəsi haqda təsəvvür yaradır.

Qoşulmuş (bir-biri ilə bağlı) əsas və turşuların tarazlıq sabitlərinin hasilini tapsaq, $K_t \cdot K_{\text{əs}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$, fəallığı qatılıqla əvəz etsək,

$$K_t \cdot K_{\text{əs}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{su}} \text{ olar.}$$

Burada K_{su} – suyun ion hasilidir.

Sulu məhlullarda bir-birinə qoşulmuş turşu və əsasların dissosiasiya sabitinin hasilinə suyun ion hasili deyilir.

K_t və ya $K_{\text{əs}}$ görə K_{su} asanlıqla tapmaq olar.

Suyun dissosiasiya sabitinin qiyməti $K_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-16}$ təcrübi yolla tapılmışdır. 1 litr suda suyun miqdarı $1000/18,015 \approx 55,5$ mol-dur.

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

buradan $K_{H_2O} \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 \approx 10^{-14}$ olar.

Distillə suyunda $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$. Deməli, suda H^+ və ya OH^- ionlarının qatılığının az və ya çox olması onun bu və ya digər xassəsini xarakterizə edir. Məsələn, mühit turşu xassəyə malikdirsə, OH^- ionlarının qatılığı 10^{-7} -dən az olmalıdır, əksinə əsasi xassəyə malikdirsə, H^+ ionlarının qatılığı 10^{-7} -dən az olmalıdır. Çünki $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ hasili sabitdir.

Hidrogen göstəricisi pH

Çox vaxt turşu və əsasların qatılıqlarının $[H^+]$ və $[OH^-]$ əvəzinə onların mənfi loqarifmləri işlədilir.

$$pH = -\lg[H^+] \quad pOH = -\lg[OH^-]$$

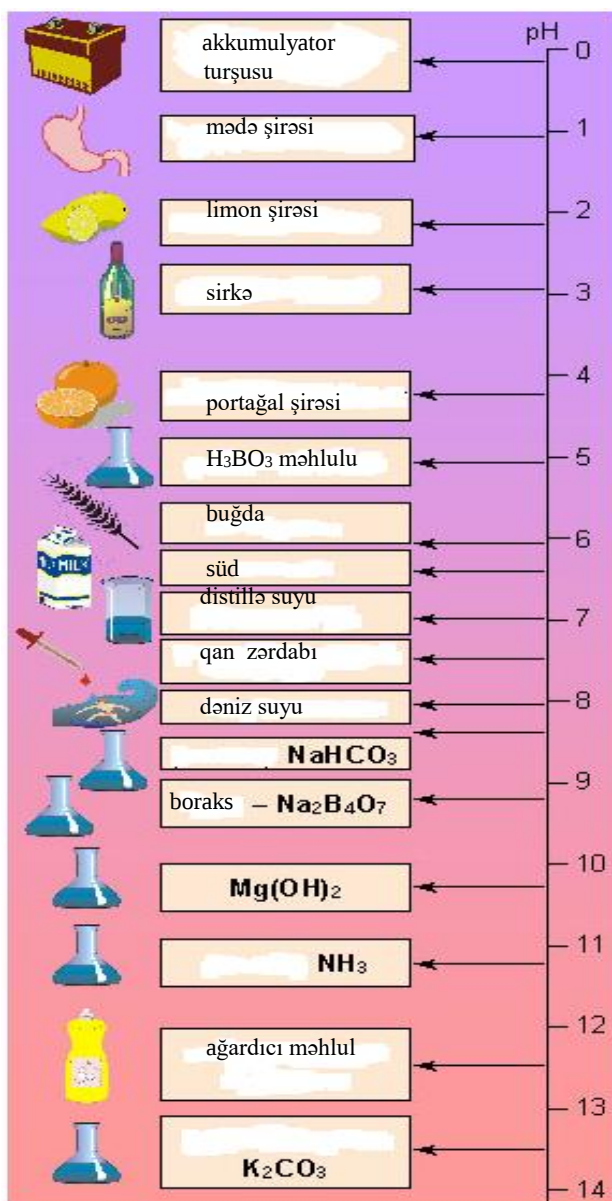
Təmiz su üçün $pH = -\lg 10^{-7} = 7$, $pOH = -\lg 10^{-7} = 7$, Suyun ion hasilini $K_{\text{su}} = [H^+][OH^-]$ loqarifmləsək,

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

$$pH + pOH = 14$$

Hesablamalarda sonuncu tənlikdən istifadə olunur. $pH < 7$ mühitin turş, $pH > 7$ əsasi, $pH = 7$ neytral olduğunu göstərir.

Cədvəldə rast gəlinən bəzi maddələrin pH göstərilmişdir.



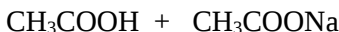
Bufer məhlullar

Məhlulda kimyəvi reaksiyaların bu və ya digər istiqamətdə getməsinə hidrogen ionları qatılığının böyük təsiri vardır. Hidrogen ionlarının istənilən qatılığını əldə etmək və həmin qatılığı müəyyən həddə saxlamaq üçün bufer məhlullardan istifadə olunur.

Bufer məhlullar, adətən, aşağıdakı qarışıqlardan ibarət olur.

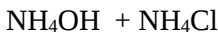
1. *Zəif turşu və onun qüvvətli əsasla əmələ gətirdiyi duz məhlulu.*

Məsələn, asetat buferi:



2. *Zəif əsas və onun qüvvətli turşu ilə əmələ gətirdiyi duz məhlulu.*

Məsələn, ammonium buferi:



3. *Zəif çoxəsaslı turşuların qüvvətli əsasla əmələ gətirdiyi duzların məhlulu.* Məsələn, fosfat buferi:



Bu və ya digər bufer məhlulun pH-ı nəzəri cəhətdən aşağıdakı kimi hesablanır.

1. *Zəif turşu və onun qüvvətli əsasla əmələ gətirdiyi duz məhlulları.* Tutaq ki, CH_3COOH və onun duzu CH_3COONa qarışığı verilmişdir. CH_3COOH dissosiasiyası aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



$$\text{Bu tənlik üçün } K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ olar.}$$

Sirkə turşusu məhluluna onun duzu əlavə olunarsa, CH_3COO^- ionlarının qatılığının artması ($\text{CH}_3\text{COONa} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$) nəticəsində tarazlıq dissosiasiya etməyən molekul tərəfə yönəlir, dissosiasiya zəifləyir. Dissosiasiya etməmiş molekulaların qatılığını məhlulda olan turşunun ümumi qatılığına bərabər götürmək olar. $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{tur}}$

$$\text{Yuxarıdakı tənlikdən } [\text{H}^+] = K_{\text{tur}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \text{ alınar.}$$

CH_3COONa tam dissosiasiya etdiyindən və turşunun dissosiasiyasından əmələ gələn CH_3COO^- anionun qatılığı çox az olduğunu nəzərə alaraq demək olar ki, məhlulda olan CH_3COO^-

anionlarının hamısı duzun dissosiasiyasından əmələ gəlmişdir. Duzun hər bir dissosiasiya edən molekulu bir CH_3COO^- anionu verdiyindən $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{duz}}$.

$$[\text{H}^+] = K_{\text{tur}} \frac{C_{\text{tur}}}{C_{\text{duz}}} \text{ ifadəsini loqarifmləyək:}$$

$$\lg[\text{H}^+] = \lg K_{\text{tur}} + \lg \frac{C_{\text{tur}}}{C_{\text{duz}}} ; \quad \text{pH} = -\lg K_{\text{tur}} - \lg \frac{C_{\text{tur}}}{C_{\text{duz}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{tur}} - \lg \frac{C_{\text{tur}}}{C_{\text{duz}}}$$

Burada $\text{p}K_{\text{tur}} = -\lg K_{\text{tur}}$ turşunun qüvvətlilik göstəricisidir. Tənlikdən görüldüyü kimi, məhlulun H^+ ionlarının qatılığı turşu və duzun qatılıqları nisbəti ilə müəyyən olunur.

2. Analoji olaraq zəif əsas və onun qüvvətli turşu ilə əmələ gətirdiyi duzdan hazırlanmış məhlul üçün tənlik çıxarmaq olar:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{əs}} \frac{C_{\text{əs}}}{C_{\text{duz}}} \text{ və ya } \text{pOH} = \text{p}K_{\text{əs}} - \lg \frac{C_{\text{tur}}}{C_{\text{duz}}}$$

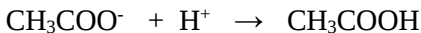
$$\text{Məlumdur ki, } \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

$$\text{Buradan } \text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{əs}} + \lg \frac{C_{\text{əs}}}{C_{\text{duz}}} \text{ olar.}$$

Belə qarışığa turşu və ya qələvi əlavə edildikdə artıq H^+ ionları anionu, OH^- ionları isə kationu özünə birləşdirir. Bu, zəif elektrolitin dissosiasiyası tarazlığını dəyişir. Nəticədə $[\text{H}^+]$ praktiki olaraq dəyişmir.

Durulaşdırıldıqda, qüvvətli turşu və qələvi əlavə edildikdə pH-ı sabit saxlayan zəif elektrolit və onun duzundan ibarət qarışığa bufer məhlullar deyilir.

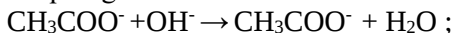
Bufer məhlulların pH-ı sabit saxlamaq qabiliyyəti, onların ayrı-ayrı komponentlərinin məhlula daxil edilən turşu və əsasların H^+ və ya OH^- ionları ilə birləşmələrinə əsaslanır. pH = 4,73 olan, tərkibində 0,1 mol CH_3COOH ($K=1,86 \cdot 10^{-5}$) və 0,1 mol onun duzundan ibarət 1 l məhlula 10 ml (0,01 mol) HCl əlavə edilərsə, turşunun qatılığı artar, duzun qatılığı isə azalar



$$[H^+] = K \frac{0,1}{0,1} = 1,86 \cdot 10^{-5}; \quad pH = 4,73$$

$$[H^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 + 0,001}{0,1 - 0,001}; \quad pH = 4,64$$

Həmin miqdarda qələvi əlavə edilərsə, duzun qatılığı artar, turşunun qatılığı isə azalar.



$$[H^+] = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 - 0,001}{0,1 + 0,001}; \quad pH = 4,8$$

Nəticədə, hər iki halda bufer məhlulun pH-ı 0,09 qədər dəyişər. Müqayisə üçün 1 l suya 0,01 mol HCl və ya NaOH əlavə edildikdə pH beş vahid dəyişdiyini göstərək: suda $pH=7$. $C_M(HCl) = 0,01 \text{ mol/l}$

$$[H^+] = 10^{-2}; \quad pH=2; \quad 7-2=5$$

$$C_{NaOH} = 0,01 \text{ mol/l}; \quad [OH^-] = 0,01 = 10^{-2}; \quad pOH = 2$$

$$pH + pOH = 14 \text{ olduğundan}$$

$$pH = 12 \text{ olar. } (12-7=5)$$

Qeyd etmək lazımdır ki, bufer məhlullar, üzərinə turşu və qələvinin yalnız müəyyən miqdarı əlavə edilənə qədər pH-ni sabit saxlaya bilir, yəni bufer tutumuna malikdir.

Bufer tutumu 1 l bufer məhlulun pH-nı 1 vahid dəyişə bilən turşu və ya əsasın ekvivalent miqdarı ilə müəyyən edilir. Bufer qarışığını təşkil edən komponentlərin qatılığı çox olduqca, bir o qədər də məhlulun bufer tutumu çox olur.

Bufer məhlullar analitik kimyada geniş istifadə olunur. Vəsfə analizdə bəzi çətin həll olan maddələrin çökdürülməsi pH-ın müəyyən qiymətində mümkün olur. Məsələn, Ca^{2+} ionlarının $CaK_2[Fe(CN)_6]$ duzu şəklində çökməsi müəyyən pH-da mümkündür. Bu məqsədlə $NH_4Cl + NH_4OH$ buferindən istifadə olunur. Trilon-B vasitəsilə bir çox metalların titrimetrik təyinatında pH-ı $8 \div 10$ saxlamaq üçün də ammonium buferi götürülür.

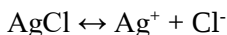
Bufer məhlullar, miqdarı analizdə də tətbiq olunur. Məsələn, Al^{3+} , Mg^{2+} və s. ionların gravimetrik təyinatında bu və ya digər bufer məhlullardan istifadə edilir.

Heterogen sistemlərdə tarazlıq

Həllolma hasili

Vəsfi analizdə çətin həll olan maddələrin çökməsinə tez-tez rast gəlinir. Ona görə də çöküntülərin çökməsi və həll olması proseslərinin qanunauyğunluqlarını bilmək vacibdir.

Kimyəvi stəkana çətin həll olan məsələn, AgCl yerləşdirilir, oraya distillə suyu əlavə edilir. Bu zaman Ag^+ və Cl^- ionları onları əhatə edən su dipolları tərəfindən cəzb edilərək tədricən kristallardan qoparaq məhlula keçir. Məhlulda Ag^+ və Cl^- ionları toqquşaraq yenidən AgCl əmələ gətirərək kristalın səthinə çökür. Beləliklə, sistemdə iki bir-birinə əks proses baş verir, bu da həmişə dinamik tarazlığa gətirib çıxarır, yəni vahid zamanda məhlula keçən ionların sayı, çökən ionların sayına bərabər olur. Məhlulda Ag^+ və Cl^- ionlarının artması qurtardıqda məhlul doymuş olur.



Buradan aydın olur ki, baxılan sistem çətin həll olan duzun çöküntüsü ilə onun doymuş məhluludur. Qeyd edildiyi kimi, iki əks proses vardır:

1. *İonların çöküntüdədən məhlula keçməsi.* Bu prosesin sürəti v_1 çöküntünün vahid səthində olan ionların sayı ilə mütənasibdir. Bu say zaman keçdikcə praktiki olaraq dəyişmir, ona görə də həllolma sürətini sabit temperaturda sabit hesab etmək olar. $v_1 = k_1$

2. *Məhluldan ionların çökməsi.* Bu prosesin sürəti Ag^+ və Cl^- ionlarının qatılığından asılıdır. Kütlələrin təsiri qanununa görə

$$v_2 = k_2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Tarazlıq halı üçün $v_1 = v_2$ olduğundan, $k_1 = k_2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, və ya

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \frac{k_1}{k_2} \text{ olar.}$$

k_2 - də verilən proses üçün müəyyən temperaturda sabitdir.

Buradan $\frac{k_1}{k_2} = \text{const}$ (temperatur sabit olduqda) və ya $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{const}$ olar.

Beləliklə, çətin həll olan elektrolitin doymuş məhlulunda ionların qatılıqları hasili sabit temperaturda sabit kəmiyyətdir. Bu kəmiyyət həllolma hasili adlanır.

Göstərilən misalda $hh_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$.

Elektrolitdə bir və ya bir neçə eyni ion olarsa, həllolma hasili hesablanarkən bu ionların qatılıqlarının üstü kimi nəzərə alınır.

Məsələn: $hh_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}]$. $hh_{\text{PbI}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$.

Ümumi halda, A_mB_n elektroliti üçün həllolma hasili aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$hh = [\text{A}]^m [\text{B}]^n$$

Müxtəlif maddələr üçün hh qiyməti müxtəlifdir.

Məsələn: $hh_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$, $hh_{\text{AgCl}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$

Verilmiş temperaturda birləşmənin həllolma qabiliyyətini bilməklə, hh hesablamaq olar.

Məsələ 1.

CaCO_3 -in həllolma qabiliyyəti $K_h = 0,0069$ və ya $6,9 \cdot 10^{-3}$ q/l-dir

$$hh_{\text{CaCO}_3} = ?$$

Həlli: Həllolma qabiliyyətini mollarla ifadə edək:

$$v = \frac{m}{M} = \frac{0,0069}{100,09} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$



$$hh_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

Məsələ 2.

PbSO_4 -ün $hh_{\text{PbSO}_4} = 2,2 \cdot 10^{-8}$ q/l-dir.

PbSO_4 həllolma qabiliyyətini hesablayaq.

Həllolma qabiliyyətini X (mol/l) işarə etsək,



$$\text{hh}_{\text{PbSO}_4} = X^2$$

$$X = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-8}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Həllolma qabiliyyəti kütlə ilə ifadə edilərsə,

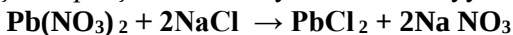
$$\text{Mr}(\text{PbSO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot 303,2 = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ q/l}$$

Həllolma hasili analitik kimyada mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Onu tətbiq etməklə, vəsfi analizdə ionları düzgün olaraq çökdürürlər. Həllolma hasilinin köməyi ilə çökmə aparılan mühitin qatılığı, çökdürücü, onun miqdarı və çökmə şəraiti müəyyənləşdirilir. Bunlar qravimetrik üsulla miqdarı təyinatda mühüm amillərdir.

Çöküntünün əmələ gəlməsi

Çətin həll olan elektrolitin ionlarının qatılıqları hasili həllolma hasilindən kiçik olarsa, bu məhlul *doymamış* məhluldur. Duz (məsələn, AgCl) məhlulunda ionların qatılıqlarının hasili həllolma hasilinə bərabər ($[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{hh}_{\text{AgCl}}$) olarsa, məhlul *doymuş* məhluldur. Verilmiş temperaturda az həll olan elektrolitin ionlarının qatılıqlarının hasili onun hh -dən çox ($[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > \text{hh}_{\text{AgCl}}$) olarsa, bu zaman çöküntü ayrılır. Məhlul *ifrat doymuş* məhluldur. İonların qatılıqlarının hasili hh_{AgCl} -ə bərabər olduqda çöküntünün çökməsi dayanar. Qarışdırılan məhlulların həcmi və qatılığını bilərək alınan duzun çökəcyi və ya çökməyəcəyini hesablamaq olar.

Məsələ. Bərabər həcmlərdə götürülən 0,2 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ və NaCl məhlullarını qarışdırdıqda çöküntünün ayrılmasını müəyyənləşdirin.



$$\text{hh}_{\text{PbCl}_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

Həlli: Məhlullar qarışdırıldıqda həcm iki dəfə artır, ionların qatılığı iki dəfə azalır, yəni 0,1 M olur.

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1 \cdot 10^{-1} \cdot (1 \cdot 10^{-1})^2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{Alınan hasil } (1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}) \text{ həllolma hasilindən } (\text{hh}_{\text{PbCl}_2} = 2,4 \cdot 10^{-4})$$

çox olduğuna görə duz (PbCl_2) çökər.

Göründüyü kimi, çökməyə müxtəlif amillər təsir göstərir.

Məhlulların qatılığının təsiri

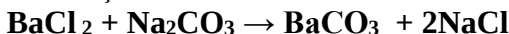
Həllolma hasili nisbətən böyük, az həll olan elektroliti onun duru məhlullarından çökdürmək olmur. Məsələn, bərabər həcmlərdə 0,1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ və NaCl məhlullarını qarışdırdıqda PbCl_2 çökmür. Çünki eyni

həcmələri qarışdırdıqda hər bir ionun qatılığı iki dəfə azalır: $0,1/2 = 0,05$ M və ya $5 \cdot 10^{-2}$ M olur. $[Pb^{2+}] \cdot [Cl] = 5 \cdot 10^{-2} \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2 = 12,5 \cdot 10^{-5}$. İonların qatılıqları hasil hh_{PbCl_2} -dən az olduğundan $PbCl_2$ çökməsi baş vermir.

Çökdürücünün miqdarının təsiri

Tam çökmənin baş verməsi üçün çökdürücünün artıq miqdarından istifadə edirlər.

Məsələn, $BaCO_3$ çökdürülərkən



reaksiyasından istifadə olunur. Ekvivalent miqdarda Na_2CO_3 əlavə edildikdə məhlulda qatılığı hh qiymətinə uyğun Ba^{2+} ionları qalır.

Na_2CO_3 çökdürücüsünün əlavə edilməsi nəticəsində CO_3^{2-} ionlarının qatılığı artır, nəticədə Ba^{2+} ionlarının məhlulda qatılığı azalır ki, bu da Ba^{2+} ionunun tam çökməsini təmin edir.

Eyniadlı ionun təsiri

Eyniadlı ionları olan qüvvətli elektrolitin iştirakı çətin həll olan elektrolitin həll olmasını azaldır. Əgər $BaSO_4$ -ın doymamış məhluluna az-az Na_2SO_4 məhlulu əlavə edilərsə, ionların qatılıqları hasil $hh_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ -dən az olan hallarda, tədricən bu qiymətə çatır, sonra artır və çöküntünün ayrılması baş verir.

Duz effekti

Eyniadlı ionu olmayan elektrolitlər də çətin həll olan elektrolitlərin həll olmasına təsir göstərir. Ancaq bu halda həllolma artır. Məsələn, $PbSO_4$ həll olması KNO_3 və $NaNO_3$ iştirakında, $AgCl$ həll olması isə Na_2SO_4 və K_2SO_4 iştirakında artır, çünki kənar ionların çoxluğu məhlulda olan çətin həll olan ionların həm öz aralarında və həm də çöküntünün səthi ilə toqquşmasına mane olur. Bu **duz effekti** adlanır.

Temperaturun təsiri

hh – sabit temperaturda sabit kəmiyyətdir. Temperatur artdıqca, onun qiyməti də artır. Ona görə də çökmə soyuq məhlullarda aparılır. İsti məhlullardan çökmədən, yalnız temperaturun çöküntünün xarakterinə müsbət təsiri zamanı, məsələn, kolloid məhlulun əmələ gəlməsinin qarşısını almaq və ya amorf haldan kristal hala keçirmək lazım gəldikdə istifadə olunur.

Çöküntülərin həll olması

hh - ni bilmək çətin həll olan çöküntüləri məhlula keçirmək üçün vacibdir. Fərz edək ki, $BaCO_3$ çöküntüsünü məhlula keçirmək lazımdır.

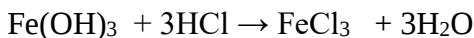
Bu çöküntü ilə təmasda olan məhlul BaCO_3 –a görə doymuş məhluldur, yəni $[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = \text{hh}_{\text{BaCO}_3}$

Əgər məhlula turşu əlavə olunarsa, H^+ ionları CO_3^{2-} ionlarını özünə bağlayaraq davamsız karbonat turşusu molekullarını əmələ gətirir:



Bunun nəticəsi olaraq CO_3^{2-} ionunun qatılığı azalar, ionların qatılıqları hasili $\text{hh}_{\text{BaCO}_3}$ -dən az olar. BaCO_3 məhlulu doymamış olar, çöküntünün bir hissəsi məhlula keçər. Kifayət qədər turşu əlavə edilərsə, çöküntünün hamısını məhlula keçirmək olar. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, az həll olan elektrolitin ionlarının qatılıqları hasili hh -dən az olduğu halda, çöküntü həll olmağa başlayır.

Çöküntünü həll etmək üçün məhlula elə elektrolit əlavə edirlər ki, onun ionlarından biri çətin həll olan elektrolitin ionlarından biri ilə az dissosiasiya edən birləşmə əmələ gətirsin. Çətin həll olan hidröksidlərin turşularda həll olması bununla izah edilir.



OH^- ionları az dissosiasiya edən H_2O molekulu əmələ gətirməklə bağlanır.

Az həll olan bəzi maddələrin $25\text{ }^\circ\text{C}$ -də hh və həllolma qabiliyyəti cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1
Az həll olan bəzi maddələrin 25 °C-də hh və
həllolma qabiliyyəti

Fo rmul	Həllolma qabiliyyəti K_h, q/l	hh, mol/l
Ag Br	$7,94 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-13}$
Ag Cl	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$
Ag J	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
Ag $_2\text{CrO}_4$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,05 \cdot 10^{-12}$
Ba SO_4	$7,94 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-13}$
Ca CO_3	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
Pb Cl_2	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Pb SO_4	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$

Az həll olan elektrolitlərin bir-birinə çevrilməsi

Məlumdur ki, bir çətin həll olan elektrolit uyğun reaktivin təsiri ilə başqa çətin həll olan elektrolitə çevrilə bilər.

1. Nisbətən yaxşı həll olan elektrolitin ondan az həll olan elektrolitə çevrilməsi.

Məsələn, CaSO_4 çöküntüsü olan məhlulda Na_2CO_3 məhlulu əlavə edilərsə, CaSO_4 CaCO_3 -ə çevrilər. Bu ona görə baş verir ki, çöküntünün üzərindəki məhlulda Ca^{2+} ionları var. Na_2CO_3 əlavə edilərkən CO_3^{2-} ionları Ca^{2+} ionları ilə birləşir. CaCO_3 CaSO_4 -ə nisbətən az həll olan ($hh_{\text{CaCO}_3} = 3,8 \cdot 10^{-9}$, $hh_{\text{CaSO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$) olduğundan Ca^{2+} ionlarının

qatılığı, ionların qatılıqları hasilinin hh_{CaCO_3} -dən çox olmasını təmin etmək üçün kifayət olar. Ona görə də $CaCO_3$ çökər. Bunun nəticəsində məhlulda Ca^{2+} ionlarının qatılığı azalar, ion hasil hh_{CaSO_4} -dən az olar və $CaSO_4$ çöküntüsünün bir hissəsi məhlula keçər və məhlula keçən Ca^{2+} ionları CO_3^{2-} ionları ilə birləşər. Kifayət qədər Na_2CO_3 olduqda $CaSO_4$ $CaCO_3$ -ə tam çevrilə bilər. Bu hal çöküntünün həll olması prosesinə yaxın prosesdir.

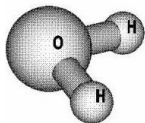
2. Daha pis həll olan elektrolitin nisbətən yaxşı həll olan elektrolitə çevrilməsi. Məsələn, $BaSO_4$ ($hh_{BaSO_4}=1,1 \cdot 10^{-10}$) $BaCO_3$ -a ($hh_{BaCO_3}=4,0 \cdot 10^{-10}$) çevrilməsinə baxaq. Bu çevirmə birinciyə nisbətən çətinidir. $BaSO_4$ -ə artıq miqdarda Na_2CO_3 əlavə olunarsa (CO_3^{2-} qatılığı Ba^{2+} qatılığından təqribən 100 dəfə çox olmalıdır) çevirmə baş tutur. Təcrübə zamanı $BaSO_4$ -ün $BaCO_3$ -a tam keçməsi üçün $BaSO_4$ çöküntüsünə Na_2CO_3 məhlulu əlavə edilir, qızdırılır, maye hissəsi ayrılır, Na_2CO_3 yenidən əlavə edilir, qızdırılır və s.. davam etdirilir. Tədricən $BaSO_4$ $BaCO_3$ -ə keçir.

Bir çətin həll olan elektrolitin başqasına çevrilməsi vəsfi analizdə böyük əhəmiyyətə malikdir. Ba, Ca, Sr sulfatları turşularda həll olmur. Ona görə də, bu kationların sulfatlarını karbonatlara çevirib, sonra turşularda həll edir və sistemə analiz aparırlar. Bu cür çevrilmələrdən ionları ayırmaq üçün istifadə edirlər. Məsələn, $AgBr$ və Ag_2CrO_4 ibarət çöküntüyə KCl məhlulu əlavə edilərsə, Ag_2CrO_4 $AgCl$ -ə çevrilər ($AgCl$ daha az həll olan maddədir). Məhlulda olan CrO_4^{2-} ionu asanlıqla təyin oluna bilər. Br^- ionu çöküntüdə qalar, çünki $hh_{AgBr} < hh_{AgCl}$.

Su və digər həlledicilərin xassələri

Orqanizmlərin həyat fəaliyyəti, çay, göl, dəniz və okeanlarda gedən proseslər, əksər kimyəvi reaksiyaların gedişi məhlullarla bağlıdır. Biz o qədər buna vərdiş etmişik ki, kimyəvi, fiziki-kimyəvi və biokimyəvi proseslər gedən mühitin, yəni həlledicinin vacib rolu haqqında ümumiyyətlə unuduruq.

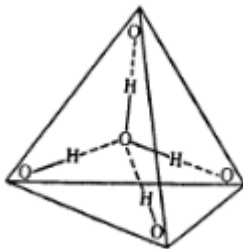
Su



Hələ qədimdən istifadə edilən həlledici sudur. Yalnız XX əsrdə aydın olub ki, su digər həlledicilərdən fərqli xassəli (sıxlıq, istilik tutumu, səthi gərginlik, dielektrik nüfuzluluğu və s.) bir sıra anomaliyaları olan unikal həlledicidir. Ona görə də o qeyri-üzvi və üzvi maddələrin həll olması, canlı və cansız təbiətdə çevrilmələr zamanı davamlı balans saxlamaq, yerin istiliyini tənzimləmək üçün yararlıdır.

Suyun varlığı planetdə həyatın mümkünlüyünün vacib şərtidir. Miletədən olan qədim yunan filosofu Fales suyu həyatın ilki hesab edirdi: o, qaz, maye və bərk də ola bilər; canlı və cansız hər şeydə var. Belə ki, qanda - 79% , onun limfasında - 95%, bakteriyada - 81%, insanın toxuma və hüceyrələrində -70% su var.

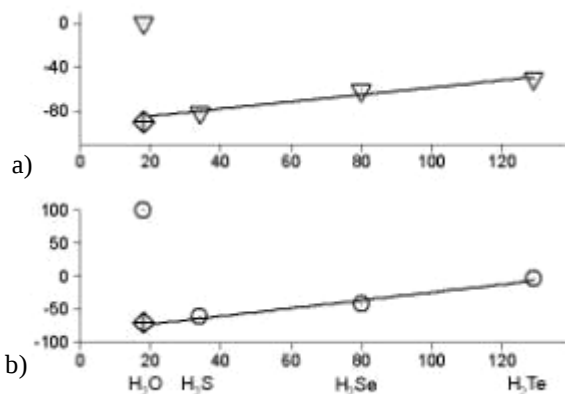
Anomaliyaların əksəriyyəti və maye suyun təkrarsız məxsusi quruluşu – onun molekulunun quruluşunun xüsusiyyətləri ilə bağlıdır. Suyun molekulu protonların ikiqat simmetrik donor və akseptordur, bu da onun qonşu su molekulları ilə 4 molekullarası hidrogen rabitəsi (oksigenin elektron cütləri iki qonşu molekulların hidrogenləri, özünün H atomları isə digər iki molekulun oksigen ilə) əmələ gətirməsinə səbəb olur (şəkil 1).



Şəkil 1. Su molekulunun tetraedrik koordinasiyanın sxemi:
düz xətlər – kovalent, qırıq xətlər isə hidrogen rabitəsini göstərir

Nəticədə, maye suda hidrogen rabitələrinin fəzada toru əmələ gəlir. Su molekulu isə iki formada - əlaqəli (strukturlanmış) və əlaqəsiz olur. Eyni zamanda belə bir fikir də vardır ki, hətta əlaqəsiz fəza toru əmələ gətirməyən su, 2, 3, 4 molekuldan ibarət assosiatlar əmələ gətirir. Suyun bu xassələrinə görə - demək olar ki, su yeganə həlledicidir ki, müxtəlif turşu və əsasların varlığını müəyyənləşdirirlər. Su yalnız polyar və hidrofob maddələri həll edir.

Suyun xassəsinin anomaliyası özünü qaynama və donma temperaturu kimi parametrlərdə də göstərir. Şəkil 2-də su və onun analoqlarının - oksigen yarımqrupu elementlərinin hidrogenli birləşmələrinin qaynama və donma temperaturlarının molyar kütlədən asılılığı göstərilmişdir. Buradan görünür ki, su real halda “normadan 170°C daha yüksək temperaturda qaynayır, 90°C -də yüksək temperaturda əriyir.



Şəkil 2. Su və onun analoqlarının donma (a) və qaynama (b) temperaturlarının molyar kütlədən asılılığı

Su ən zəruri, çox yayılan həlledici olmaqla bərabər yer üzərində ən çox tədqiq edilmiş maddədir. Zaman keçdikcə həlledici kimi universal və unikal xassələri olan su artıq kimyaçıları təmin etmədi. Suda getməyən və ya yavaş gedən reaksiyaları aparmaq, maddələrin xassələri və kimyəvi prosesləri idarə etmək maraqları artmağa başladı. XIX əsrin ortalarından praktikada əvvəlcə epizodik, 80-ci illərdən isə daha intensiv susuz (üzvi, sulu-üzvi həlledicilər) mühitlər tətbiq edildilər.

Susuz həlledicilər

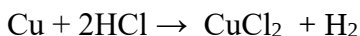
XX əsrin birinci yarısında aparılan iri miqyaslı tədqiqatların nəticəsində susuz mühitlər elmi laboratoriyalarda, kimyəvi analizdə,

üzvi maddələrin sintezində, elektrokimyəvi proseslərdə və hətta kimya texnologiyasında istifadə edilməyə başladı.

Məlum olmuşdur ki, eyni maddələr həlledicilərdə xassələrini kəskin dəyişməyə və müxtəlif reaksiya məhsulu əmələ gətirməyə qadirdir. Məsələn, H_2SO_4 suda özünü qüvvətli turşu kimi apardığı halda, başqa mühitlərdə ya zəif əsas, zəif turşu, ya da heç bir turşu-əsas xassəsi göstərmir.

Maddənin turşu və ya əsasi xassəsinin meydana çıxmasının əsasında həll olan maddə ilə həlledicinin kimyəvi qarşılıqlı təsiri durur. Həlledicinin təbiətini dəyişməklə maddənin xassələrini tənzimləmək olar.

Susuz mühitlərdə maddələrin (HCN , HF , H_2S , CH_3COOH) qeyri-adi xassə göstərməsinə misal göstərmək olar. Asetonitrildə mis hidrogen-xloridlə qarşılıqlı təsirdə olur:



Bu reaksiya sulu mühitdə (Cu gərginlik sırasında H -dən sonra dayandığı üçün) getmir. Mühiti su olmayan məhlullarda elektroliz vasitəsilə çox fəal olan qələvi metalları otaq temperaturunda və təxminən 100% çıxımla almaq olar. Su olmayan əsasi xarakterli həlledicidə qələvi metal, duz suda həll olduğu kimi həll olur:



Həlledicilər əsas iki xarakteri - donor-akseptor (turşu-əsas) xassələri və mühitin dielektrik nüfuzluluğunun qiyməti ilə səciyyələnir. Deməli, kimyəvi prosesləri idarə etməzdən əvvəl həlledicinin, yəni reaksiya mühitinin xassələrini idarə etməyi bacarmaq lazımdır. Lakin hər iki xassəni fərdi həlledici tətbiq etməklə tənzim etmək mümkün deyil. Bir həlledicidən digərinə keçdikdə dielektrik nüfuzluluğunu dəyişməklə lazım olan donor-akseptor və dielektrik nüfuzluluğu olan mühit yaradılır. Bu halda komponentlərdən biri donor-akseptor qarşılıqlı təsire (solvatlaşma), o biri dielektrik nüfuzluluğunu tənzim etməyə imkan verir. Həlledicilər maddələrin ionlaşmasına, həll olmasına, molekulların assosiasiyasına istiqamətlənmiş təsir göstərmək, onların turşu-əsas, kompleksmələgətirmə, oksidləşmə-reduksiya və s. xassələrini tənzim etmək imkanı yaradır.

Susuz və sulu-üzvi mühitləri tətbiq etməklə kimyəvi proseslərin idarə olunmasında əldə edilən mühüm nailiyyətlərə baxmayaraq bir çox problemləri həll etmək mümkün deyil. Çünki belə məhlulların elektrik keçiriciliyi aşağı olur, hidrofob və hidrofil (ion) maddələr arasında reaksiyalar ya getmir, ya da komponentlərin fazada paylanması üzündən sürəti az olur. Fermentlər fəallığını itirdiyindən susuz mühitlər biokimyəvi reaksiyalar üçün əlverişsizdir.

Məlumdur ki, analitik kimyanın əsas tələblərindən biri reaksiyaların mümkün qədər həssas olmasıdır. Məhlulda təyin ediləcək maddənin qatılığının azalması onun reaktivlə toqquşma ehtimalını azaldır, deməli, analitik reaksiya pis gedir.

Maddələrin təyininin nano- və pikqram səviyyələrində təyini, eləcə də molekulun və ya elementin həyəcanlanma enerjisinin keçid effektivliyinin artırılması reaktivlərin lokal qatılaşdırılmasını tələb edir.

Məhlullar

Analiz reaksiyalarının əksəriyyəti məhlulda aparılır. Həllədicilərlə çox zaman distillə edilmiş su götürülür. Məhlulun miqdarca tərkibi qatılıqla müəyyən edilir. Qatılıq həll olan maddə ilə həllədicinin miqdar nisbətini əks etdirir. Ölçülü və ölçüsüz, kütlə və həcm qatılıqları var.

Ölçüsüz qatılıqlara (paylara) aşağıdakılar aiddir:

- ❖ **Həll olan maddənin kütlə payı** $\omega(B)$ vahidin hissələri ilə və ya faizlə ifadə olunur.

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(A) + m(B)} \text{ (payla) } \text{ və ya } \omega(M) = \frac{m(B)}{m(A) + m(B)} \cdot 100\%$$

burada: $m(B)$ -həll olan maddənin(B), $m(A)$ isə həllədicinin (A) kütləsidir.

- ❖ **Həll olan maddənin həcm payı** $\sigma(B)$ da vahidin hissələri ilə və ya həcm faizi ilə ifadə olunur:

$$\sigma(B) = \frac{V(B)}{\sum_i V_i} \text{ və ya } \sigma(B) = \frac{V(B)}{\sum_i V_i} \cdot 100\%$$

burada V_i – məhlul komponentinin həcmi, $V(B)$ isə B həll olan maddənin həcmidir. Həcm faizlərini dərəcə adlandırırlar. Bəzən həcm qatılığı mində bir (promille) və ya milyonda bir (mln^{-1}) hissələrlə ifadə olunur.

❖ **Həll olan maddənin mol payı** $\chi(B)$ aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\chi(B) = \frac{v(B)}{v(A) + v(B)} \quad \text{və ya} \quad \chi(B) = \frac{v(B)}{v(A) + v(B)} \cdot 100\%$$

Məhlulun k komponentlərinin χ_i mol paylarının cəmi vahidə bərabərdir:

$$\sum_{i=1}^k \chi_i = 1$$

Ölçülü qatılıqlara aşağıdakılar aiddir:

❖ **Molyar qatılıq** $C(B)$ – məhlulun vahid həcmində həll olan maddənin mol miqdarını ifadə edir, vahidi mol/l-dir.

$$C(B) = \frac{v(B)}{V} = \frac{m(B)}{M(B)V}$$

burada $M(B)$ – həll olan B maddəsinin molyar kütləsi, V isə məhlulun həcmidir.

❖ **Ekvivalent molyar qatılığı** (normal qatılıq) $C_E(B)$ - məhlulun vahid həcmində həll olan maddənin ekvivalent mol- miqdarını ifadə edir, vahidi mol/l-dir.

$$C_E = \frac{v_E(B)}{V} = \frac{m(B)}{M_E(B)V}$$

burada $v_E(B)$ - maddənin ekvivalent miqdarı, $M_E(B)$ isə B maddəsinin ekvivalent molyar kütləsidir.

❖ **Molyal qatılıq** $C_m(B)$ – 1 kq (1000q) həlledicidə həll olan maddənin mol miqdarını ifadə edir, vahidi mol/kq-dir.

$$C_m(B) = \frac{v(B)}{1\text{kq}(A)}$$

❖ **Titrlı qatılıq** T_B – 1 ml məhlulda həll olan maddənin qramla kütləsini ifadə edir, vahidi q/ml-dir.

$$T_B = \frac{m(B)}{V} ; \quad T_B = \frac{\omega(B):d}{100} = \frac{C_E(B)M_E(B)}{100}$$

Kütlə qatılıqları (kütlə payı, molyal) temperaturdan asılı deyil. Həcm qatılıqları müəyyən temperatūra aiddir.

Faizli qatılıq və məhlulun sıxlığı məlum olduqda məhlulun molyar və ekvivalent molyar qatılığı təyin edilə bilər.

$$C(B) = \frac{10\omega\%d}{M(B)} \quad C_E(B) = \frac{10\omega\%d}{M_E(B)}$$

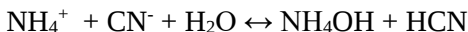
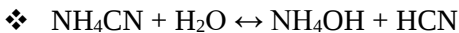
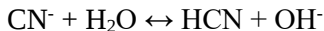
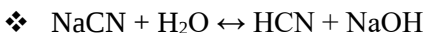
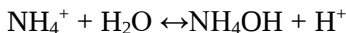
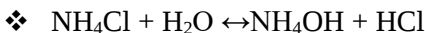
Müxtəlif qatılıqlı məhlulları qarışdırdıqda alınan məhlulun qatılığı aşağıdakı kimi tapılır.

$$\begin{aligned} m_1\omega_1 + m_2\omega_2 + \dots &= m\omega & \omega &= \frac{m_1\omega_1 + m_2\omega_2 + \dots}{m} \\ C_1V_1 + C_2V_2 + \dots &= CV & C &= \frac{C_1V_1 + C_2V_2 + \dots}{V} \end{aligned}$$

Maddələr bu və ya digər dərəcədə həll olur və həllolma ilə xarakterizə olunur. Onlardan bəziləri bir-birində istənilən nisbətdə həll olur (su-aseton, benzol-toluol, maye natrium-kalium). Maddələrin çoxu müəyyən həddə bir-birində həll olur (su-benzol, su-butil spirti, su-xörək duzu). Bir sıra maddələr isə az və ya praktiki həll olmur (su-BaSO₄, su-benzin). Maddənin həll olması verilən şəraitdə doymuş məhlulda onun qatılığıdır. Məhlul (tarazlıq olmadıqda), həll olan maddənin qatılığı onun həll olma qabiliyyətindən az olduqda (doymamış məhlul) stabil, məhlulda maddə onun həll olma qabiliyyətindən çox olduqda (ifrat doymuş məhlul) isə qeyri-stabil olur.

Duzların hidrolizi

Sulu məhlullarda duzlar kation və anionlara dissosiasiya edir. Bundan əlavə, məhlulda su molekullarının dissosiasiyasından əmələ gələn H⁺ və OH⁻ ionları var. Bu ionlar duzun ionları ilə zəif dissosiasiya edən maddə əmələ gətirirsə, deməli, **hidroliz – suyun duz ilə qarşılıqlı təsirindən zəif elektrolitin əmələ gəlməsi** baş verir. Hidrolizin xarakteri duzun təbiətindən asılıdır.



Birinci halda hidroliz kationa ($\text{pH} < 7$), ikinci halda aniona ($\text{pH} > 7$), üçüncü halda isə həm aniona, həm də kationa görə gedir. Həm anion, həm də kationa görə hidrolizdə pH -ın qiyməti əmələ gələn turşu və əsasın nisbi qüvvəsindən (dissosiasiya dərəcəsindən) asılıdır. Qüvvətli əsas və qüvvətli turşudan əmələ gələn duzlar hidrolizə uğramır.

Hidrolizi sürətləndirmək və ya zəiflətmək mümkündür. Bununla əlaqədar olaraq hidroliz, hidroliz dərəcəsi və hidroliz sabiti ilə xarakterizə olunur. Hidroliz dərəcəsi hidrolizə uğramış duz molekullarının sayının (n) duz molekullarının ümumi sayına (N) olan nisbətində deyilir və faizlə ifadə olunur.

$$\alpha_h = \frac{n}{N} \cdot 100$$

Birinci hal üçün tarazlıq sabiti

$$K = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Buradan $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$;

$[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_h$ hidroliz sabitir.

Sürət və məxrəc $[\text{OH}^-]$ –a vurulsa,

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{su}}}{K_{\text{zs}}}$$

Analoji olaraq aniona görə hidroliz sabiti

$$K_h = \frac{K_{su}}{K_{tur}}$$

Eyni zamanda həm anion, həm də kationa görə hidroliz sabiti

$$K_h = \frac{K_{su}}{K_{tur} K_{\text{əs}}} \quad \text{olar.}$$

Hidroliz sabiti ilə hidroliz dərəcəsi aşağıdakı asılılıq *Ostvaldın durulaşma qanunu* ilə müəyyən edilir.

$$K_h = \frac{C \cdot \alpha_h^2}{1 - \alpha_h}$$

Burada: C – duzun qatılığı, mol/l; α_h isə hidroliz dərəcəsidir. α_h -ın

kiçik qiymətlərində $K_h = C \alpha_h^2$ və $\alpha_h = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$

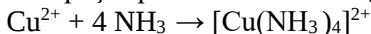
Məhlul hazırlanarkən hidroliz nəzərə alınmalıdır. Məsələn, kationa görə hidrolizin qarşısını almaq üçün məhlulu turşulaşdırmaq lazımdır.

Kompleks birləşmələr və onların analitik kimyada tətbiqi

Analitik kimyada kompleks duzlardan tez-tez istifadə edilir. Onlar tərkibində kompleks ion saxlayan mürəkkəb tərkibli birləşmələrə aiddir.

Məsələn, CuSO_4 üzərinə ammoniyakın suda məhlulunu əlavə etsək, yeni birləşmə əmələ gələr. Əgər Cu^{2+} ionu olan birinci məhlul mavi rənglidirsə, yeni birləşmənin alındığı məhlul isə ondan fərqli parlaq göy rəngdədir. Bundan əlavə bu məhlula NaOH və KOH əlavə etdikdə mavi rəngli $\text{Cu}(\text{OH})_2$ çökməyəcək. Deməli, yeni məhlulda Cu^{2+} ionları yoxdur. Yeni birləşmədə SO_4^{2-} ionunun varlığının vəsfi analizdə

təsdiq etmək olar. Müəyyənləşdirilmişdir ki, bu birləşmədəki kation Cu^{2+} -ionları ilə NH_3 –ün qarşılıqlı təsirindən əmələ gəlmişdir:



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks ion adlanır.

Kompleks birləşmələrin tərkibi, xassə və əmələ gəlməsini izah edən nəzəriyyə 1893-cü ildə İsveçrə kimyaçısı A.Verner tərəfindən yaradılmışdır. Kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsinə səbəb olan rabitə koordinasiya rabitəsi, nəzəriyyə isə koordinasiya nəzəriyyəsi adlandırılmışdır.

Bu nəzəriyyəyə görə kompleks ion əmələ gələn zaman, özünə anionlar və ya neytral molekullar birləşdirən müsbət ion *mərkəzi ion* və ya *kompleksəmələgətirici ion* adlanır. Kompleksəmələgətirici ionla birləşən anion və ya neytral molekullara *liqandlar* deyilir. Liqandların sayını göstərən ədədə kompleksəmələgətirici ionun *koordinasiya ədədi* deyilir. Məsələn, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ kompleks ionunda dəmir kompleksəmələgətirici, sianid (CN^-) ionu liqandır. Formuldan görüldüyü kimi bu ionda koordinasiya ədədi 6-dır.

Müxtəlif kompleks əmələ gətirən ionlar üçün koordinasiya ədədi müxtəlifdir. Gümüşün koordinasiya ədədi 2, ikivalentli kationlardan mis, kadmium, kobalt, sink, cıvənin koordinasiya ədədi 4, ikivalentli dəmir, nikel, üçvalentli dəmir, xrom və kobaltın koordinasiya ədədi 6 olur.

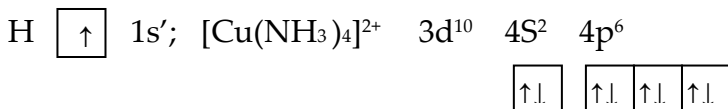
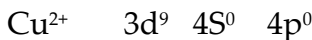
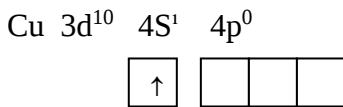
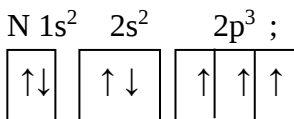
Kompleksəmələgətirici ionla liqandlar kompleks birləşmənin daxili sferasını təşkil edir. Xarici sfera mənfi və ya müsbət ionlardan ibarət olur. Məsələn, sarı qan düzunda $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ K^+ ionu xarici sferanı təşkil edir.

Kompleks ionlarda kimyəvi rabitənin təbiəti

Verner nəzəriyyəsi koordinasiya rabitənin əmələgəlmə mexanizmini və koordinasiya ədədinin qiymətini izah edə bilmir.

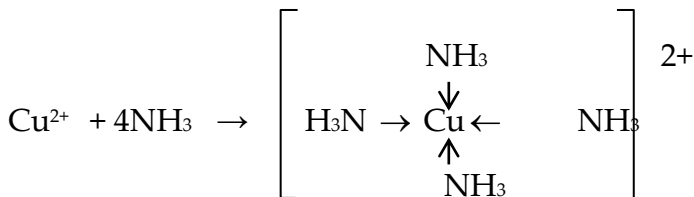
Bunun izahı atomun elektron quruluşu haqqındakı təsəvvürlərdən sonra mümkün olmuşdur.

Misal üçün, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks ionunun əmələgəlmə mexanizminə baxaq:



Buradan görünür ki, hər NH_3 molekulunun sərbəst elektron cütü var, kompleks ionun tərkibində 4 belə cüt olduğundan onlar donor, Cu^{2+} ionu isə akseptor rolunu oynayır.

2-tetraamin mis kompleks ionunun əmələ gəlməsində kompleksəmələgətirici Cu^{2+} ionlarının boş valent orbitallarının bir-birini örtməsi hesabına 4 donor-akseptor rabitəsi meydana gəlir.



Kompleks ionların quruluşu hibridləşmədə iştirak edən orbitalların xarakterindən asılıdır.

Kompleks duzların nomenklaturası

1. Kompleks kationu olan duzlar. Əvvəlcə mərkəzi atom, sonra liqandların sayı, adı və sonda anion adlandırılır.

Məsələn, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$ – gümüş diammin (I) xlorid

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$ - xrom heksaakva (III)xlorid

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_2)_2] \text{Cl}$ – kobalt dinitrotetraamin (III)xlorid

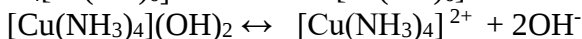
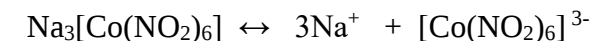
2. Kompleks anionu olan duzlar. Əvvəlcə kation, sonra kompleks anion oxunur: Məsələn, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – natrium heksanitrokobaltat (III)

$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – kalium tetrahidrososinkat

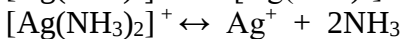
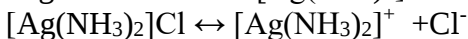
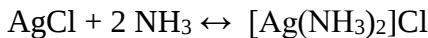
$\text{K}[\text{BiI}_4]$ – kalium tetrayodo bismutat (III)

Kompleks elektrolitlərin dissosiasiyası

Kompleks birləşmələr öz aralarında ion rabitəsi ilə birləşmiş xarici sferaya və kompleks iona dissosiasiya edir:



Kompleks ionunun tərkibi praktiki olaraq dəyişmir. Lakin az da olsa kompleks ion dissosiasiyaya uğrayır. Yəni, dissosiasiya demək olar ki, pilləli baş verir və kompleks ionun dağılmasına səbəb olur və bu zəif elektrolitlərin dissosiasiya tipinə aid edilir. Kompleks ionlar davamlı və davamsız olur. Kompleks ionun davamlılığı onun *davamsızlıq sabiti* ilə xarakterizə olunur.



Kimyəvi tarazlıq halında kütlələrin təsiri qanununu tətbiq etməklə yazmaq olar:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}$$

K –davamsızlıq sabitidir.

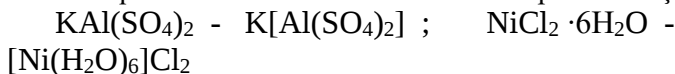
Kompleks birləşmələrin davamsızlıq sabiti məlumat kitablarında verilir. Bu sabit nə qədər kiçik olarsa, kompleks ion bir o qədər davamlı olar. Davamsızlıq sabitinin qiymətini bilməklə mərkəzi ion və liqandların qatılığını məhlulda hesablamaq olar.

Davamsızlıq sabitinin tərs qiyməti *davamlılıq sabiti* adlanır.

$$K_{\text{dav}} = \frac{1}{K}$$

Davamsızlıq sabitinə əsasən kompleks ionların davamlılığını müqayisə etmək olar.

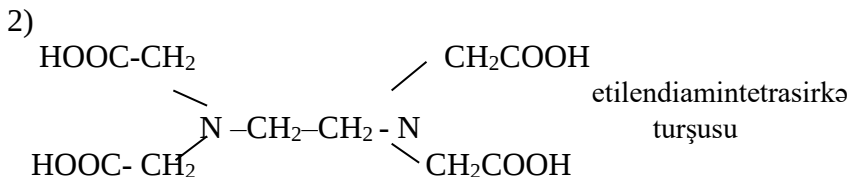
İkiqat duzlar və kristalhidratlar da kompleks birləşmələrə aiddir.



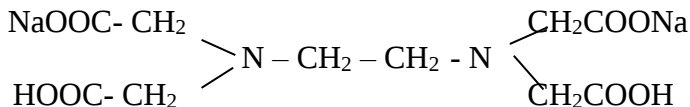
Daxili kompleks birləşmələr (kompleksonlar)

Komplekson termini 1945-ci ildə Sürix Universitetinin professoru Q.Şvarsenbax tərəfindən poliaminpolikarbon turşusu olan üzvi liqandlar üçün təklif etmişdir. Kompleksonlarda bir neçə funksional qrup olduğundan, onlardan bir hissəsi əsasi xassəyə, bir hissəsi isə turşu xassəsinə malikdir.

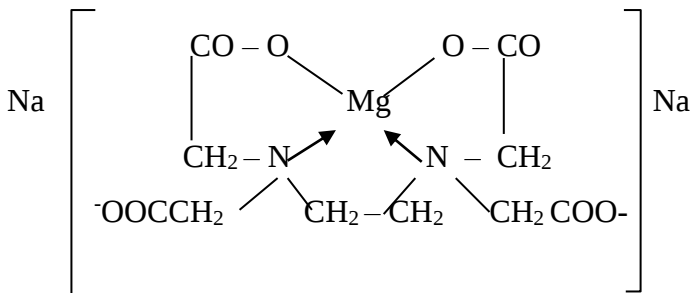
Məsələn:



Bu birləşmələr miqdarı analizdə geniş istifadə olunur, bir çox metallarla davamlı həll olan daxili kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Komplekson –III adlandırılan – etilen diamintetrasirkə turşusunun di-Na duzu –trilon-B daha çox tətbiq edilir.



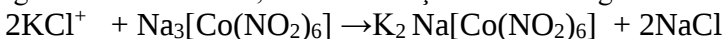
Kationların komplekson III-lə əmələ gətirdikləri tsiklik quruluşlu daxili komplekslər **xelatlar** adlanır:



Kompleks birləşmələrin analitik kimyada tətbiqi

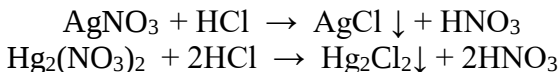
1. *İonların təyində kompleks birləşmələrdən istifadə olunması.*

Vəsfi analizdə reaktiv kimi istifadə olunan kompleks birləşmə təyin edəcək ionla xarakterik xarici əlaməti olan yeni kompleks birləşmə əmələ gətirə bilər. Məsələn, K^+ ionu sarı çöküntü əmələ gətirir.

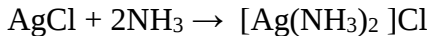


2. *Çöküntülərin həll olması üçün kompleks birləşmələrdən istifadə olunması..*

Kationların qarışığının analizi zamanı Ag^+ ionlarını Hg_2^+ ionlarından ayırmaq lazım gəlir. Bunun üçün əvvəlcə hər iki ion çökdürülür:



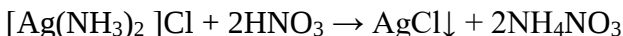
Bu çöküntüləri NH_3 məhlulu ilə işlədikdə Ag^+ ionları kompleks duz şəklində məhlula keçir.



Civə isə çöküntüdə qalır:



$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl}$ kompleksini qatı nitrat turşusunun vasitəsilə yenidən çökdürərək ayırırlar:



3. *Kompleksəmələgəlmə reaksiyalarının ionların pərdələnməsində istifadə olunması.*

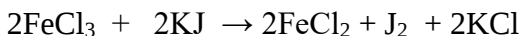
İonların pərdələnməsi vəsfi analizdə böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir. Belə ki, onun sayəsində ionları fərdi yolla təyin etmək mümkün olur. Pərdələnmənin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, təyin olunacaq iona mane olan kənar ionu rəngsiz davamlı kompleks birləşməyə keçirirlər. Məsələn, Zn^{2+} ionunun $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ reaktivləri ilə təyininə Fe^{3+} ionu mane olur, çünki bu reaktivlə Fe al-qırmızı $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ rəngli maddə əmələ gətirir ki, bunu da Zn-in əmələ gətirdiyi ağ çöküntünü görməyə imkan vermir. Bunu aradan qaldırmaq üçün məhlula çaxır turşusu (və ya Na-hidrotartrat) əlavə etməklə Fe^{3+} davamlı kompleks birləşməyə keçirir və maneçilik aradan götürülür.

4. *Kompleksəmələgəlmənin maddələrin turşu-əsas xassələrinə təsiri*

Bor turşusunun titrimetrik analiz vasitəsilə miqdarı təyində onun olduqca zəif turşu olması üzündən təyinatı NaOH-la titrləməklə çox dəqiq aparmaq mümkün deyil. Ancaq onu tərkibində bir neçə -OH qrupu olan qliserin, mannit, dekstroza və s. üzvi həlledicilərin köməyi ilə nisbətən qüvvətli turşuya çevirmək olar. Çoxatomlu spirtlər borat turşusu ilə ondan qüvvətli turşu xassəsinə malik kompleks birləşmə əmələ gətirir.

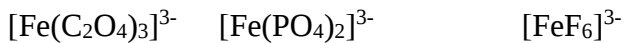
5. *Kompleksəmələgəlmənin maddələrin oksidləşmə-reduksiyası xassəsinə təsiri.*

Kationların və anionların analizi zamanı yadda saxlamaq lazımdır ki, kompleksəmələgəlmə maddələrin oksidləşdirici xassələrini artırır və azalda bilər.



oksidləşdirici reduksiyaedici

Məhlulda $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , F^- ionları olan birləşmələr daxil etməklə Fe^{3+} ionun oksidləşdirici xassəsi kəskin azalır, buna səbəb Fe^{3+} ionunun davamlı kompleks ion əmələ gətirməsidir.



VƏSFİ KİMYƏVİ ANALİZ

İonların təyində kimyəvi metodlar

Maddə və materialların kimyəvi analizinin (kimyəvi tərkibinin təyini) məqsədi – kimyəvi elementlər və onların birləşmələrinin aşkar edilməsi, identifikasiyası, ayrılması və təyini, eləcə də maddələrin kimyəvi tərkibini müəyyənləşdirməkdir.

Komponentlərin identifikasiya, maddə və ya maddələr qarışığının keyfiyyət - vəsfı tərkibinin təyini vəsfı analizin predmetidir. Vəsfı analiz müxtəlif metodlarla aparıla bilər. Bunlar kimyəvi, fiziki-kimyəvi, fiziki və bioloji metodlardır. Vəsfı kimyəvi analizdə analitik siqnal kimyəvi reaksiyaların aparılması nəticəsində alınır. Analitik siqnal analitik əlamət adlanır.

Analiz olunan maddə analitik reagentin təsiri ilə qeyd oluna biləcək analitik əlamətlərlə alınan məhsulun əmələ gəlməsi ilə gedən kimyəvi çevrilmələr analitik reaksiyalar adlanır. Çöküntünün alınması, alovun rəngi, məhlulun rənginin dəyişməsi, qaz halında maddənin ayrılması əsas analitik əlamətlərdir. Təyin olunacaq komponentə təsir edən maddə analitik reagent və ya təyin ediləcək ion üçün reaktiv adlanır.

Çöküntünün əmələ gəlməsi zamanı, onun çökməsindən əlavə, rəngi, forması (kristal və ya amorf) da analitik siqnal ola bilər. Analitik reaksiyaları IJUPAK tövsiyələrinə əsasən, spesifik (xüsusi) və seçici (selektiv) metodlar, reaksiyalar və reagentlərə ayırırlar.

Spesifik metod, reaksiya və reagentlər verilmiş şəraitdə yalnız bir maddəni; seçici metod, reaksiya və reagentlər isə az miqdar maddəni təyin etməyə imkan verir.

Analitik reaksiyaların mühüm xarakteristikası onun seçiciliyidir. Seçiciliyə müəyyən üsullardan istifadə etməklə, reaksiyası şəraitinə uyğunlaşdırılma və düzgün seçim etməklə nail olmaq olar.

Reaksiyanın getmə şəraiti faktorlarına pH, temperatur, kənar və təyin olunan ionların qatılığı, həlledicinin təbiəti (su, üzvi və ya üzvi-sulu mühit) aiddir. pH-ı, qatılığı dəyişməklə, maskalanma ilə, elementin oksidləşmə dərəcəsini və temperaturu dəyişməklə reaksiyalar və ya reagentləri daha seçici və ya daha spesifik etmək olar.

Seçiciliyinə görə reaktivləri 3 qrupa aid edirlər:

1. Spesifik reaktivlər – məsələn, nişasta yodun, NaOH və ya KOH NH_4^+ -ün təyininə spesifik reaktivlərdir.
2. Selektiv reaktiv – məsələn, ammoniyak mühitində dimetilqliksim Fe(II), Co(II), Ni(II), Zr(IV) və Th(IV) ilə reaksiyalarında selektiv reaktivdir.
3. Qrup reaktivlər – məsələn, HCl Ag(I), Hg(I), Tl(I), Pb(II)-ni xloridlər şəklində çökdürür və onlar üçün qrup reaktividir.

Xüsusi və ya spesifik reaktivlərlə bir maddə (ion) təyin edilir. Selektiv reaktivlər az miqdar maddə və ya ionla reaksiyaya girərək onları təyin edir, qrup reaktivlər isə müəyyən qrup ionları çökdürməklə başqa maddələrdən tamamilə ayırır. İonlarla az həll olan birləşmə əmələ gətirən qrup və selektiv reaktivlərin vəsfi kimyada böyük əhəmiyyəti vardır. Onlardan kationların analitik qruplara bölünməsinə istifadə olunur. Verilən qrup reaktivlər vasitəsilə çökdürülən ionlar analitik qrupu əmələ gətirir.

İonlar qarışıqının analizi təyin ediləcək ionun müəyyən edilməsi zamanı kənar ionların mane olması üzündən çətin analitik məsələdir. Belə ionlar maneçilik törədən (kənar) ionlar adlanır. Kənar maddələrin qatılığı artdıqca onun maneçilik təsiri də artır.

İonun təyini zamanı aşağıdakılar maneçilik təsirinə səbəb ola bilər:

1. Kənar ionun reaktiv təsiri ilə təyin ediləcək ionun əmələ gətirdiyi birləşməyə uyğun analitik signal verməklə analoji birləşmə əmələ gətirməsi,
2. Kənar ionların analitik signalın müşahidəsinə mane olan birləşmə əmələ gətirməsi,
3. Analitik reaksiyanın, reaktivin kənar iona sərfi nəticəsində getmə ehtimalının azalması.

Kənar təsirin aradan qaldırılması məqsədi ilə çökmə, ekstraksiya və xromatoqrafiya üsullarından istifadə olunur.

Mane olan ionların pərdələnməsi. Mane olan ionun pərdələnməsi təyinat reaksiyasının aparıldığı fazada gedən və mane olan ionun qatılığını azaldan reaksiyadan istifadə etmək deməkdir. Mane olan ionun pərdələnməsi üçün kompleksmələgəlmə, turşu-əsas və oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarından istifadə edilir.

Real obyektlər həmişə çoxkomponentli, bir çox hallarda isə çoxfazalıdır. Hər bir ionu təyin etmək üçün

- 1.məxsusi reaksiya şəraiti yaradılmalı,
- 2.kənar ionların maneəsi aradan qaldırılmalı,
- 3.analitik signal qeyd olunmalıdır.

Bunun iki həlli yolu var: **sistemli** və **fərdi** analiz.

Sistemli analiz – qrup reaktivinin köməyi ilə müəyyən qrup maddələri çökdürüb, başqa maddələrdən ayırmaqla həmin maddələri analiz etməyə əsaslanır. Sistemli analiz ən optimal analiz qaydasıdır. Hər bir qrup maddələr qrup reaktivini vasitəsi ilə yoxlanılır, onların analiz olunan materialda olub-olmaması analizdən aparılma vaxtını əhəmiyyətli dərəcədə azaldır.

Xüsusi və spesifik reaktivlərin köməyi ilə sistemli analizdən fərqli olan fərdi (kəşirli) analiz qaydası adlanan analiz aparılır. Bu zaman analiz olunan obyekt ayrı-ayrı qruplara bölünür, bu və ya digər ion ümumi məhlulda təyin edilir. Bu metodun öz sadəliyi və üstünlüyündən başqa, müəyyən şəraitdə mənfi cəhətləri də var, təyin olunan materialda çoxlu sayda maddələr olduqda spesifik reaktivlər artıq öz xüsusiyyətini itirir. Buna görə də çox elementli materialın analizində qrup reaktivlərindən istifadə etməklə ionlar müəyyən qrup halında ayrılır və onlar bu qrup daxilində analiz edilir.

Kənar təsir göstərən ionlar pərdələmə üsulları ilə ayrılır, daha selektiv və spesifik reaktivlər tətbiq edilir.

Fərdi analiz imkanları üzvi reaktivlər tətbiqindən sonra genişlənib. Bu reaktivin bir hissəsi təyin reaksiyalarının seçiciliyini artırmaq üçün sintez edilmişdir. Üzvi reaktivlərin geniş imkanları onların çoxluğu, müxtəlifliyi, yəni uyğun reaktivin tapılma imkanının çox olması, eyni zamanda onların müxtəlif xassəli - davamlı, həll olan, uçucu, rəngli, oksidləşmə-reduksiya xassələrinə və digər xüsusiyyətlərə malik kompleks əmələgətmələri ilə bağlıdır.

Fərdi analiz qrup reaktivi ilə ayrılmış ionların təyini üçün tətbiq edilir.

Beləliklə, vəsfi kimyəvi analiz - əməliyyatları ardıcılıqla yerinə yetirməklə ionların əvvəlcə analitik qrupda, sonra ayrılıqda sistemli və ya fərdi metodlarla təyindir.

Həm sistemli, həm də fərdi analiz metodlarını yerinə yetirərkən analitik ionların qatılığını məhlulda idarə etmək tarazlıqda olan reaksiyalarda tarazlığın yerdəyişməsi ilə mümkün olur. Analitik kimyada homogen və heterogen tarazlıq proseslərindən istifadə olunur. Homogen tarazlığa dissosiasiya, oksidləşmə-reduksiya, hidroliz, neytrallaşma, kompleksmələgəlmə reaksiyaları aiddir. Bu tarazlıqların hesablanması kütlələrin təsiri qanununa, oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında oksidləşmə-reduksiya potensialına əsaslanır. Heterogen tarazlığa həll olma və çökmə, iki maye faza arasında ekstraksiyalı paylanma, və xromatoqrafik proseslər aiddir. Heterogen tarazlığın vəziyyətinin hesablanması fazalar arasındakı paylanma sabiti və həllolma hasilinə əsaslanır.

Analitik kimyada istifadə olunan reaksiyaların mühüm göstəricilərindən biri də həssaslıqdır. Reaksiya nə qədər həssas olarsa, analiz edilən maddənin bir o qədər az miqdarını asanlıqla təyin etmək olar.

Reaksiyanın həssaslığı bir-biri ilə əlaqədar olan iki kəmiyyətlə ifadə olunur: minimum tapıntı və minimum qatılıq. Müəyyən şəraitdə, müəyyən reaktivlə təyin edilməsi mümkün ola bilən maddənin ən az miqdarına ***minimum tapıntı*** deyilir. Göstərilən maddə miqdarı o qədər az olur ki, onu qram və milliqramlarla ifadə etmək çətinlik törədir. Ona görə də minimum tapıntı vahidi olaraq mikroqram qəbul edilmişdir ($1\gamma=0,000001\text{q}=0,001\text{mq}$)

Əgər təyin ediləcək maddənin qatılığı bu həddən azdırsa, analitik formanın qatılığı o qədər az olacaqdır ki, analitik signal qeyd oluna bilməyəcək. Reaksiyanın həssaslığını təyin edərkən analiz edilən məhlulun qatılığını təyin etmək lazımdır. Bununla əlaqədar olaraq reaksiyanın həssaslığı həm də durulaşma həddi ilə əlaqədardır. Durulaşma həddi – maddənin məhlulda təyin edilən kütləsinin

həllədicinin kütləsinə və ya həcminə olan nisbətində deyilir. Əgər təyin ediləcək ionun qatılığı durulaşma həddindən az olarsa, onu təyin etmək mümkün olmur.

Fiziki metodlar vasitəsilə bərk nümunələrdə elementlər 10^{-15} q minimum tapıntı ilə təyin edilə bilər. Kimyəvi metodlarda üzvi birləşmələri tətbiq etməklə minimum tapıntını aşağı salmaq mümkün olur (xüsusilə, üzvi birləşmə təyin edilən ionla qarışıq - liqand komplekslər əmələ gətirdikdə).

Reaksiyanın yerinə yetirilməsi texnikası və üsulları

Hər hansı bir maddənin kimyəvi analizi üçün iki əsas üsul var: “quru” və “yaş”

“Quru” üsulda maddəni tədqiq etmək üçün onu və müvafiq reaktiv quru halda qarışdırıb yüksək temperaturda əridir və əmələ gələn dəyişiklik müşahidə olunur. Analizin bu üsuluna pirokimyəvi analiz deyilir.

“Yaş” üsulda tədqiq edilən maddə əvvəlcə həll edilir, alınan məhlul analiz olunur. Vəsfə kimyəvi analizdə təyinatların əksəriyyəti bu üsulla aparılır.

Sınaq şüşəsində reaksiya – yəni *yarımmikrokimyəvi* metodda həcmilər damcılarla ölçülür, çöküntülər sentrifuqa vasitəsilə ayrılır.

Mikrokristalloqrafik analizdə reaksiyalar saat şüşəsində aparılır. Bu zaman mikroskop altında təqribən 75 dəfə böyüdülmüş, xarakterik formalı kristalların alınması müşahidə edilir. Tədqiq olunan maye ilə reaktiv şüşə çubuqla yan-yana qarışdırırlar. Qarşılıqlı diffuziya nəticəsində çöküntü əmələ gəlir.

Damcı analizi . Süzgəc (filtr) kağızının üzərində, saat şüşəsi və ya çini lövhəcikdə aparılır. Bunun üçün bir parça süzgəc kağızının üzərinə analiz ediləcək maddədən bir damcı, yaxud bir az quru halda qoyulur, sonra bir damcı reaktiv əlavə edilir. Bu zaman süzgəc kağızında rəngli ləkə, ya da rəngli çöküntü alınır. Buna əsasən təyin ediləcək maddənin varlığı haqqında mühakimə yürədülür.

Ekstraksiyadan istifadə etməklə aparılan analiz. Hər hansı bir maye həlledicidə həll olmuş maddənin, həmin həlledici ilə qarışmayan digər mayedə həll edilərək ayrılmasına **ekstraksiya** deyilir. Ağzı tıxacla bağlı sınaq şüşəsinə bir neçə damcı analiz olunan məhlul, reaktiv və üzvi həlledici yerləşdirirlər. Su və üzvi həlledicinin həcm nisbəti, adətən, 1:4 götürülür. Bağlı sınaq şüşəsi 1-2 dəqiqə qarışdırılır,

laylaşmadan sonra rəngin dəyişməsi və ya üzvi fazanın lyüminisensiyası müşahidə edilir.

Flotasiyadan istifadə etməklə aşkarlanma ekstraksiyada olan metodikadakı kimidir. Əgər çöküntü üzvi və su fazası sərhədində flotasiya edirsə, minimum tapıntı xeyli aşağı düşür. Belə ki, Ni^{2+} -in dimetilqlioksimlə təyini zamanı minimum tapıntı müxtəlif üsullarla təyində aşağıdakı kimi olur:

Sınaq şüşəsində -1,4 mkq

Damcı üsulunda – 0,16 mkq

Su-efir sərhədində flotasiya -0,002 mkq

Lüminisent reaksiyaları, adətən, filtr kağızında və ya saat şüşəsində, az hallarda sınaq şüşələrində aparılırlar. İşıqlanma (fluoressensiya və ya fosforessensiya) qarışıqların iştirakı, reaksiyaya girən maddələrin qatılığı, həlledicinin təbiəti və temperaturdan asılıdır, buna görə də onları apararkən əvvəlcə yoxlama təcrübə aparmaq lazımdır. Yoxlama üçün götürülən təyin ediləcək iondan başqa digər komponentləri olan məhluldan bir damcı və analiz olunan məhluldan da bir damcı filtr kağızında yanaşı yerləşdirilir. Məhluldan damcılar filtr kağızına adi qayda ilə tökülür. Nəm ləkələr havada qurudulur və ultrabənövşəyi işıq düşdükdə lyuminisensiya müşahidə edilir. Bir çox hallarda damcı reaksiyaları aşağı temperaturda aparılır. Bunun üçün pinsetlə kağızı 20-30 saniyə maye azota salır, götürdükdən sonra ultrabənövşəyi işıqda baxırlar.

Katalitik reaksiyaları, adətən, sınaq şüşəsində aparılırlar. Təyin olunacaq ion iştirak etdikdə katalizatorun reaksiya sürətini kəskin artırdığı müşahidə edilir.

İonların analitik qrupları

Tərkibində müxtəlif ionların qarışığı olan məhlulu tədqiq edərkən bu ionların hər birini uyğun spesifik reaktivlə bilavasitə təyin etmək həmişə mümkün olmur. Ona görə də belə qarışıq qrup reaktivlərinin köməyi ilə qruplara ayrılır və ardıcıl analiz edilir.

Kationlar və anionlar müxtəlif təsnifatlara görə analitik qruplara ayırılaraq edilir. Kationların ən geniş yayılmış təsnifatı hidrogen-sulfid və turşu- qələvi analiz metodudur. Hər iki təsnifat ionların hidroksid və duzlarının həllolmasına əsaslanır. Hər kation qrupunun uyğun qrup

reaktivi var. Qrup reaktivi kimi elə reaktiv seçilir ki, onun bu qrupa daxil olan ionların hamısı ilə eyni şəraitdə reaksiyaya girərək, bu kationları kifayət qədər dəqiq ayırmaq və təyin etmək xassələri olsun.

Hidrogen-sulfid təsnifatı – klassik üsuldur. Bu üsul sulfid, hidroksid, karbonat və xloridlərin həll olmalarının müxtəlifliyinə əsaslanır. Qrup reaktivləri olaraq xlorid turşusu, hidrogen-sulfid, ammonium-sulfid, ammonium-karbonat götürülür. Hidrogen-sulfid üsulunda kationlar beş analitik qrupa bölünür. Bəzi kationların hidrogen-sulfid üsulu ilə təsnifatı aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Kationların analitik qrupu (hidrogen-sulfid metodu)

Qruplar	Kationlar	Qrup reaktivi
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, (\text{Mg}^{2+})$	-
II	$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (ammonyak məhlulunda)
III	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (ammonyak məhlulunda)
IV	$\text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{As (III)}, \text{As(V)}$	H_2S (0,3 N HCl məhlulunda)
V	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl

Turşu-qələvi təsnifatı – kationların xlorid və sulfatlarının suda həll olmalarının, hidroksidlərinin suda, qələvinin artığında və ammonyakın suda məhlulunda həll olmalarının müxtəlifliyinə əsaslanır. Bu təsnifatda qrup reaktivi olaraq xlorid və sulfat turşuları, qələvi və ammonyakın suda məhlulundan istifadə edilir. Kationlar altı analitik qrupa bölünür. Onların turşu-qələvi təsnifatı ixtisarla aşağıdakı cədvəldə göstərilir.

Kationların analitik qrupu (turşu-qələvi metodu)

Qruplar	Kationlar	Qrup reaktiv	Qısa xarakteristika
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	-	-
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Xloridləri suda və duru turşularda həll olmur
III	$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	H_2SO_4	Sulfatları suda və duru turşularda həll olmur
IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{As(III)}, \text{As(V)}$	NaOH (artığı)	Hidroksidləri qələvinin artığında həll olur
V	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$	NaOH	Hidroksidləri qələvinin artığında və ammoniyakda həll olmur
VI	$\text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	Ammonyakın suda məhlulu	Hidroksidləri qələvinin artığında həll olmur, ammoniyak məhlulunda isə həll olur

Vəsaitdə kationların turşu-qələvi təsnifatı verilir.

I analitik qrup kationları

I qrup kationlarına $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ ionları daxildir. Digər qrup kationlarından fərqli olaraq, natrium, kalium və ammonium duzları suda yaxşı həll olur.

K^+, Na^+ və NH_4^+ kationları rəngsizdir. NaOH və KOH qüvvətli, NH_4OH isə zəif əsasdır. NH_4OH otaq temperaturunda ammoniyak və

suya parçalanır. Zəif turşuların Na və K duzları, ammoniumun isə bütün duzları hidrolizə uğrayır.

I qrup kationlarının qrup reaktiv, yəni, bu qrupun bütün kationlarını eyni vaxtda çökdürən reaktiv, yoxdur.

Ammonium duzları qızdırıldıqda asanlıqla parçalanır. Bu xüsusiyyətdən istifadə edərək ammonium duzlarını I qrupun digər kationlarının duzlarından kənar edirlər.

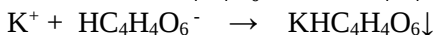
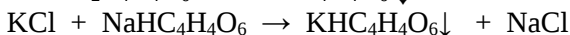
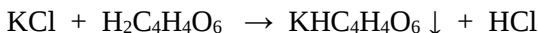
K⁺ kationunun təyini reaksiyaları

1. *Alovun rənglənməsi.* Kaliumun uçucu duzları rəngsiz qaz alovunu bənövşəyi rəngə boyayır.

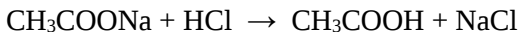
İŞİN GEDİŞİ: Kalium duzunu (KCl) xlorid turşusu ilə isladır və nazik nixrom və ya platin naqıl üzərinə çəkib, əvvəlcə alovun əsas hissəsi, sonra isə yüksək temperaturlu hissəsinə tuturlar. K⁺ ionları alovu bənövşəyi rəngə boyayır.

Natrium duzlarının cüzi miqdarı belə kalium ionunun təyininə mane olur. Belə ki, natrium ionunun sarı alovunu, kalium ionlarının verdiyi bənövşəyi rəng pərdələyir.

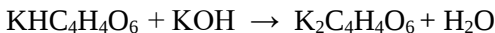
2. *H₂C₄H₄O₆ – çaxır turşusu və ya NaHC₄H₄O₆ – natrium-tartrat* məhlulda kifayət qədər olduqda, kalium-hidrotartrat, ağ kristallik çöküntü şəklində ayrılır:



Çöküntü mineral turşularda həll olur. Ona görə də reaktiv kimi çaxır turşusu istifadə edildikdə, reaksiya natrium-asetatın CH₃COONa iştirakı ilə aparılır.



Qələvilərin duru məhlullarında suda həllolan normal duzlar əmələ gəlir:



Deməli, reaksiyanı neytral və ya zəif turş mühitdə aparmaq lazımdır. Temperaturun artması ilə $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ –ın həllolması artır. Buna görə də, reaksiya soyuq mühitdə aparılmalıdır.

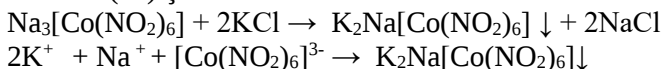
Bu çöküntü ifrat doymuş məhlul əmələ gətirir. Kristalların əmələ gəlməsini sürətləndirmək üçün mexaniki təsir (sürtmək, çalxalamaq) tələb olunur. Reaksiyanın həssaslığı azdır.

NH_4^+ ionu bu təyin reaksiyasına mane olur, belə ki, reaktiv bu ionla ağ kristallik çöküntü əmələ gətirir.

İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 2 damcı kalium-xlorid məhlulu və 3 damcı reaktiv tökülür. Soyuc su axını vasitəsilə sinəq şüşəsi soyudulur, eyni vaxtda çöküntünün çökmə sürətini artırmaq məqsədilə şüşə çubuq sinəq şüşəsinin divarlarına sürtülür.

Əgər reaksiya çaxır turşusu ilə aparılırsa, məhlula 1 damcı CH_3COONa əlavə edilir.

3. *Natrium -heksanitrokobaltat(III)* – $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ neytral və ya zəif turş mühitdə sarı rəngli kristallik kalium – natrium-heksanitrokobaltatı (III) çökdürür:

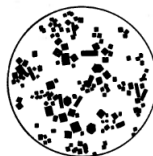
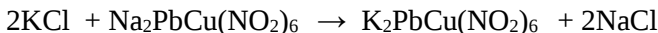


Ammonium duzları ilə də müvafiq çöküntü alınır, bu səbəbdən reaksiyanı bu duzları kənar etməklə aparmaq lazımdır.

Bu K^+ ionu üçün ən xarakterik reaksiya olmaqla çox həssasdır.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı kalium duzu məhluluna 2 damcı reaktiv əlavə olunur.

4. *Mikrokristalloskopik reaksiya*– $\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ natrium, qurğuşun və misin (II) üçlü nitritləri kalium duzları ilə reaksiyaya girərək, qəhvəyi rəngli (və ya qara), kubşəkilli xarakterik kristallar əmələ gətirir:



NH_4^+ ionu bu reaktivlə müvafiq kristallar əmələ gətirdiyindən təyine mane olur.

İŞİN GEDİŞİ: Saat şüşəsi üzərinə 1 damcı kalium duzu məhlulu tökülür və onu ehtiyatla quruyana qədər buxarlandırırlar. Soyumuş

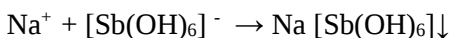
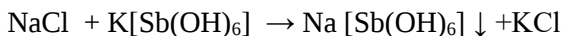
çöküntünü reaktivin ($\text{Na}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$) bir damcısı ilə işləyir və əmələ gələn kristalları mikroskop altında müşahidə edirlər.

Na⁺ kationunun təyini reaksiyaları

1. *Alovun rənglənməsi.* Na^+ duzları rəngsiz qaz alovunu sarı rəngə boyayır. Reaksiya çox həssasdır.

İşin gedişi K^+ ionları üçün olduğu kimidir.

2. *Kalium-heksahidroksostibiat (V) - $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ natrium duzları* ilə neytral və ya zəif əsası mühitdə ağ kristallik çöküntü əmələ gətirir:



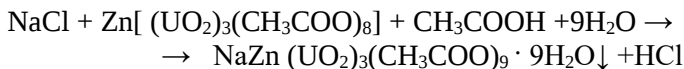
Reaksiyanı turş mühitdə aparmaq olmaz. Belə ki, reaktiv hidroliz edərək, amorf çöküntü – metastibiat turşusuna çevrilir. Təyinat qüvvətli qələvi mühitində də mümkün deyil. Çünki, bu halda çöküntü həll olur. Natrium – heksahidroksostibiata (V) suda az da olsa həll olmasını nəzərə alaraq, Na^+ ionunun təyini qatı məhlullarda (0.5N-dan az olmayaraq) aparmaq lazımdır. $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ –in həll olması temperaturun artması ilə artır. Bu səbəbdən reaksiyanı soyuqda aparırlar. Na^+ məhluluna reaktiv əlavə etdikdən sonra sınaq şüşəsinin divarlarını şüşə çubuqla sürtmək lazımdır.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Na duzu məhluluna 3 damcı reaktiv əlavə edilir. Su vasitəsilə soyudulur, şüşə çubuqla sürtülərək, kristalların əmələ gəlməsi sürətləndirilir.

3. *Mikrokristalloskopik reaksiya.* Uranil asetat $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Na duzu məhlulunda sarı kristallik çöküntü verir:



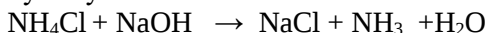
Reaktiv kimi sink-uranilasetatdan $\text{Zn}[(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8]$ da istifadə etmək olar.



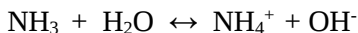
İŞİN GEDİŞİ: Saat şüşəsinə 1 damcı Na duzu məhlulu tökülür, üzərinə 1 damcı asetat turşusu əlavə edilir və quruyana qədər buxarlandırılır. Quru qalığa 2 damcı reaktiv əlavə edildikdə sarı rəngli tetraedrik kristallar əmələ gəlir ki, bunları da mikroskop altında müşahidə etmək olur.

NH₄⁺ kationunun təyini reaksiyaları

1. Ammonium duzu məhluluna qələvi (*NaOH* və ya *KOH*) əlavə etdikdə ammonyak ayrılır:



Ayrılan ammonyakı qırmızı və ya bənövşəyi lakmus kağızı (nəm) vasitəsilə təyin etmək olar:

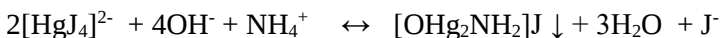
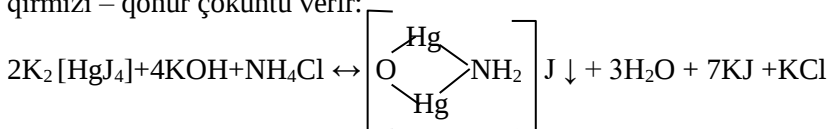


Əmələ gələn OH⁻ ionu lakmusu göy rəngə boyayır. NH₄⁺ duzlarının qatılığı kifayət qədər olduqda ayrılan ammonyakı iyinə əsasən də təyin etmək olar.

İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 2 damcı NH₄⁺ duzu məhlulu töküüb, sınaq şüşəsinin divarlarına toxunmamaq şərti ilə üzərinə 3-4 damcı 2N NaOH məhlulu əlavə edilir, sınaq şüşəsinə islanmış lakmus kağızı tutaraq, onu su hamamında qızdırırlar. Lakmus kağızında göy ləkələr əmələ gəlir.

2. *Nessler reaktivi* (K₂[HgJ₄] və KOH qarışığı). NH₄⁺ duzları ilə

qırmızı – qonur çöküntü verir:



K^+ və Na^+ ionları təyinatə mane olmur. Reaksiya çox həssasdır və NH_4^+ ionu üçün səciyyəvidir. Əmələ gələn çöküntünün rənginin intensivliyi NH_4^+ ionlarının qatılığından asılıdır.

İŞİN GEDİŞİ: 1 damcı ammonium duzu məhluluna 3 damcı Nessler reaktivi əlavə edilir.

I analitik qrup kationları qarışığının analizi

1. *NH_4^+ ionunun təyini.* Əvvəlcə, məhlulda NH_4^+ ionunun varlığını yoxlamaq lazımdır. Çünki, NH_4^+ ionu Na^+ və K^+ ionlarının təyininə mane olur.

Analiz olunan məhluldan 1-2 damcı sınaq şüşəsinə tökülür və üzərinə 3-4 damcı Nessler reaktivi əlavə olunur. Qırmızı – qonur çöküntünün əmələ gəlməsi məhlulda NH_4^+ ionlarının varlığını göstərir.

Nessler reaktivi olmadıqda NH_4^+ ionlarının varlığını qələvi məhlulu ilə yoxlamaq olar. Yaş lakmus kağızının göyərməsi bu ionun varlığını göstərir.

Analizin sonrakı gedışı məhlulda NH_4^+ ionlarının olub-olmamasından asılıdır.

Ammonium duzlarının olmadığı halda, məhlulda Na^+ və K^+ ionlarının təyinatı aparılır.

2. *Na^+ ionunun təyini.* Sınaq şüşəsinə 3-4 damcı tədqiq olunan məhluldan töküüb, mühit lakmus vasitəsilə təyin edilir. Bunun üçün tədqiq olunan məhlulun 1 damcısı şüşə çubuq vasitəsilə lakmus kağızı üzərinə tökülür. Əgər mühit turşursa ($pH < 7$), məhlula zəif əsasi mühit əmələ gələndə qədər damcı-damcı KOH məhlulu əlavə edilir. Hər tökülən damcıdan sonra, mühiti lakmusla yoxlamaq lazımdır. Lazım olan zəif əsasi mühit alındıqda, məhlula 5 damcı kalium heksahidroksostibiət (V) $K[Sb(OH)_6]$ əlavə edilir. Reaksiya soyuq su altında, sınaq şüşəsinin divarlarını şüşə çubuqla sürtməklə aparılır. Ağ kristallik çöküntünün əmələ gəlməsi, xüsusilə də, sınaq şüşəsinin divarlarında əmələ gələn çöküntü məhlulda Na^+ ionlarının olmasını göstərir.

3. *K^+ ionunun təyini.* Sınaq şüşəsinə 3 damcı tədqiq olunan məhluldan töküüb, üzərinə 2- 3 damcı natrium – heksanitrokobaltat (III)

əlavə edilir. Çökən sarı rəngli çöküntü kalium ionlarının varlığını göstərir.

Ammonium duzlarının iştirakında təyinatı aparmazdan əvvəl ammonium ionlarını kənar etmək lazımdır, belə ki, onlar Na^+ və K^+ ionlarının təyininə mane olur. Bunun üçün tədqiq olunan məhluldan 1 ml kiçik çini fincana töküüb, ehtiyatla buxarlandıraraq qurudulur, zəif alovda qızdırılır, daha sonra ammonium duzları parçalanana qədər közərdilir. Bu əməliyyatı sorucu şkafda aparmaq lazımdır. Ağ buxarların ayrılması kəsilənə qədər kasadakı qalıq 10-15 dəqiqə də qızdırılır, soyudulur, bir qədər distillə suyu əlavə edilir, kasanın divarları da distillə suyu ilə yuyulur. Məhluldan 2 damcı sınaq şüşəsinə töküüb, üzərinə 3-4 damcı Nessler reaktivi əlavə edilir. Qırmızı-qonur rəngli çöküntü əmələ gəlmirsə, deməli, ammonium duzları tam kənar edilmişdir. Əgər duzlar tam kənar edilməyibsə, onda məhlul yenidən qurudulur və közərdilir. Proses Nessler reaktivi ilə yoxladıqda çöküntü əmələ gəlməyəne qədər təkrar olunur.

Ammonium duzları tam kənar edildikdən sonra, məhlulda Na^+ və K^+ ionlarının təyinatı yuxarıdakı kimi aparılır.

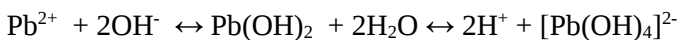
Na^+ ionlarının təyini zamanı mühiti təyin etməyə ehtiyac yoxdur, belə ki, közərtmədən sonra turşu qalmır.

II analitik qrup kationları

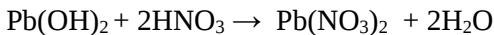
II analitik qrup kationlarına Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ ionları daxildir. Bu kationların duzlarının hamısı, demək olar ki, suda pis həll olur. Onların yalnız nitratları və bəzi asetatları (gümüş-asetat və qurğuşun 2-asetat) yaxşı həll olur. Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ kationları rəngsizdir.

Ag^+ və $\text{Hg}^+(\text{I})$ hidrokisidləri davamsız birləşmələrdir, alınan kimi uyğun oksid və suya parçalanır. Qurğuşun 2-hidroksid $\text{Pb}(\text{OH})_2$ çətin həll olan zəif elektrolitdir və amfoter xassəlidir.

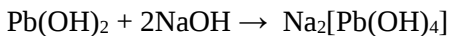
Dissosiasiya etdikdə H^+ və OH^- ionları əmələ gətirən hidrokisidlər amfoter hidrokisidlər adlanır:



$\text{Pb}(\text{OH})_2$ -ə turşu əlavə etdikdə H^+ ionlarının qatılığı artır. Le-Satelve prinsipinə görə bu zaman $\text{Pb}(\text{OH})_2$ -in turşu kimi dissosiasiyası azalır, əsas kimi isə qüvvətlənir. Nəticədə, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ həll olaraq kationu Pb^{2+} olan duz əmələ gətirir:



$\text{Pb}(\text{OH})_2$ -ə əsas əlavə etdikdə məhlulda OH^- ionlarının qatılığı artır. Sistemin tarazlığı pozulur. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ - in dissosiasiyası turşu tipli olur. Əsasla qarşılıqlı təsir nəticəsində hidrosoduzlar əmələ gəlir:



II qrup kationlarının duzları hidrolizə uğrayır və məhlulda mühit turşu olur.

Pb^{2+} , Ag^+ və Hg^{2+} ionları kompleksəmələgətirmə qabiliyyətinə malikdir. Ag^+ ionları NH_3 , CN^- , SO_3^{2-} , və s. ilə kompleks ion əmələ gətirir. Bu xüsusiyyətinə görə Ag^+ duzlarını (AgCl , AgBr və s) həll olan kompleks duzlar şəklində məhlula keçirmək olur. Bundan analitik kimyada geniş istifadə edilir.

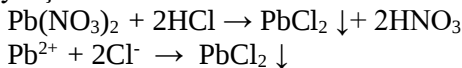
II analitik qrup kationları üçün qrup reaktivı duru xlorid turşusu və ya onun duzlarıdır. Qrup reaktivı ilə təsir etdikdə ağ çöküntü - PbCl_2 , AgCl , HgCl_2 – məhluldan ayrılır.

Pb^{2+} ionları xlorid turşusu ilə tam çökmür. Bir neçə qrup ionlarının birlikdə analizində Pb^{2+} III qrupa düşür və H_2SO_4 ilə çökdürülür.

Pb^{2+} və Hg^{2+} ionlarının bütün həll olan birləşmələri zəhərliidir.

Pb^{2+} kationunun təyini reaksiyaları

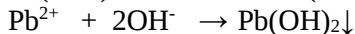
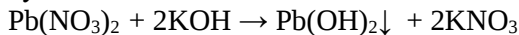
1. *Xlorid turşusu və digər həllolan xloridlər* orta qatılıqlı məhlullardan Pb^{2+} - ionunu PbCl_2 – ağ çöküntü şəklində ayırır. Bu çöküntü isti suda yaxşı həll olur:



İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə qurğuşun (II) –nitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ məhlulundan 2 damcı töküb, üzərinə 2 damcı HCl əlavə edilir. Çöküntü

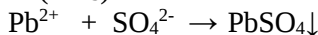
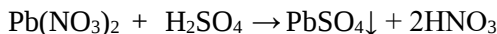
əmələ gələn məhlulda 0,5 ml distillə suyu əlavə edilib, su hamamında qızdırılır. Çöküntünün həll olması müşahidə edilir, məhlul soyuduqda isə yenidən çöküntü əmələ gəlir.

2. *Qələvilər* Pb^{2+} duzlarını məhlullarından ağ rəngli $Pb(OH)_2$ çöküntü şəklində ayırır.



İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Pb duzu üzərinə əvvəlcə 1 damcı, sonra isə artıqlaması ilə qələvi tökülür, çöküntünün əmələ gəlməsi və tədricən həll olması müşahidə edilir.

3. *Sulfat turşusu* və həll olan sulfatlar qurğuşunu duzlarından $PbSO_4$ – ağ rəngli çöküntü ayırır:

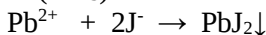
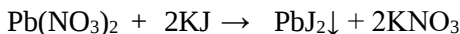


Çöküntü 10-15%-li qələvi məhlulunda qızdırıldıqda həll olur:



İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Pb duzu məhluluna 2 damcı H_2SO_4 turşusu əlavə edərək çöküntünün əmələ gəlməsi müşahidə edilir.

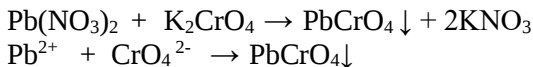
4. *Kalium-yodid* KJ –qurğuşun duzları ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda, sarı rəngli qurğuşun 2-yodid PbJ_2 çökür.



Bu reaksiyadan Pb^{2+} ionunun təyinatında tez-tez istifadə olunur.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı qurğuşun-2-nitrat məhluluna 2 damcı KJ məhlulu əlavə edilir. Çöküntü ayrılan məhlulda 0,5 ml H_2O və 3-4 damcı duru sirkə turşusu məhlulu tökülür, 2 dəqiqə su hamamında qızdırılır. Məhlulu soyuq su altında soyutduqda həll olmuş çöküntü yenidən qızılı pulcuqlar şəklində əmələ gəlir.

5. *Kalium-xromat* K_2CrO_4 və ya *natrium-xromat* Na_2CrO_4 Pb^{2+} duzlarını məhluldan $PbCrO_4$ – sarı rəngli çöküntü şəklində ayırır:

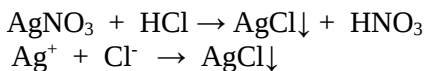


Çöküntü sirkə turşusunda həll olmur, lakin nitrat turşusunda və qələvilərdə həll olur. Reaksiya həssasdır və Pb^{2+} ionları üçün səciyyəvidir.

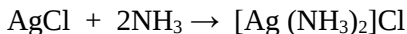
İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Pb^{2+} duzu məhluluna 2 damcı kalium-xromat məhlulu əlavə edib, çöküntünün əmələ gəlməsi müşahidə edilir.

Ag^+ kationunun təyini reaksiyaları

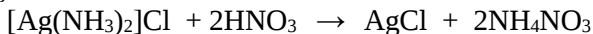
1. *Xlorid turşusu və həll olan xloridlər* neytral və turş məhlullardan Ag^+ ionlarını ağ rəngli kəsmikvarı çöküntü – AgCl şəklində ayırır:



Çöküntü ammoniyakın artığında asanlıqla həll olaraq, kompleks duz əmələ gətirir:

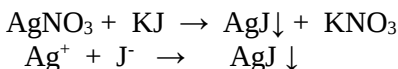


Bu duz məhluluna qatı nitrat turşusu ilə təsir etdikdə parçalanır, yenidən AgCl çökür:



İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 2 damcı AgNO_3 məhlulu töküb, üzərinə 2 damcı duru HCl əlavə edilir. Çöküntü əmələ gəlmiş məhlula 5 damcı qatı ammonium-hidroksid əlavə edilir, çöküntü həll olana qədər məhlul çalxalanır. Sonra 6 damcı HNO_3 əlavə edib, yenidən çöküntünün əmələ gəlməsi müşahidə edilir.

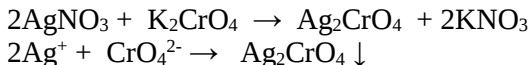
2. *Kalium-yodid* KJ – Ag^+ ionu ilə açıq-sarı rəngli AgJ çökütüsü verir:



AgJ AgCl-dən fərqli olaraq NH_4OH məhlulunda həll olmur.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı AgNO_3 məhlulu üzərinə 2 damcı KJ məhlulu əlavə edərək, AgJ çöküntüsünün əmələ gəlməsi müşahidə edilir.

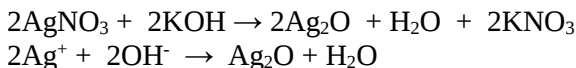
3. *Kalium-xromat* K_2CrO_4 gümüş ionlarını məhluldan qırmızı – kərpici rəngli çöküntü Ag_2CrO_4 ayırır:



Ag_2CrO_4 NH_4OH məhlulunda və HNO_3 -də həll olur.

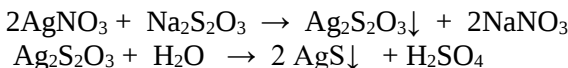
İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı AgNO_3 məhluluna 2 damcı K_2CrO_4 əlavə edilir, çöküntünün əmələ gəlməsi müşahidə edilir.

4. Qələvilər Ag^+ duzları məhlullarından qəhvəyi rəngli çöküntü – gümüş oksidi – Ag_2O ayırır:



İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı AgNO_3 məhluluna 2 damcı qələvi məhlulu əlavə olunur, çöküntünün əmələ gəlməsi müşahidə edilir.

5. *Natrium – tiosulfat* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - Ag^+ ionlarını ağ çöküntü şəklində çökdürür, lakin bu çöküntü əvvəl sarılır, sonra bozarır və nəhayət qaralır:

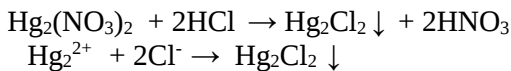


$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ çöküntüsü natrium-tiosulfatın artığında həll olaraq kompleks duz əmələ gətirdiyindən, çöküntü yalnız Ag^+ ionlarının artıq miqdarında əmələ gəlir.

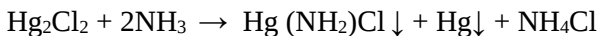
İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı AgNO_3 məhluluna 1 damcı $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ məhlulu əlavə etməklə əmələ gələn çöküntünün rənginin dəyişməsi müşahidə edilir.

Hg_2^{2+} (I) kationunun təyini reaksiyaları

1. *Xlorid turşusu və həll olan xloridlər* Hg_2^{2+} ionunu cıvə 1-xlorid Hg_2Cl_2 (kalomel) – ağ rəngli çöküntü şəklində ayırır:

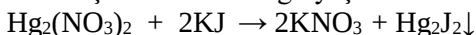


Ammonyaklı su çöküntünü qara rəngə boyayır. Belə ki, qara rəngli Hg çökür:



İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı cıvə 1 - nitrata $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 2 damcı duru HCl əlavə edilir. Çöküntü olan məhlula 3 damcı NH_3 məhlulu əlavə olunur, çöküntünün qaralması müşahidə edilir.

2. *Kalium-yodid* KJ – cıvə (I) duzları məhlulundan Hg_2J_2 – cıvə 1-yodidi çökdürür. Çöküntünün rəngi yaşıl olur:

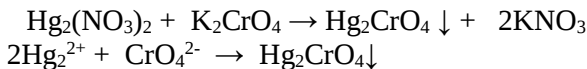


Çöküntü asanlıqla cıvə 2-yodid və cıvəyə parçalanır, çöküntünün rəngi qaralır:



İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ məhluluna 2 damcı KJ məhlulu əlavə olunur. Çöküntünün əmələ gəlməsi və rəngin dəyişməsi müşahidə edilir.

3. *Kalium-xromat* K_2CrO_4 ilə Hg_2^{2+} ionu qırmızı rəngli çöküntü əmələ gətirir:



Çöküntü qələvilərdə və duru sirkə turşusunda həll olmur.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ məhluluna 2 damcı K_2CrO_4 məhlulu əlavə olunur, çöküntünün əmələ gəlməsi müşahidə edilir.

II Analitik qrup kationları qarışığının analizi

1. *II qrup kationlarının çökdürülməsi*: 2 ml tədqiq olunan məhlul ilə çöküntünün əmələ gəlməsi dayanana qədər damcı-damcı HCl (1:3) əlavə edilir. Hər damcıdan sonra məhlul qarışdırılır. Tam çökmədən sonra çöküntü sentrifuqa vasitəsilə ayrılır. Ayrılan çöküntünün tərkibi AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂ ibarətdir.

2. *Çöküntünün tədqiqi*:

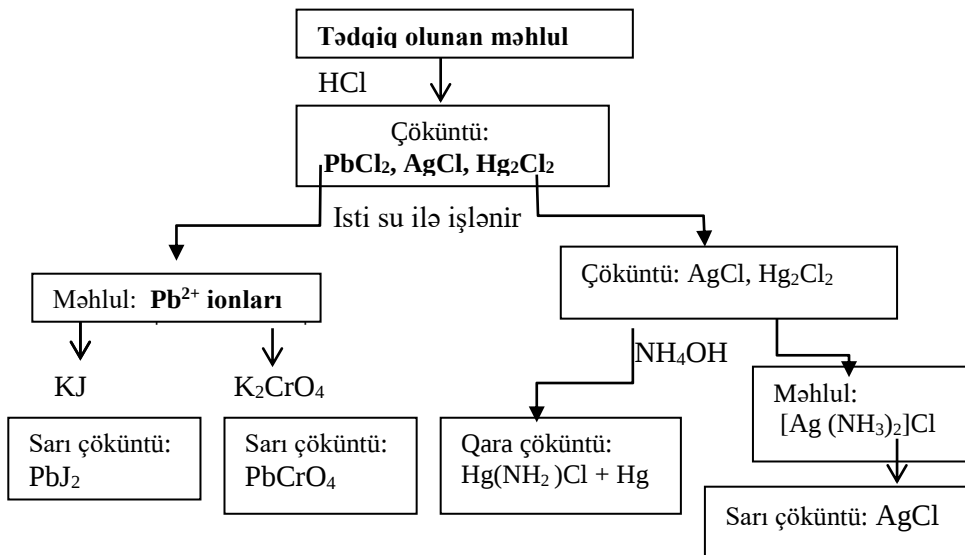
a) *Pb²⁺ ionunun təyini*: çöküntüyə 1 ml isti su əlavə edilir, şüşə çubuqla sürtülür və qaynayan su hamamında durulmağa qoyulur. Bu zaman PbCl₂ məhlul ilə keçir. İki sınaq şüşəsinin hər birinə bir neçə damcı analiz olunan məhluldan töküb, birinciyə 2 damcı KJ, ikinciyə 2 damcı K₂CrO₄ məhlulu əlavə edilir. Hər iki sınaq şüşəsində əmələ gələn çöküntü Pb²⁺ ionunun olmasını göstərir.

Əgər məhlulda Pb²⁺ varsa, onu çöküntüdən kənar etmək lazımdır. Bunun üçün çöküntüyə 1,5-2 ml isti su əlavə edilir, qarışdırılır və qaynayan su hamamında 2 dəqiqə qızdırılır. İsti məhlul ayrılır. Bu əməliyyatı, məhlulda K₂CrO₄ vasitəsilə Pb²⁺ ionlarının olmaması təsdiq olunana qədər təkrar etmək lazımdır.

b) *Hg₂²⁺ (I) ionunun təyini*. Çöküntüyə (isti su ilə işləndikdən sonra) 1 ml qatı ammoniyak məhlulu əlavə edilir, qarışdırılır. Bu zaman AgCl kompleks duz - [Ag (NH₃)₂]Cl şəklində məhlul ilə keçir. Çöküntünün ammoniyakla işləndikdə qaralması cıvə(I) ionlarının varlığını göstərir. Çöküntü sentrifuqa vasitəsilə ayrılır və şəffaf məhlul digər sınaq şüşəsinə keçirilir.

v) *Ag⁺ ionunun təyini*. Hg₂²⁺ ionları ayrıldıqdan sonra qalan məhluldan 3 damcı sınaq şüşəsinə töküb, üzərinə 4-5 damı qatı HNO₃ əlavə edilərək qarışdırılır. Ağ kəsmiyə oxşar çöküntünün –AgCl –in çökməsi məhlulda Ag⁺ ionlarının olduğunu göstərir.

II Analitik qrup kationları qarışığının analiz sxemi



III analitik qrup kationları

III analitik qrupa ikivalentli metal ionları: Ba^{2+} , Sr^{2+} və Ca^{2+} daxildir. Bu kationlar rəngsizdir. Onların halogenli birləşmələri, nitratları və asetatları suda yaxşı həll olur. Hidroksidləri qüvvətli elektrolitlərdir və onların həll olması $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ sırasında azalır.

BaSO_4 , CrSO_4 və CaSO_4 suda pis həll olur, bu səbəbdən də qrup reaktivsi sulfat (H_2SO_4) turşusudur. Ən pis həll olan BaSO_4 , daha yaxşı həll olan CaSO_4 -dır. Sulfat turşusu bu ionlar olan məhlula əlavə edildikdə BaSO_4 dərhal çökür (hətta duru məhlullarda), bir qədər sonra SrSO_4 , CaSO_4 isə yalnız kalsium duzlarının qatı məhlullarında çökür. CaSO_4 -ün çökməsi tam olmur.

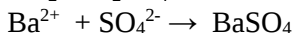
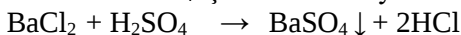
Ba²⁺ kationunun təyini reaksiyaları

1. *Alovun rənglənməsi.*

Bariumun uçucu duzları qaz lampasının alovunu sarı-yaşıl rəngə boyayır.

İŞİN GEDİŞİ: BaCl₂ xlorid turşusu ilə isladılır və nazik platin məftil vasitəsilə alova tutulur.

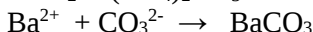
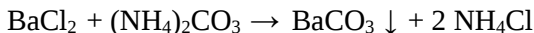
2. *Duru sulfat turşusu və həll olan sulfatlar*, ən duru məhlullardan belə barium – sulfat - BaSO₄ çöküntüsünü ayırır:



Çöküntü turşularda və qələvilərdə həll olmur.

İŞİN GEDİŞİ: 1 damcı barium duzu məhluluna 1 damcı duru sulfat turşusu əlavə edilir.

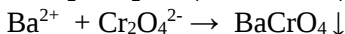
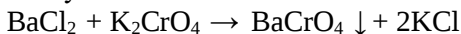
3. Ammonium – karbonat (NH₄)₂CO₃ və ya digər həll olan karbonatlar barium duzları ilə ağ rəngli çöküntü – BaCO₃ verir:



Çöküntü duru mineral turşularda və sirkə turşusunda həll olur (H₂SO₄ –dən başqa, çünki bu halda həll olmayan BaSO₄ əmələ gəlir). Çökməni zəif əsasi mühitində - ammoniyak məhlulunda aparmaq lazımdır.

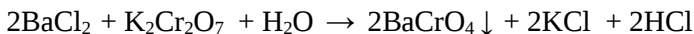
İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 2 damcı BaCl₂ və ya Ba(NO₃)₂ məhlulu töküb, 1 damcı duru ammoniyak və 2 damcı (NH₄)₂CO₃ məhlulları əlavə edilir.

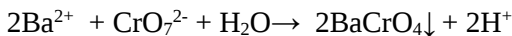
4. *Kalium-xromat* K₂CrO₄ və ya *natrium-xromat* Na₂CrO₄ neytral və ya sirkə turşusu mühitində barium ionunu sarı çöküntü – barium xromat şəklində ayırır:



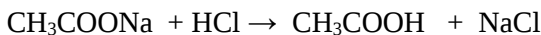
İŞİN GEDİŞİ: 1 damcı barium duzu məhluluna 1 damcı K₂CrO₄ məhlulu əlavə edilir.

5. *Kalium-dixromat (bixromat)* K₂Cr₂O₇ həmçinin barium məhlullarından sarı çöküntü BaCrO₄ ayırır:





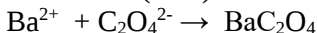
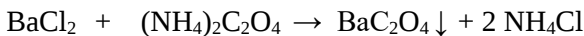
BaCrO_4 çöküntüsü qüvvətli turşularda həll olur, ona görə də reaksiya axıra qədər getmir (HCl əmələ gəlir). Əgər məhlula natrium–asetat əlavə edilsə, xlorid turşusu zəif sirkə turşusu ilə əvəz olunar:



Bu halda reaksiya sona qədər gedir.

İŞİN GEDİŞİ: 1-2 damcı barium duzu məhluluna 2 damcı natrium–asetat və 2 damcı kalium–dixromat məhlulu əlavə edilir.

6. *Ammonium-oksalat* $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ barium duzları ilə HCl və HNO_3 –də həll olan ağ çöküntü verir. Bu çöküntü sirkə turşusunda qaynatdıqda həll olur:



İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı barium duzu məhluluna 2 damcı ammonium-oksalat məhlulu əlavə edilir.

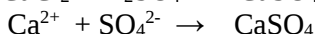
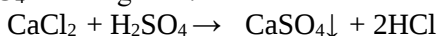
Ca^{2+} kationunun təyini reaksiyaları

1. *Alovun rənglənməsi.*

Kalsiumun uçucu duzları rəngsiz qaz alovunu kərpici-qırmızı rəngə boyayır.

İŞİN GEDİŞİ: Təyinat barium kationu üçün olduğu kimidir.

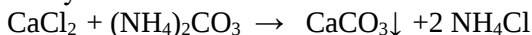
2. *Duru sulfat turşusu* H_2SO_4 kalsium ionları ilə ağ rəngli çöküntü CaSO_4 əmələ gətirir:

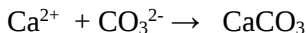


CaSO_4 -ün həllolma qabiliyyəti nisbətən böyük olduğundan (2q/l) çökmə yalnız qatı məhlullarda mümkün olur. Məhlula etil spirti əlavə etdikdə tam çökmə baş verir.

İŞİN GEDİŞİ: 3 damcı kalsium duzu məhluluna 3-4 damcı duru sulfat turşusu əlavə edilir. Bulanıq əmələ gələn məhlula 8-10 damcı etil spirti əlavə olunur və çöküntünün əmələ gəlməsi müşahidə edilir.

3. *Ammonium – karbonat* $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ kalsium duzlarını ağ çöküntü şəklində ayırır:

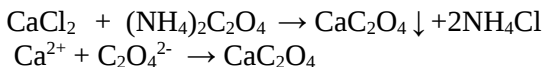




Ca^{2+} -un tam çökməsi üçün çökdürücünü artıqlaması ilə götürmək lazımdır. Çöküntü duru mineral turşularda və sirkə turşusunda həll olur. Çökdürməni ammoniyak mühitində aparmaq lazımdır.

İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 2 damcı kalsiumun duzu məhlulu töküüb, üzərinə 1 damcı duru ammoniyak və 2 damcı ammonium-karbonat məhlulları əlavə edilir.

4. *Ammonium-oksalat* $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ soyuqda, neytral mühitdə kalsium duzlarını ağ çöküntü - CaC_2O_4 – kalsium-oksalat şəklində ayırır:

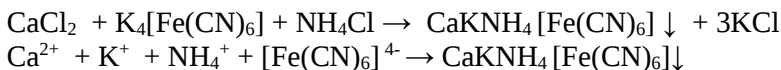


Çöküntü sirkə turşusunda həll olmur, mineral turşularda isə asanlıqla həll olur.

Bu reaksiyanı barium duzlarının iştirakı ilə aparmaq olmaz, belə ki, barium da barium-oksalat BaC_2O_4 – çöküntüsü verir.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı kalsium-xlorid məhluluna 2 damcı ammonium-oksalat məhlulu əlavə edilir.

5. *Kalium – heksasianoferrat (II)* (sarı qan duzu) kalsium duzları ilə zəif-qələvi mühitdə ağ çöküntü əmələ gətirir:



Çöküntü sirkə turşusunda həll olmur. Məhlulda Ba^{2+} ionu iştirak edirsə, Ca^{2+} təyin etmək üçün bu reaksiyadan istifadə etmək məqsədəuyğun deyil. Çünki, Ba^{2+} -də $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ilə çöküntü verir.

İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 2 damcı kalsium-xlorid məhlulu tökülür, üzərinə 1 damcı NH_4Cl və 2 damcı ammoniyak məhlulu (əsasi mühit yaranana qədər) əlavə edilir, 1-2 dəqiqə su hamamında qızdırılır. İsti məhlula 5-6 damcı 0,5 ml sarı qan duzu məhlulu əlavə olunur. Yenidən 2-3 dəqiqə su hamamında qızdırılır.

Reaksiya, ammonium – oksalatla təyinat reaksiyasına nisbətən az həssasdır.

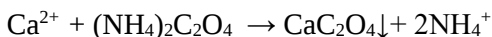
6. *Mikrokristalloskopik* reaksiya. Duru sulfat turşusu kalsium duzları ilə iynəvarı ağ rəngli $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalları əmələ gətirir.

İŞİN GEDİŞİ: Saat şüşəsində 1 damcı kalsium duzu məhlulu ilə 1 damcı duru sulfat turşusu məhlulu yanaşı yerləşdirilir. Hər iki damcı şüşə çubuqla birləşdirilib bir az qurudulur (tam qurutmamalı). Bunun üçün saat şüşəsi alovun üzərində damcının sərhəddi əmələ gələnə qədər saxlanılır. Əmələ gələn kristallar mikroskop vasitəsilə müşahidə edilir.

III qrup kationları qarışığının analizi

a) *Ba²⁺ ionlarının təyini.* Əvvəlcə bu ionların varlığı yoxlanılır, çünki onlar Ca^{2+} -u təyin etməyə mane olur. Bunun üçün tədqiq olunan məhlulun 5 damcısı sınaq şüşəsinə tökülür və qaynayan su hamamında qızdırılır. 2 damcı K_2CrO_4 məhlulu əlavə edilir. Sarı rəngli çöküntünün alınması məhlulda Ba^{2+} ionlarının olmasını göstərir. Çöküntü əmələ gələrsə, xromat məhlulunu damcı-damcı o vaxtda qədər əlavə edirlər ki, çöküntü üzərindəki məhlul sarı rəngə boyansın. 2-3 dəqiqə su hamamında qızdırılır və çöküntü sentrifuqa vasitəsilə ayrılır. Şəffaf məhlul ayırıb, Ca^{2+} ionlarını təyin edirlər.

b) *Ca²⁺ ionlarının təyini.* Ayrılmış şəffaf sentrifugatdan 3 damcı götürüb, üzərinə 2-3 damcı ammonium-oksalat – $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ məhlulu əlavə edilir. Əgər məhlulda Ca^{2+} ionları varsa, onda ağ rəngli CaC_2O_4 çökür.



Bir neçə qrup kationlar qarışığının sistemli analizində

III qrup kationlarının təyini

Qarışıq qrup kationlarının analizi zamanı III qrup kationları, II qrup kationları çökdürüldükdən sonra, H_2SO_4 ilə çökdürülərək ayrılır. Bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki, III qrup kationlarının sulfatları ilə yanaşı qurğuşun 2– sulfat da çökür, Ca^{2+} isə tam çökmür. CaSO_4 -ın həll olmasını azaltmaq üçün, əvvəlcədən məhlula eyni həcmdə etil spirti əlavə olunmalıdır.

1.III qrup kationlarının çökdürülməsi:

II qrup kationlarını ayırdıqdan sonra, qalan məhluldan 1 ml sınaq şüşəsinə tökülür, 1 ml 96%-li etil spirti əlavə olunur və çöküntünün

əmələ gəlməsi dayanana qədər damcı-damcı qarışdıraraq 2N H_2SO_4 məhlulu tökülür. Tam çökmədən sonra çöküntü məhlulla birlikdə 5-6 dəqiqə su hamamında qızdırılır və sentrifuqa vasitəsilə ayrılır. Şəffaf sentrifugat digər sınaq şüşəsinə keçirilir. Bu məhlulda I, IV, V və VI analitik qrup kationları mövcud ola bilər. Çöküntü 2 dəfə distillə suyu ilə yuyulur. Bu zaman suya bir neçə damcı duru H_2SO_4 məhlulu qatılır.

2. *Qurğuşun ionlarının ayrılması.* Çöküntüyə 10%-li NaOH məhlulu əlavə olunur, qarışdıraraq su hamamında 10-15 dəqiqə qızdırılır. Bu zaman PbSO_4 məhlulla keçir. Çöküntü məhluldan ayrılır. Tərkibində $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ olan sentrifuqata turş mühit alınana qədər CH_3COOH məhlulu əlavə edilir (lakmus ilə yoxlanmalı).

Pb^{2+} ionlarının varlığının yoxlanması.

2-3 damcı sentrifuqata 2-3 damcı kalium-xromat əlavə edilir. Sarı rəngli çöküntü Pb^{2+} -un varlığını göstərir. Əgər məhlulda bu ionlar varsa, çöküntünün NaOH ilə işlənməsi təkrar edilir. Məhlulda Pb^{2+} ionlarının varlığını təsdiq edən K_2CrO_4 ilə reaksiya müsbət nəticə verməyə qədər bu əməliyyat təkrar olunur.

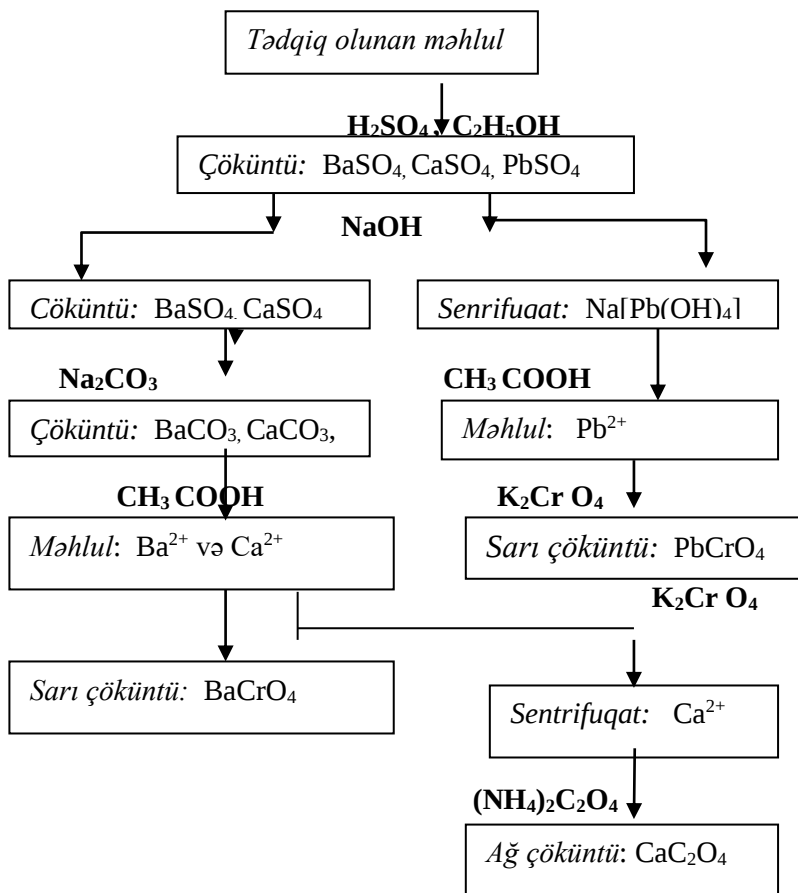
3.III qrup kationları sulfatlarının karbonatlara keçməsi.

Qələvi ilə işlənmiş çöküntüdə yalnız barium və kalsium sulfatları ola bilər. Bu çöküntüyə doymuş Na_2CO_3 məhlulu əlavə edilir, qarışdırılaraq qızdırılır. Sentrifuqada məhlul çöküntüdən ayrılır və atılır. Çöküntü yenidən Na_2CO_3 ilə işlənir. Sulfatlar tamamilə karbonatlara keçənə qədər əməliyyat təkrar olunur.

Bir neçə dəfə Na_2CO_3 -la işlənmiş çöküntüyə 8-10 damcı 2N CH_3COOH əlavə olunur və qarışdıraraq qızdırılır. Çöküntü tam həll olmalıdır. Əgər tam həll olmur, onu ayırır (ayrılan məhlulu saxlamaq şərtlə) və yenidən 2-3 dəfə Na_2CO_3 -la işləyirlər. Çöküntü 2N CH_3COOH məhlulunda həll edilir, birinci məhlula (CH_3COOH) əlavə edilir. Məhlulda Ba^{2+} və Ca^{2+} ionları mövcud olacaqdır.

3. *Ba^{2+} və Ca^{2+} ionları olan məhlulun tədqiqi:* a) bölməsində göstərilən metodla tədqiq olunur.

III Qrup kationları qarışığının analizi



IV analitik qrup kationları

IV analitik qrupa Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As (III) və As (V) daxildir. Arsen (III) birləşmələri, əsasən arsenitlər (AsO_2^-), arsen (V) – arsenatlar (AsO_4^{3-}) şəklində olur.

Alüminium, sink və xrom(III)-un sulfatları, nitrat, xlorid, bromid və yodidləri suda yaxşı həll olur. Al^{3+} və Zn^{2+} ionları rəngsizdir, Cr(III) birləşmələri isə yaşıl və ya bənövşəyi rəngli olur.

IV qrup kationlarının hidrokksidləri çətin həll olan zəif elektrolitlərdir. Bundan başqa, onlar amfoter xassəlidir. Bu xassədən sistematik analizində gedişində istifadə olunur.

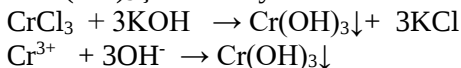
Qrup reaktivı artıq miqdarda götürülmüş NaOH-dır. $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ və $\text{Zn}(\text{OH})_2$ natrium-hidroksidin artıq miqdarında həll olaraq, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ şəklində məhlula keçir.

IV qrup kationlarının hidrokksidləri zəif əsaslar olduğundan, onların duzları məhlullarda hidrolizə uğrayır. Çox zəif turşudan əmələ gəlmiş duzları - sulfidlər, karbonatlar, sianidlər isə dönməyən hidrolizə uğrayır və sulu məhlulda mövcud ola bilmir. Al^{3+} , Cr^{3+} və Zn^{2+} ionları kompleksəmələgətirmə qabiliyyətinə malikdir.

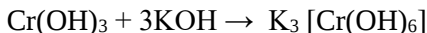
Xrom və arsen birləşmələri üçün oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları xarakterikdir, analiz zamanı bundan istifadə edilir. Cr^{3+} kationunun seçiyyəvi reaksiyalarından biri onun sarı rəngli CrO_4^{2-} ionuna qədər oksidləşməsi reaksiyasıdır.

Cr^{3+} kationunun təyini reaksiyaları

1. *Qələvilər* xrom (III) duzlarını məhluldan bozuntul-yaşıl rəngli amorf çöküntü $\text{Cr}(\text{OH})_3$ şəklində ayırır:

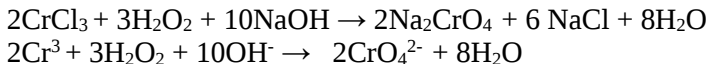


$\text{Cr}(\text{OH})_3$ amfoter olduğundan qələvilərdə həll olur:



İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı xrom (III) duzu məhluluna 1 damcı qələvi məhlulu əlavə olunur, çöküntünün əmələ gəlməsi müşahidə edilir. Sonra bir neçə damcı qələvi məhlulu əlavə etdikdə çöküntü həll olur.

2. *Hydrogen-peroksid* H_2O_2 qələvinin iştirakı ilə Cr^{3+} ionunu xromat $-CrO_4^{2-}$ ionuna qədər oksidləşdirir:

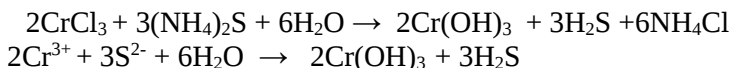


Alınan xromat məhluluna duru sulat turşusu əlavə edilsə, onda H_2O_2 xromatı göy rəngli H_2CrO_6 turşusuna qədər oksidləşdirir.

İŞİN GEDİŞİ: a) *xromat ionunun alınması*. Sınaq şüşəsinə 2 damcı xromat məhlulu töküüb, üzərinə bir neçə damcı qələvi məhlulu əlavə edilir (əmələ gələn $Cr(OH)_3$ həll olmalıdır), qarışıq 3 damcı H_2O_2 töküüb, su hamamında qızdırılır. Rəngin yaşıldan sarıya keçməsi müşahidə edilir.

b) H_2CrO_6 -*nin alınması*: Sınaq şüşəsinə 3 damcı duru H_2SO_4 məhlulu, 2 damcı H_2O_2 və 1ml efir tökülür, qarışıq çalxalanır. Sonra əmələ gələn xromat məhlulundan (sarı) 2-3 damcı əlavə edib, yenə çalxalanır. Efir layının rəngi müşahidə edilir.

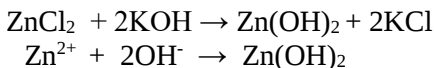
3. *Ammonium-sulfid* $(NH_4)_2S$ xrom (III) duzu məhlulundan bozuntul-yaşıl rəngli $Cr(OH)_3$ çöküntüsü verir:



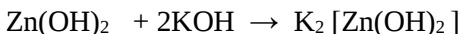
İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı xrom (III) duzunun məhluluna 2 damcı $(NH_4)_2S$ məhlulu əlavə edilir, çöküntünün ayrılması müşahidə olunur.

Zn²⁺ kationunun təyini reaksiyaları

1. *Qələvilər* sink duzlarını məhluldan ağ çöküntü - $Zn(OH)_2$ şəklində ayırır:

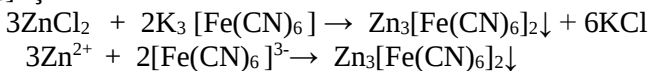


Zn(OH)_2 amfoter xassəlidir. Duru turşularda və qələvilərdə həll olur:



İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Zn^{2+} duzu məhluluna əvvəlcə 1 damcı, sonra artıqlaması ilə qələvi məhlulu əlavə edilir. Çöküntünün alınması, sonra həll olması müşahidə olunur.

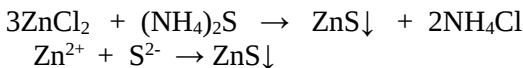
2. *Qırmızı qan duzu* (kalium-heksasiano-ferrat (III) – $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$) - Zn^{2+} duzları ilə qəhvəyi-sarı rəngli sink– heksasianoferat (III) $\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$ çöküntüsünü verir:



Çöküntü xlorid turşusunda və ammoniyakda həll olur.

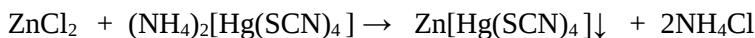
İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Zn^{2+} duzu məhluluna 2 damcı $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ məhlulu əlavə edib qızdırılır.

4. *Ammonium-sulfid* $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ və ya *natrium-sulfid* Na_2S neytral məhlullardan Zn^{2+} ionunu ağ amorf çöküntü – ZnS (sink-sulfid) şəklində ayırır:



İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Zn^{2+} duzu məhluluna 2 damcı $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ və ya Na_2S məhlulu əlavə edilir.

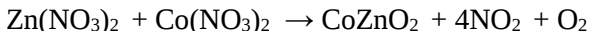
5. *Mikrokristalloskopik reaksiya.* Ammonium – tetrarodanomerkurat (II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg(SCN)}_4]$ neytral və ya zəif turş mühitdə Zn^{2+} ionları ilə rəngsiz kristallar əmələ gətirir:



İŞİN GEDİŞİ: Saat şüşəsi üzərinə 1 damcı Zn^{2+} duzu məhlulu tökülür, az buxarlandırılır və 1 damcı sirkə turşusu ilə turşlaşdırılır. Dərhal 1 damcı reaktiv əlavə edilir. Əmələ gələn kristallar mikroskop altında müşahidə olunur.

6. *Quru reaksiya.* Kiçik filtr kağızı sink duzu və kobalt (II) –nitrat məhlulunda isladılaraq kasada yandırılır. Bu zaman alovun rəngi yaşıl

rəngə boyanır. Bu Rinman yaşılı adlanan CoZnO_2 - kobalt-sinkatın – rəngidir.

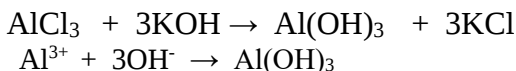


Reaksiyanın gedişinə Al^{3+} və Cr^{3+} ionları mane olur.

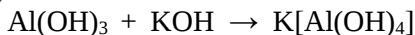
İŞİN GEDİŞİ: Filtr kağızı 1-2 damcı Zn^{2+} duzu məhlulu ilə isladılır. Sonra 1 damcı $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ məhlulu damızdırıb qurudulur, kiçik çini kasada yandırılaraq əmələ gələn zolun rəngi müşahidə edilir.

Al^{3+} kationunun təyini reaksiyaları

1. *Qələvilər* Al^{3+} duzları ilə ağ rəngli $\text{Al}(\text{OH})_3$ çöküntü əmələ gətirir:

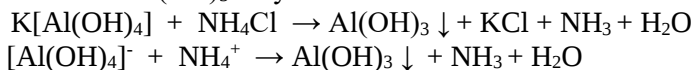


$\text{Al}(\text{OH})_3$ amfoter xassəli olduğuna görə qələvinin artığında həll olaraq duz əmələ gətirir:



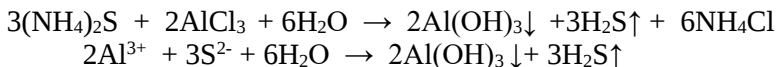
İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Al^{3+} duzu məhluluna əvvəlcə 1 damcı, sonra isə artıqlaması ilə qələvi məhlulu əlavə edib, çöküntünün çökməsi və sonra həll olması müşahidə edilir.

2. *Quru ammonium-xlorid* NH_4Cl alüminium - hidroksoduzlarından $\text{Al}(\text{OH})_3$ -ü ayırır:



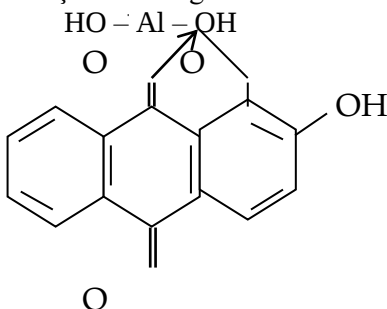
İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Al^{3+} duzları məhluluna artıqlaması ilə qələvi əlavə olunur, çökmüş $\text{Al}(\text{OH})_3$ həll olur. Əmələ gəlmiş məhlula quru NH_4Cl tökülür, sınaq şüşəsi çalxalanır, su hamamında qızdırılaraq, çöküntünün ayrılması müşahidə olunur.

3. *Ammonium sulfid* $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Al^{3+} duzları məhlullarından ağ rəngli $\text{Al}(\text{OH})_3$ çöküntüsü ayırır:



İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Al^{3+} duzu məhluluna 2 damcı $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ məhlulu əlavə edib, çöküntünün əmələ gəlməsi müşahidə edilir.

4. *Alizarin 1,2-dioksiantraxinon* $\text{Al}(\text{OH})_3$ ilə al-qırmızı rəngli alüminium lakı adlanan birləşmə əmələ gətirir:



Bu Al^{3+} ionu üçün ən həssas reaksiyalardan biridir. Cr^{3+} və Zn^{2+} ionları reaksiyanın gedishinə mane olur. Reaksiya yarımmikrokimyəvi və ya damcı metodu ilə aparılır.

İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 3 damcı Al^{3+} duzu məhlulu töküüb, zəif əsasi mühit yaranana qədər üzərinə ammoniyak məhlulu əlavə edilir. Qarışıq qızdırılaraq, 4-5 damcı alizarin əlavə edilir. Al-qırmızı rəng alınır.

Təcrübənin damcı metodu ilə yerinə yetirilməsi. Filtr kağızına Al^{3+} duzu məhlulundan 1 damcı töküüb, onun hopmasını gözləməli. Bundan sonra kağızı 1-2 dəqiqə içərisində qatı ammoniyak məhlulu olan açıq damcı qıfının boğazına tutub, onu ammoniyak buxarı ilə hopdururlar. Ləkəni alizarin ilə isladıb yenidən buxar ilə işləyirlər. Al-qırmızı rəng əmələ gəlir ki, bu da Al^{3+} varlığını göstərir.

5. *Duru kobalt 2-nitrat məhlulu* Al^{3+} duzları ilə yandıqda göy rəng verən $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ kobalt- alüminium zolu əmələ gətirir:



İŞİN GEDİŞİ: Filtr kağızını zolağını alüminium-sulfat və 2 damcı kobalt 2-nitrat məhlulları ilə isladılaraq, kiçik çini kasada yandırılır. Əmələ gələn zolun rəngi müşahidə edilir.

IV qrup kationları qarışığının analizi

Arsen birləşmələri toksik və zəhərli olduğu üçün, IV qrupun kationları qarışığının analizi bu elementin birləşmələri iştirak etmədən aparılır.

1. *Qrup reaktivinin təsiri.* 1 ml məhlulə qarışdır-a-qarışdır-a kiçik hissələrlə əmələ gələn çöküntü həll olana qədər 10%-li NaOH məhlulu əlavə edirlər. Əvvəlcə əmələ gələn hidroksidlər - $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ həll olaraq uyğun duzlar $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ və $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ əmələ gətirir. 8-10 damcı hidrogen-peroksid əlavə edərək su hamamında qızdırılır (qaz ayrılması kəsilənə qədər). Bu zaman $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ Na_2CrO_4 -ə qədər oksidləşir.

2. Al^{3+} -*un təyini.* Alınan məhlulə quru NH_4Cl məhlulu tökərək qarışdırılır (ammonyak iyi hiss olunana qədər) və qızdırılır. Əmələ gələn ağ çöküntüdə $\text{Al}(\text{OH})_3$ vardır. Məhlulda CrO_4^{2-} və $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ qalır. Sentrifuqa vasitəsilə çöküntü məhluldan ayrılır.

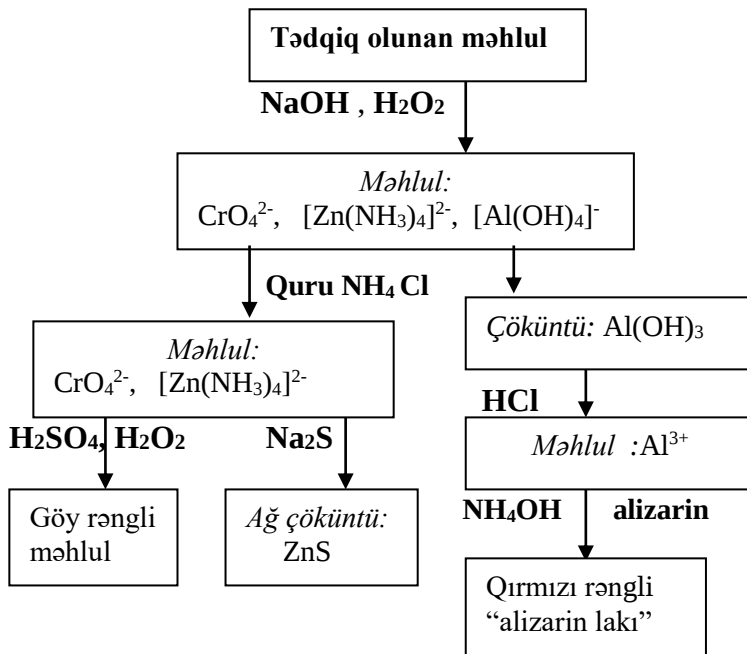
Al^{3+} üçün yoxlama reaksiyası. Çöküntü duru ammonyak məhlulu ilə xlorid turşusunda həll edilir. 3 damcı məhlulə zəif - əsasi mühit əmələ gələnə qədər ammonyak məhlulu əlavə edib, qızdırılır və 5 damcı alizarin məhlulu tökülür. Al^{3+} ionları olduqda qırmızı rəngli alizarin lakı əmələ gəlir.

3. Al^{3+} -*u ayırdıqdan sonra məhlulun analizi.*

Cr^{3+} -*un təyini.* Məhlulun sarı rəngi CrO_4^{2-} ionlarının varlığının göstərir. Yoxlama reaksiyası keçirmək olar. Bunun üçün sınaq şüşəsinə 5 damcı duru sulat turşusu, 2-3 damcı hidrogen-peroksid, 1 ml efir töküüb qarışdırırlar. 3-4 damcı sentrifugat məhlulundan əlavə edib, müşahidə aparırlar. Efir layının göy rəngə boyanması məhlulda CrO_4^{2-} ionlarının varlığına dəlalət edir.

Zn^{2+} -*in təyini.* 3-4 damcı məhlulə (Al-u ayırdıqdan sonra) 5-6 damcı Na_2S məhlulu tökürlər. Ağ çöküntü – ZnS ilkin məhlulda sink ionlarının varlığını göstərir.

IV analitik qrup kationları qarışığının analiz sxemi



V analitik qrup kationları

V analitik qrup kationlarına Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} ionları daxildir. Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} ionları rəngsizdir, Fe^{2+} ionları yaşılımtıl, Fe^{3+} ionları isə sarı rəngdədir.

V qrup kationlarının nitratları, sulfatları və xloridləri suda yaxşı həll olur. Hidroksidləri çətin həll olan zəif elektrolitlərdir. Onlar qələvi artığında və ammoniyak məhlulunda həll olmur. Bu xassəsinə görə onlar, IV və VI qrupun hidroksidlərindən fərqlənir. V analitik qrupu üçün qrup reaktivi NaOH -dır. Bu kationların bütün duzları hidrolizə uğrayır. Bu xüsusiyyətdən onları təyin etmək üçün istifadə olunur.

Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ionları yüksək kompleksmələgətmə qabiliyyətinə malikdir. Onların bu xassəsindən təkcə təyinatda deyil, həm də Fe^{3+} ionlarının maskalanmasında istifadə olunur. Məsələn, bir neçə qrup ionlarının analizində, Fe^{3+} ionları rəngsiz oksalat və ya tartrat kompleksi şəklində maskalanır (pərdələnir).

V analitik qrup elementləri dəyişkən oksidləşmə dərəcəsinə (Mg -dan başqa) malik olduğuna görə onlar üçün oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları xarakterikdir. Bu xassədən Mn^{2+} (bənövşəyi MnO_4^- ionuna qədər oksidləşir) və Bi^{3+} (qara rəngli Bi -a qədər reduksiya olunur) ionunun təyininə istifadə olunur.

Yeni çökdürülmüş sulfid və hidroksidlər amorfudur və asanlıqla kolloid hala keçir. Bundan əlavə, kolloid hissəciklər üzərində məhluldakı ionları adsorbsiya edir və nəticədə bu hissəciklər yüklənmiş olur. Bu da kolloid hissəciklərin daha böyük hissəciklər halında birləşməsinə mane olur, çünki eyni yüklü hissəciklər bir-birini dəf edir. Beləliklə, çətin həll olan birləşmələr çökmür, yalnız kolloid məhlul əmələ gətirir.

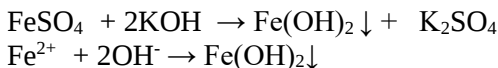
Əgər kolloid məhlula artıqlaması ilə hər hansı bir elektrolit əlavə edilsə, kolloid hissəcik ionlar tərəfindən əhatə olunaraq neytrallaşır. Bu zaman daha iri hissəciklərin birləşməsi baş verir. Əmələ gələn iri hissəciklər asılı vəziyyətdə qala bilməyib çökür – koagulyasiya baş verir. Temperaturun artması koagulyasiya prosesini sürətləndirir.

Kolloid məhlul sentrifüqa vasitəsilə ayrılma bilmədiyindən bəzi sulfid və hidroksidlərin kolloid məhlullar əmələ gətirməsi analizi çətinləşdirir. Buna görə də çökdürməni kolloid sistemləri parçalayan

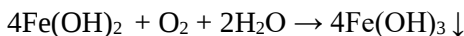
şəraitdə - məhlulu qızdırmaqla və elektrolit əlavə etməklə aparmaq lazımdır. Belə çöküntülərin yuyulmasında elektrolit qarışdırılmış isti sudan istifadə edilir. Elektrolit kimi ammonium – xlorid və ya ammonium – nitrat götürülür.

Fe²⁺ kationunun təyini reaksiyaları

1. Qələvilər Fe²⁺ ionlarını yaşılmıtlı rəngli dəmir 2-hidroksid şəklində çökdürür:

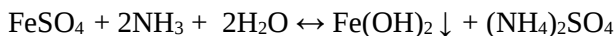


Çöküntü havada tündləşir (qonurlaşır), belə ki, Fe(OH)₂ Fe(OH)₃-ə qədər oksidləşir.



İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı dəmir 2–sulfat məhluluna 2 damcı qələvi məhlulu əlavə edilir. Rəngin dəyişməsi müşahidə edilir.

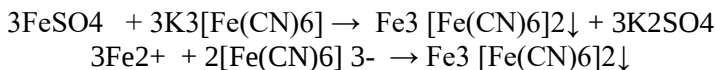
2. *Ammonyak məhlulu* Fe²⁺ ionlarını yaşılmıtlı Fe(OH)₂ şəklində çökdürür:



Çökmə tam deyil. Lakin qaldıqca bulantı çoxalır, belə ki, Fe(OH)₂ havanın oksigeni ilə oksidləşir.

İŞİN GEDİŞİ: 3 damcı dəmir 2 –sulfat məhluluna damcı-damcı qatı ammonyak məhlulu əlavə edilir. Çalxaladıqda çöküntünün artması və rəngin dəyişməsi müşahidə edilir.

3. *Kalium – heksasianoferrat (III) K₃[Fe(CN)₆]* (qırmızı qan duzu) Fe²⁺ duzları ilə tünd göy rəngli çöküntü - turnbul göyü verir:

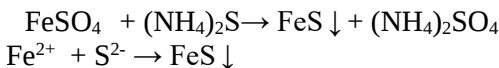


Çöküntü turşuda həll olmur, qələvinin təsiri ilə parçalanır. Bu dəmir (II) duzları üçün ən həssas reaksiyadır.

Dəmir duzlarının hidrolizinin qarşısını almaq məqsədilə reaksiya turş mühitdə aparılır. Reaktivin artıq miqdarı çöküntüyə yaşıl rəng verdiyini nəzərə almaq lazımdır.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı dəmir 2-sulfat məhlulu üzərinə 1 damcı duru sulfat turşusu məhlulu töküüb, turş mühit yaradaraq, 1 damcı qırmızı qan duzu əlavə edilir. Göy rəngli çöküntü alınır.

4. *Ammonium-sulfid* $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Fe^{2+} ionlarını qara rəngli dəmir 2-sulfid şəklində çökdürür:

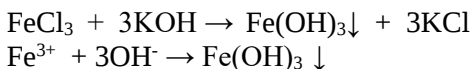


Çöküntü turşularda həll olur.

İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 2 damcı dəmir 2 –sulfat və 2 damcı ammonium - sulfid məhlulu tökülür.

Fe^{3+} kationunun təyini reaksiyaları

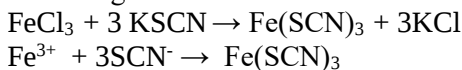
1. *Qələvilər və ammoniyak məhlulu* Fe^{3+} ionu ilə qonur rəngli həlməşik çöküntü – $\text{Fe}(\text{OH})_3$ əmələ gətirir:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ turşularda həll olur, qələvi artığında isə həll olmur.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı dəmir 3-xlorid məhluluna 2 damcı qələvi məhlulu əlavə edilir.

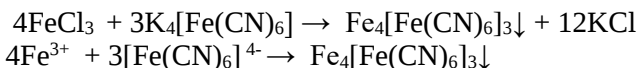
2. *KSCN və ya NH_4SCN* zəif turş mühitdə Fe^{3+} ionu ilə qırmızı qan rəngli birləşmə əmələ gətirir.



Reaksiya dönər olduğuna görə reaktivin artıqlaması ilə götürmək lazımdır.

İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 1- 2 damcı Fe^{3+} ionu olan məhlul tökülür və üzərinə 1-2 damcı rodanid məhlulu əlavə edilir. Məhlul qırmızı rəngə boyanır.

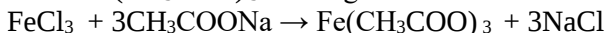
3. *Kalium – heksasianoferat(II)* $K_4[Fe(CN)_6]$ – Fe^{3+} ionu ilə tutqun göy rəngli çöküntü - berlin abısı adlanan kompleks birləşmə əmələ gətirir:



“Berlin abısı” “turnbul göyündən” fərqli olaraq qüvvətli turşularda və reaktivin artığında həll olur. Qələvilər də bu birləşməni parçalayır. Fe^{3+} ionunun qatılığı az olduqda çöküntü alınmır, lakin məhlul göy rəngə boyanır.

İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 1-2 damcı Fe^{3+} ionu olan məhlul ($pH=1-3$) və 1-2 damcı reaktiv əlavə edilir. Məhlul tutqun göy rəngə boyanır.

4. *Natrium-asetat* CH_3COONa Fe^{3+} ionu ilə tünd qırmızı rəngli dəmir 3-asetat – $Fe(CH_3COO)_3$ əmələ gətirir.



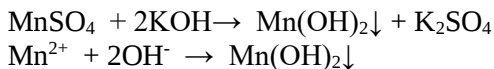
Qızdırıldıqda alınan duzun hidrolizi sürətlənir və qonur rəngli əsasi duz çökür:



İŞİN GEDİŞİ: 3-4 damcı $FeCl_3$ məhluluna 8 damcı CH_3COONa məhlulu əlavə edərək, məhlulun rənginin dəyişməsi müşahidə edilir. 1-1.5 ml isti su əlavə edilir, qızdırılır və qırmızı-qonur çöküntünün alınması müşahidə olunur.

Mn^{2+} kationunun təyini reaksiyaları

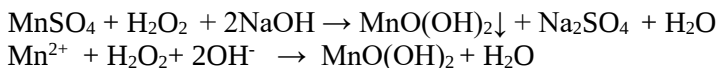
1. *Qələvilər* Mn^{2+} duzları ilə ağ rəngli çöküntü – $Mn(OH)_2$ əmələ gətirir:



$Mn(OH)_2$ -in havanın oksigeni ilə oksidləşməsi nəticəsində $Mn(II)$ $Mn(IV)$ -ə keçir və çöküntü qonurlaşır.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Mn^{2+} duzu məhluluna 2 damcı qələvi məhlulu əlavə edilir və çöküntünün rənginin dəyişməsi müşahidə edilir.

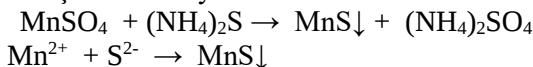
2. *Hidrojen-peroksid* – H_2O_2 qələvi mühitdə Mn^{2+} -nı tünd-qonur rəngli Mn^{4+} -ə qədər oksidləşdirir:



Bromlu su da belə təsir göstərir. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ çöküntüsündən fərqli olaraq $\text{MnO}(\text{OH})_2$ duru sulfat turşusunda həll olur.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Mn^{2+} məhluluna 4 damcı qələvi və 2 damcı H_2O_2 əlavə edilir.

3. *Ammonium-sulfid* – $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ Mn^{2+} duzları məhlulundan MnS – manqan 2-sulfid çöküntüsü ayırır:

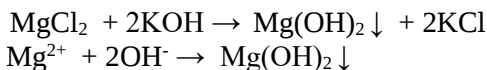


Çöküntü duru mineral turşularda və sirkə turşusunda həll olur.

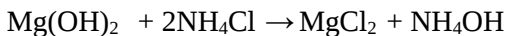
İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 2 damcı $\text{Mn}(\text{II})$ duzu məhlulu və 2 damcı $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ məhlulu tökülür.

Mg^{2+} kationunun təyini reaksiyaları

1. *Qələvilər* Mg^{2+} ilə ağ həlməşik çöküntü – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ əmələ gətirir:

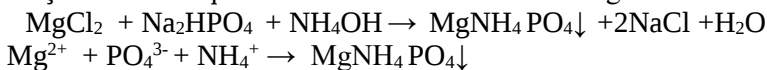


Məhlulda ammonium duzları iştirak etdikdə çökmə tam olmur. Ammonium duzlarının qatılığı çox olduqda $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çöküntüsü əmələ gəlməyə də bilər, çünki $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ammonium duzlarının artığında həll olur:



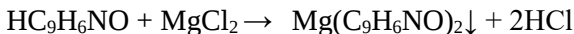
İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Mg^{2+} duzu məhluluna 2 damcı qələvi məhlulu əlavə edilir.

2. *Natrium-hidrofosfat* – Na_2HPO_4 Mg^{2+} üçün xarakterik reaktivdir. MgCl_2 iştirak edən məhlullarda, ammonium iştirakı ilə ağ kristallik çöküntü – maqnezium-ammonium fosfat əmələ gətirir:



İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 2 damcı MgCl_2 məhlulu, 2 damcı ammoniyak məhlulu və $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çöküntüsü həll olana qədər ammonium-xlorid tökülür. Alınan məhlula 1-2 damcı Na_2HPO_4 məhlulu əlavə edilir.

2. *8-Oksixinolin* $\text{HC}_9\text{H}_6\text{NO}$ Mg^{2+} duzları ilə yaşılmıtlı – sarı rəngli kristal çöküntü (*Mg* –oksixinolin) əmələ gətirir:



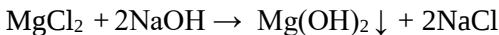
Reaksiya ammoniyak mühitində aparılır.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı *Mg* duzuna 1 damcı ammonium-xlorid məhlulu, 2 damcı 8-oksixinolinin 5%-li spirt məhlulu və 2 damcı ammoniyak məhlulu əlavə edilir.

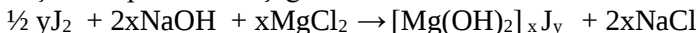
4. *Petraşen reaksiyası*. Yodlu su qələvi iştirakında Mg^{2+} ilə qırmızı-qonur rəngli çöküntü əmələ gətirir. Yodlu suya qələvi əlavə etdikdə aşağıdakı reaksiya baş verir:



Bu məhlula Mg^{2+} duzu əlavə etdikdə maqnezium-hidroksid əmələ gəlir:



Baş verən prosesləri aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

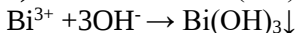
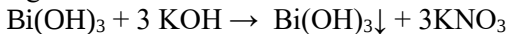


İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı yodlu suya rəngi itənə qədər damcı-damcı qələvi əlavə edilir. Sonra məhlula 1 damcı Mg^{2+} duzu məhlulu tökərək, qonur-qırmızı rəngli çöküntünün əmələ gəlməsi müşahidə edilir.

Reaksiyanı saat şüşəsi üzərində aparmaq daha məqsədəuyğundur.

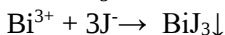
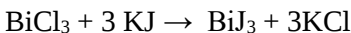
Bi³⁺ kationunun təyini reaksiyaları

1. *Qələvilər* Bi³⁺ duzları ilə duru turşularda həll olan ağ çöküntü – Bi(OH)₃ əmələ gətirir:

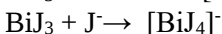
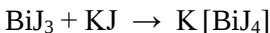


İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Bi³⁺ duzu məhluluna 2 damcı KOH və ya NaOH məhlulu əlavə edilir.

2. *Kalium-yodid* – KJ, Bi³⁺ duzları ilə qara çöküntü – BiJ₃ əmələ gətirir:



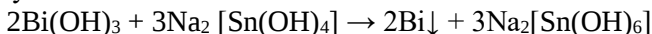
Bismut 3-yodid BiJ₃ reaktivinin artığında həll olaraq tünd-narıncı rəngli kompleks birləşmə K [BiJ₄] əmələ gətirir:



Reaksiya Bi³⁺ ionlarının təyində istifadə olunur.

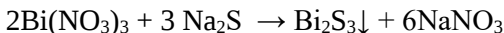
İŞİN GEDİŞİ: 3 damcı Bi³⁺ duzu məhluluna 1 damcı kalium-yodid məhlulu əlavə edilir. Əmələ gələn qara çöküntüyə damcı-damcı reaktiv tökərək, onun həll olması müşahidə edilir.

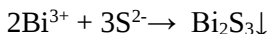
3. *Natrium-stannit və ya kalium-stannit* qələvi mühitdə Bi³⁺ ionlarını bismuta qədər reduksiya edir. Bismut qara rəngli çöküntü şəklində ayrılır:



İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsində 3 damcı qalay 2–xloridə 2N NaOH əlavə edilib əmələ gələn çöküntünün həll olması müşahidə edilir. Əmələ gələn Na-stannit məhluluna 2 damcı Bi³⁺ duzu əlavə edilir, qara rəngli bismut ayrılır.

4. *Natrium-sulfid* - Na₂S Bi³⁺ duzları ilə tünd-qəhvəyi rəngli bismut 3-sulfid çöküntüsü əmələ gətirir:





Çöküntü qatı xlorid turşusunda və qaynar nitrat turşusunda həll olur.

İŞİN GEDİŞİ: 3 damcı Bi^{3+} duzu məhluluna 1 damcı natrium-sulfid məhlulu əlavə edilir.

V analitik qrup kationları qarışığının analizi

1. *Sınaq təcrübəsi.* Fe^{2+} və Fe^{3+} ionlarının təyininə V qrup kationlarının heç biri mane olmadığından, onların təyinatı qarışıqda aparılır.

Fe^{2+} –nin təyini reaksiyaları.

Sınaq şüşəsinə 2-3 damcı tədqiq edilən məhlul tökülür və 1 damcı qırmızı qan duzu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ əlavə edilir. Tünd göy rəngli çöküntünün ayrılması Fe^{2+} -nin varlığını göstərir.

Fe^{3+} –nin təyini reaksiyaları

Sınaq şüşəsinə 2 damcı tədqiq edilən məhluldan tökülür və üzərinə 1 damcı sarı qan duzu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - əlavə edilir. Tünd göy rəngli çöküntünün ayrılması Fe^{3+} ionunun varlığını göstərir.

Yoxlama təcrübə - 2 damcı tədqiq edilən məhlula 2 damcı kalium-rodanid KSCN məhlulu əlavə edilir. Qırmızı rəngin əmələ gəlməsi Fe^{3+} ionunun olduğunu göstərir.

2. *V qrup kationlarının çökdürülməsi.* 20 damcı tədqiq olunan məhlula qələvi mühit yaranana qədər 10%-li NaOH məhlulunun 5 damcı əlavə artıq miqdarı, 5-6 damcı H_2O_2 əlavə edilir, qarışdırılır, qazın çıxması qurtarana qədər qaynayan su hamamında qızdırılır. Sonra sentrifüqadan istifadə etməklə çöküntü məhluldan ayrılır. Dəmir, manqan, maqnezium və bismutun $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ çöküntüləri NH_4NO_3 məhlulundan bir neçə damcı əlavə etməklə isti su ilə yuyulur.

3. *Maqneziumun ayrılması və təyini.* Çöküntüyə 5-6 damı 6N NH_4Cl məhlulu əlavə edərək şüşə çubuqla qarışdırılır. Bu zaman

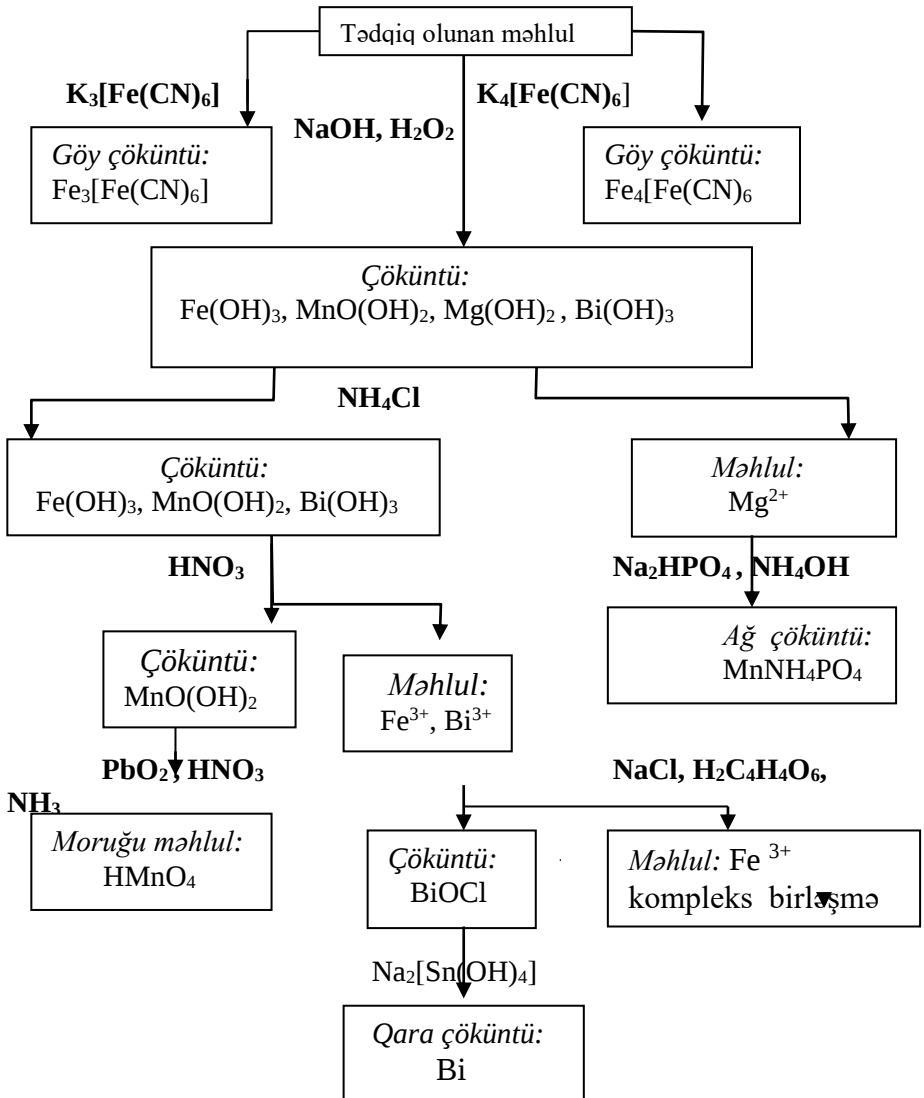
$Mg(OH)_2$ məhluluna keçir. Qarışıq sentrifuqalayır, sentrifuqat ayrılaraq 4-5 damcı götürülür, üzərinə 3 damcı NaH_2PO_2 məhlulu və iy hiss olunana qədər 2 damcı qatı ammoniyak məhlulu əlavə edilir. Alınan məhlul qarışdırılır. Ağ çöküntünün ayrılması Mg^{2+} ionunun varlığını göstərir.

4. *Çöküntünün tədqiqi.* Mg^{2+} -u ayırdıqdan sonra qalan çöküntüyə 10 damcı 2N HNO_3 əlavə edərək qarışdırılır. Bu zaman dəmir və bismut hidroksidləri həll olur, məhlulda isə $MnO(OH)_2$ qalır. Qarışıq sentrifuqalanır, məhlul çöküntüdən ayrılır. Çöküntünün tünd-qəhvəyi rəngi manqanın olduğunu göstərir. Manqanın təyində də yoxlama təcrübə aparmaq olar.

Mn^{2+} -in təyini. Təmiz sınaq şüşəsinə bir qədər PbO_2 və 3-4 damcı qatı HNO_3 yerləşdirir, qarışıq su hamamında qızdırılır. Qarışıq şüşə çubuğun köməyi ilə çöküntü əlavə olunur və yenidən 10 dəqiqə su hamamında qızdırılır. Məhlulun rəngi çöküntü ayırdıqdan sonra müşahidə edilir. Məhlulun moruğu rəngi $HMnO_4$ əmələ gəlməsi ilə izah olunur və bu da Mn^{2+} olduğunu təsdiq edir.

Bi^{3+} -un ayrılması və təyini. Mn^{2+} -ni ayırdıqdan sonra 5 damcı məhlulda 3-4 damcı $NaCl$ məhlulu və bir qədər çaxır turşusu əlavə edilir. Bu qarışıqda damcı-damcı $pH \approx 3$ olana qədər çaxır turşusu əlavə edilir (yoxlama universal lakmus kağızı ilə aparılır). Əgər məhlulda bismut ionu varsa, onda əsasi-bismut-xlorid ağ rəngli çöküntü alınır və sentrifuqa vasitəsi ilə məhluldan ayrılır. Çöküntünün bir hissəsinə təzə hazırlanmış natrium-stannit məhlulu əlavə edilir. Çöküntünün dərhal qaralması Bi^{3+} -un olmasını göstərir. Natrium – stannitin məhlulunu hazırlamaq üçün $SnCl_2$ məhluluna damcı-damcı 10%-li $NaOH$ məhlulu ağ çöküntü əmələ gələnə və sonra həll olana qədər tökülür.

V ANALİTİK QRUP KATIONLARI QARIŞIĞININ ANALİZ SXEMİ



VI analitik qrup kationları

VI analitik qrupa Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} kationları daxildir. Bu kationlarının xlorid, sulfat və nitratları suda yaxşı həll olur. Cu^{2+} məhlulları mavi, Co^{2+} məhlulları çəhrayı, Ni^{2+} məhlulları isə yaşıl rəngli olur.

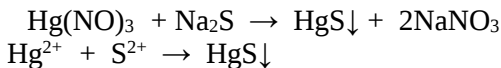
Bu kationların hidroksidləri çətin həll olan zəif elektrolitlərdir. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ davamsızdır, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -ni qızdırdıqda, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ isə adi otaq temperaturunda uyğun oksid və suya parçalanır.

Bu qrupun kationları üçün kompleksmələgətirmə reaksiyaları xarakterikdir. Qrup reaktivi ammoniyak məhluludur. Ammoniyakın artığında suda həll olan kompleks birləşmələr ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) əmələ gəlir.

Mis, civə, kobalt dəyişkən oksidləşmə dərəcəsinə malik olduqlarına görə onlar üçün oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları xarakterikdir. Bu reaksiyalardan bəziləri ayrı-ayrı təyinatlarda istifadə olunur.

Hg^{2+} kationunun təyinin reaksiyaları

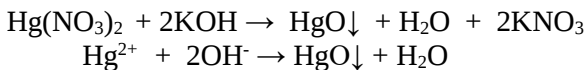
1. *Hidrogen-sulfid H_2S və digər həllolan sulfidlər Hg^{2+} -ni duzlarının məhlullarından civə-sulfid HgS çöküntüsü şəklində ayırır:*



Çöküntü turşularda həll olmur. Lakin çar arağında (HNO_3 və 3HCl qarışığı) həll olur.

İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsində 2 damcı civənin ikivalentli duz məhluluna 2 damcı Na_2S məhlulu əlavə edilir.

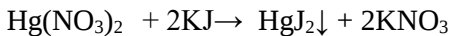
2. *Qələvilər ikivalentli civə duzları ilə sarı rəngli civə 2-oksidi - HgO çöküntüsü verir:*



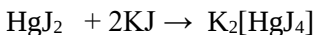
Çöküntü turşularda asanlıqla həll olur.

İŞİN GEDİŞİ: 2 ml ikivalentli cıvə duzu məhluluna 2 ml qələvi məhlulu əlavə edilir.

3. *Kalium-yodid KJ* ikivalentli cıvə duzu ilə cıvə 2-yodid – HgJ_2 çöküntüsü verir:



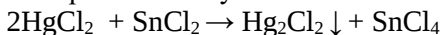
Çöküntü reaktivin artığında həll olaraq rəngsiz kompleks birləşmə əmələ gətirir:



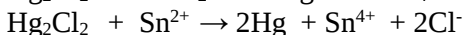
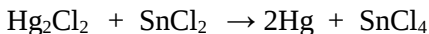
Reaksiya Hg^{2+} ionlarının təyində istifadə olunur (Ca^{2+} ionları təyində mane olur).

İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 2 ml cıvə 2-nitrat $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ məhlulu töküüb, üzərinə əvvəlcə 2 ml, sonra artıqlaması ilə KJ məhlulu əlavə edilir. Çöküntünün əmələ gəlməsi və sonra həll olması müşahidə olunur.

4. *Qalay-2-xlorid* SnCl_2 ikivalentli cıvə duzlarını həll olmayan ağ rəngli cıvə 1- xloridə qədər reduksiya edir.

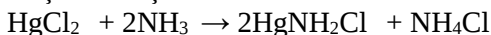


Reaktivin artığında reduksiya davam edir:



İŞİN GEDİŞİ: 2 ml ikivalentli cıvə duzu məhluluna əvvəl 1-2 ml, sonra artıqlaması ilə SnCl_2 məhlulu əlavə edilir.

5. Ammonyak məhlulu Hg^{2+} -i ağ rəngli çöküntü - cıvə 2-amid-xlorid HgNH_2Cl şəklində çökdürür:



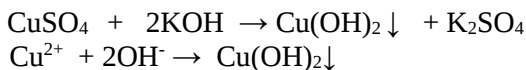
Çöküntü turşularda və ammonyak məhlulunun artıq miqdarında həll olur:



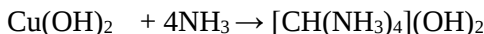
İŞİN GEDİŞİ: 2 ml cıvə 2-xlorid məhluluna 2 ml ammonyak məhlulu əlavə edilir. Çöküntünün əmələ gəlməsini və reaktivin artığında həll olması müşahidə edilir.

Cu²⁺ kationunun təyini reaksiyaları

1. *Qələvilər* Cu(II) duzları məhlulundan soyuq mühitdə mavi rəngli çöküntü Cu(OH)₂ ayırır:

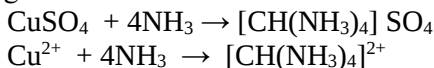


Çöküntü qatı ammonyak məhlulunun təsiri ilə həll olur:



İŞİN GEDİŞİ: 2 ml mis(II) duzu məhluluna 2 ml qələvi məhlulu əlavə edərək, çöküntünün əmələ gəlməsini müşahidə edirlər.

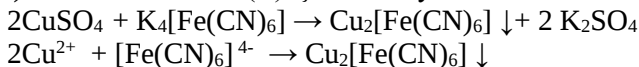
2. *Ammonyakın sulu məhlulu* Cu(II) ilə göy rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir:



Reaksiya Cu²⁺ ionu üçün xarakterikdir, onun təyində istifadə olunur.

İŞİN GEDİŞİ: 2 ml Cu(II) duzu məhluluna artıqlaması ilə ammonyak məhlulu əlavə edilir.

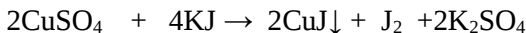
3. *Kalium- heksasianoferrat (II)* K₄[Fe(CN)₆] (sarı qan duzu) neytral və ya zəif turş mühitdə Cu(II) duzlarını qırmızı-qonur rəngli çöküntü – mis(II) –heksasianoferrat (II) şəklində ayırır:



Çöküntü duru turşularda həll olmur, ammonyak məhlulunda isə həll olur.

İŞİN GEDİŞİ: 2 ml mis(II) duzu məhluluna 2 ml sarı qan duzu məhlulu əlavə edib çöküntünün ayrılmasını müşahidə edilir.

4. *Kalium-yodid* KJ ilə mis(II) duzu arasında reaksiya sərbəst yodun ayrılması və ağ çöküntü – mis(I)-yodid (CuJ) əmələ gəlməsi ilə gedir:



Işın gedişi: 2 ml CuSO_4 məhluluna 2 ml KJ məhlulu əlavə edərək, məhlulun rənginin dəyişməsini müşahidə edirlər..

VI analitik qrup kationları qarışığının analizi

1 ml VI qrup kationları qarışığı məhluluna qələvi mühit alınana qədər qatı ammoniyak məhlulu və 3-4 damcı 6 N ammonium-xlorid məhlulu əlavə edərək qarışdırılır.

Cu^{2+} *təyini*: Məhlulun göy rəngə boyanması tərkibdə Cu^{2+} ionlarının $[\text{CH}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ şəklində mövcudluğunu göstərir.

Cu^+ və Hg^{2+} -in *çökdürülməsi*:

10 damcı ammoniyak məhluluna damcı-damcı turş mühitə qədər duru sulfat turşusu, sonra bir-bir natrium-tiosulfat kristalları əlavə edərək qızdırırlar. Cu_2S , HgS və S çöküntüləri əmələ gəlir. Sentrafuqa vasitəsilə sentrafuqatı çöküntüdən ayırırlar.

Bütün qrupların sistemativ analizində maqnezium, mis və cıvə ammiqatları ilə birlikdə məhlulda qalır. Cu_2S və HgS -in çökdürülərək ayrılmasından sonra, sentrafuqatda qalan Mg-u natrium - hidrofosfatın köməyiylə təyin etmək olar.

Əgər yalnız VI qrup kationlarının analizi aparılsa, Cu_2S və HgS çökdürüldükdən sonra sentrafuqat atılır. Çöküntü bir neçə damcı NH_4Cl -in iştirakında su ilə yuyulur. Yuyulmuş çöküntünü qızdırmaqla 6-7 damcı 3N HNO_3 ilə işləyirlər. Cu_2S həll olur.

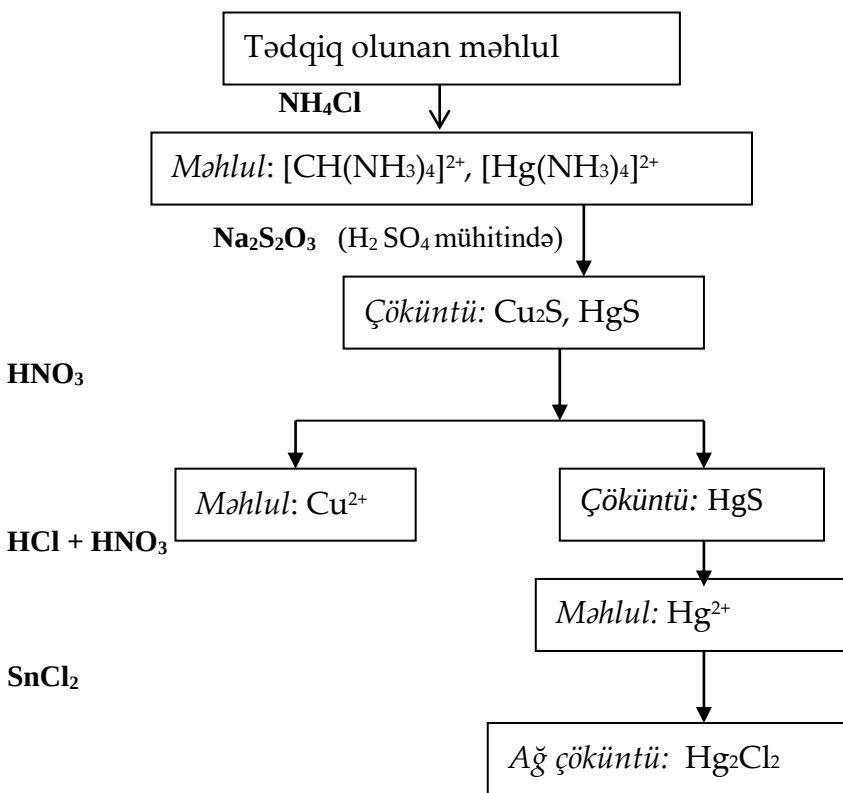
Hg^{2+} *varlığının yoxlanması*.

Qalan qara çöküntünü (HgS) kiçik çini qabda 6-8 damcı “çar ağrı” vasitəsilə işləyir (sorucu şkafda) və turşunun artığını qurudurlar.

Soyutduqdan sonra qalan artığı bir neçə damcı su ilə duruldurlar. Alınan məhlulun 3 damcısına 3 damcı SnCl_2 məhlulu əlavə edirlər. Məhlulda Hg^{2+} mövcuddursa, ağ çöküntü – Hg_2Cl_2 əmələ gəlir.

Əgər məhlulda mis ionları yoxdursa, HgS -i çökdürməyə ehtiyac yoxdur. Hg^{2+} ionunu təyin etmək üçün 3 damcı ammonyaklı məhlulda xlorid turşusu vasitəsilə turş mühit yaradaraq Hg^{2+} ionunu SnCl_2 vasitəsilə təyin edirlər.

VI ANALİTİK QRUP KATİONLARI QARIŞIĞININ ANALİZ SXEMİ



I –VI grup kationları qarışığının analizi

1. **SINAQ TƏCRÜBƏSİ.** İlkin məhluldan götürərək ayrı-ayrılıqda Fe^{2+} , Fe^{3+} , və NH_4^+ ionları fərdi üsulla təyin edilir.

Ca^{2+} və Mg^{2+} ionlarını da fərdi metodla təyin etmək məqsəduyğundur, belə ki, analizin gedişində onları itirmək olar. Mn^{2+} və Na^+ -u da belə metodla təyin edilir.

Fe^{2+} -in təyini. 2-3 damcı ilkin məhlula 2 damcı HCl (1:3) və 1 damcı $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ əlavə edilir. Çöy rəngli çöküntü Fe^{2+} -ün varlığını göstərir.

NH_4^+ -in təyini. 3 damcı ilkin məhlula artıqlaması ilə 2N NaOH tökülür, qarışdırılır. Məhlul sentrifüqalanır.

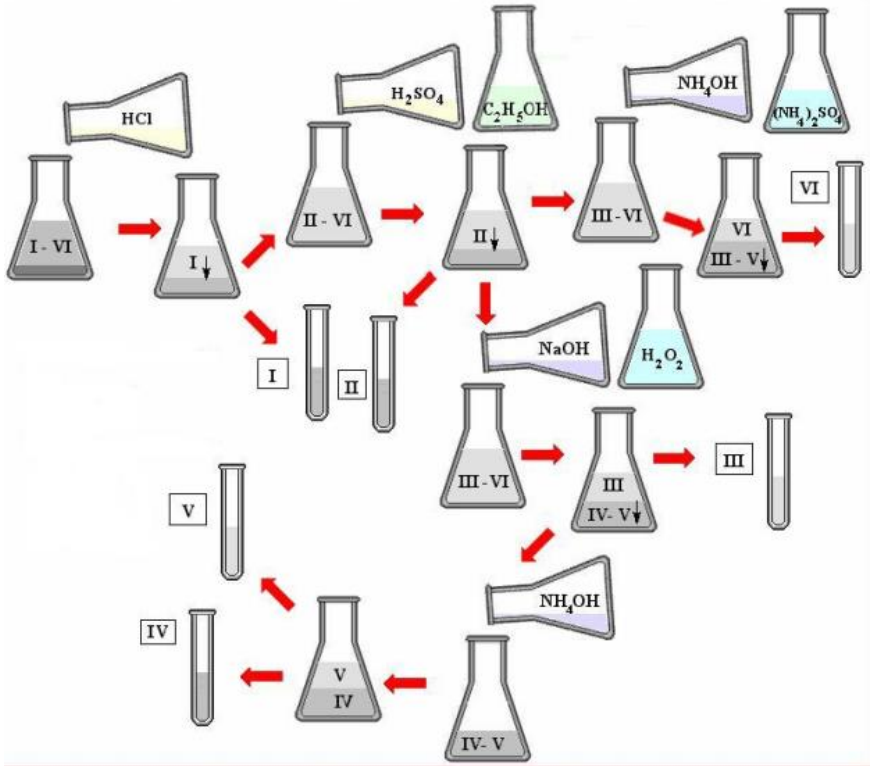
Müxtəlif kationların çətin həll olan hidrosidləri çöküntüdə qalır. 2 damcı sentrifüqata 4-5 damcı Nessler reaktivini əlavə edilir. Qırmızı-qonur rəngli çöküntünün əmələ gəlməsi NH_4^+ ionunun varlığını göstərir.

Mn^{2+} -in təyini. 1-2 damcı ilkin məhlula 1-2 damcı qatı HNO_3 , 2 damcı su və bir neçə NaBiO_3 dənəciyi əlavə edilir. Çalxalanır və sentrifüqalanır. Əgər məhlulda Mn^{2+} ionları varsa, sentrifüqat moruğu rəngə (MnO_4^-) boyanır. Məhluldakı sarı rəngli dəmir duzlarını MnO_4^- ionlarının rəngi maskalayır. Bu halda 1-2 damcı H_3PO_4 əlavə edilir, Fe^{3+} ionları rəngsiz kompleks şəklində pərdələnir.

Ca^{2+} -in təyini. Analiz olunan məhlulun 2 damcısına 2 damcı 4N H_2SO_4 əlavə edib, əmələ gələn çöküntünü məhluldan ayırırlar. 1 damcı sentrifüqatı saat şüşəsi üzərinə töküüb, buxarlandırır və mikroskop altında baxırlar. Ca^{2+} ionları xarakterik iynəvari $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalları əmələ gətirir.

Mg^{2+} -in təyini. 3 damcı analiz olunan məhlula 2N NaOH məhlulu əlavə etməklə qələvi mühit yaradılır, sonra qələvinin artığı (2-3 damcı) əlavə edilir, qarışdırılır və setrafuqa vasitəsilə çöküntü ayırılır. Çöküntü 2 dəfə isti su ilə yuyulur və ona 3 damcı qatı ammoniyak məhlulu, 1 damcı 6N NH_4Cl məhlulu əlavə edərək qarışdırılır və sentrifüqalanır. Saat şüşəsi üzərinə 2 damcı sentrifüqat və kənarında 1 damcı Na_2HPO_4 yerləşdirilir. Məhlullar şüşə çubuqla birləşdirilir, sürtülərək alov üzərində azca qurudulur və soyudulur. Məhlulda Mg^{2+} olduqda MgNH_4PO_4 -ün xarakterik kristalları əmələ gəlir.

Na⁺ -in təyini. 5 damcı məhlula qələvi mühit əmələ gələnə qədər damcı-damcı K₂CO₃ məhlulu əlavə edilir (lakmus kağızı ilə yoxlanır),



sentrifuqalanır. Sentrifuqatda Na⁺ kationları mikrokristalloskopik reaksiya ilə uranilasetat və ya kalium-heksahidroksostibiət (V) vasitəsilə təyin edilir.

2. II qrup kationlarının ayrılması və analizi. 2 ml məhlula çöküntünün ayrılması dayanana qədər 6N HCl məhlulu əlavə edilir. Çöküntü sentrifuqa vasitəsilə ayrılır, duru xlorid turşusu ilə bir dəfə yuyulur və analiz edilir.

3. III qrup kationlarının ayrılması və analizi. II qrup kationları ayrıldıqdan sonra analiz edilir.

4. I və IV grup kationlarının ayrılması və analizi.

III grup kationlarını ayırdıqdan sonra qələvi mühit yaranana qədər sentrifugata 10%-li NaOH məhlulu , sonra 10 damcı da artıq miqdarı əlavə edilir. 10-12 damcı H_2O_2 damcı-damcı tökülərək qarışdırılır və su hamamında qızdırılır. Məhlul çöküntüdən sentrifuga ilə ayrılır. Çöküntüdə V və VI grup kationlarının hidrokksidləri vardır.

Sentrifuqat 2 yerə bölünür. Bir hissə IV grup kationlarına görə analiz edilir. İkinci hissə çini qaba yerləşdirilib ammonium duzlarının tam kənar edilməsinə qədər közərdilir və analiz edilir (I grup kationları).

5. V və VI grup kationlarının qarışıq analizi. Çöküntünü qələvi və peroksidlə işlədikdən sonra (4 bənd) 2-3 dəfə ammonium-nitrat iştirakı ilə isti su ilə yuyulur. Sonra çöküntüyə 10 damcı 2N HNO_3 məhlulu, 4-5 damcı hidrogen-peroksid əlavə edilir, çöküntü həll olana qədər qarışdırılır. Əgər çöküntü tam həll olmursa, daha bir neçə damcı HNO_3 və H_2O_2 əlavə edilir və zəif qızdırılır.

Alınan məhlula qələvi mühit yaranana qədər qatı ammoniyak məhlulu və sonra 6-8 damcı artıq miqdarı əlavə edilir. Sonra 4-5 damcı 6N NH_4Cl məhlulu və 2-3 damcı H_2O_2 əlavə edilir. Qarışdıraraq qızdırılır. Soyutduqdan sonra setrifuqalanır, çöküntü məhluldan ayrılır.

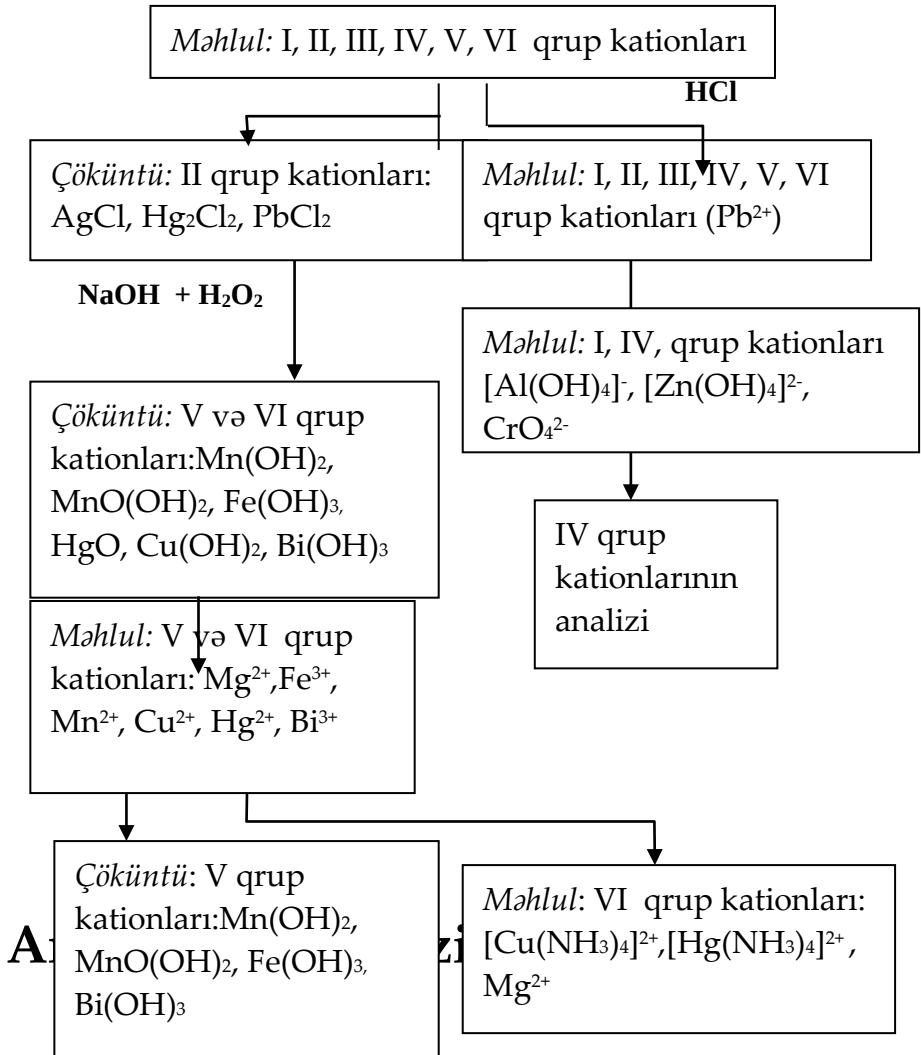
Tərkibində V grup kationları olan çöküntü 2-3 dəfə duru ammoniyak məhlulu ilə yuyulur, analiz edilir.

Tərkibində VI grup kationları və Mn-nın ammoniyakla əmələ gətirdiyi kompleks olan sentrafuqat analiz olunur.

CuS və HgS natrium-tiosulfatın köməyiylə ayrıldıqdan sonra məhlulda Mg^{2+} ionları qalır ki, onları da Na_2HPO_4 və NH_4OH vasitəsilə təyin etmək olar.

KATIONLARIN SİSTEMLİ ANALİZİ

NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} kationlarının sınaq təyinatı



Anionların vəsfi analizi kationların analiz üsulundan fərqlənir. Anionların analitik qruplara bölünməsinin əsasını barium və gümüş duzlarının həllolma müxtəlifliyinə əsaslanır. Anionların qruplara bölünməsinin müxtəlif variantları vardır. Bu dərslikdə geniş yayılmış variantlardan biri – anionların üç analitik qrupa bölünməsi təklif olunur.

Qrup	Anionlar	Qrup reaktivi	Qrupun xarakteristikası
1	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	Neytral və zəif əsasi mühitdə BaCl_2	Barium duzları suda həll olmur
2	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	HNO_3 iştirakında AgNO_3	Gümüşün duzları suda və duru turşularda həll olmur
3	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Qrup reaktivi yoxdur	Barium və gümüş duzları suda həll olur

I qrup anionlar: fosfat – PO_4^{3-} , sulfat – SO_4^{2-} , sulfid – SO_3^{2-} , karbonat – CO_3^{2-} , tiosulfat – $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, xromat – CrO_4^{2-} , dixromat – $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, borat – BO_2^- (və ya tetraborat $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) və oksalat – $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ionlarıdır. Bu anionlar Ba^{2+} ionu ilə suda çətin həll olan duzlar əmələ gətirir. Qrup reaktivi neytral və ya zəif əsasi mühitdə barium-xloriddir (BaCl_2).

II qrup anionlar: xlorid – Cl^- , bromid – Br^- , yodid – I^- , sulfid – S^{2-} və rodanid – SCN^- ionlarıdır. Bu anionlar Ag^+ ionu ilə suda çətin həll olan, duru nitrat turşusunda həll olmayan duzlar əmələ gətirir. Qrup reaktivi duru nitrat turşusu mühitində gümüş – nitratdır (AgNO_3).

III qrup anionları: nitrat – NO_3^- , nitrit – NO_2^- , asetat – CH_3COO^- ionlarıdır. Bu anionların gümüş və barium duzları suda yaxşı həll olur. Qrup reaktivi yoxdur.

Rus alimi N.A.Tananayev anionların oksidləşmə-reduksiya xassələrinə görə təsnifatını vermişdir. Bu təsnifata əsasən anionlar üç qrupa bölünür:

I qrup – oksidləşdirici anionlar: MnO_4^- , CrO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , AsO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ və s.;

II qrup – reduksiyaedici anionlar: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , AsO_3^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ və s.

III qrup – indiferent anionlar: SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- , SiO_3^{2-} , CH_3COO^- , CO_3^{2-} .

Anionların ümumən qəbul olunmuş sistemli analizi yoxdur. Kationlardan fərqli olaraq, anionları təyin etmək üçün onları əvvəlcədən ayırmaq lazım deyil. Anionlar təyin olunarkən bir-birinə mane olmur. Buna uyğun olaraq qrup reaktivləri anionları qruplara bölmək üçün deyil, onları təyin etmək üçün istifadə olunur.

Ayrı-ayrı anionları təyin edərkən nəzərə almaq lazımdır ki, barium və gümüş duzları ilə əmələ gələn çöküntülərin xarici görünüşü oxşar olur. Buna görə ayrı-ayrı çöküntülərin turşularda və ya digər reaktivlərdə həllolma dərəcəsinə və xarakterinə xüsusi diqqət yetirmək lazımdır.

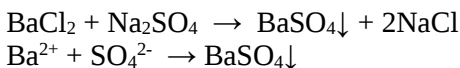
I qrup anionlarının səciyyəvi reaksiyaları

I qrup anionlara PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), BO_2^- ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ daxildir. Qrup reaktivləri neytral və ya zəif əsasi mühitdə BaCl_2 -dir. Belə ki, bu anionların barium duzları (BaSO_4 -dən başqa) turşularda həll olur.

Ag^+ ionu bu anionlarla (SO_4^{2-} və CrO_4^{2-} -dən başqa) suda çətin, duru nitrat turşusunda asan həll olan duzlar əmələ gətirir. CrO_4^{2-} anionları sarı, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ narıncı rəngdə, qalan anionlar isə rəngsiz olur.

SO_4^{2-} – ionunun təyini reaksiyaları.

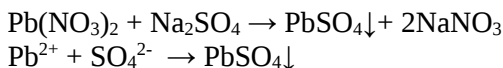
1. *Barium-xlorid*- BaCl_2 duru sulfat məhlullarından ağ çöküntü – BaSO_4 ayırır:



BaSO₄ turşularda həll olmur. Bu xassəsi ilə də o, digər I qrup anionlarının barium duzlarından fərqlənir.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı natrium-sulfat Na₂SO₄ məhluluna 2 damcı barium-xlorid məhlulu əlavə olunaraq çöküntünün ayrılması müşahidə edilir.

2. *Qurğuşun 2-asetat (CH₃COO)₂Pb və qurğuşun 2-nitrat Pb(NO₃)₂ sulfat məhlulundan qurğuşun 2-sulfat - PbSO₄ ağ rəngli çöküntü ayırır:*

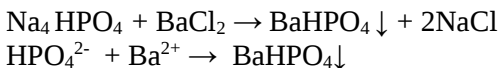


Çöküntü nitrat turşusunda həll olmur. Qələvi məhlullarında, eləcə də, qatı ammonium-asetatda çətinliklə həll olur.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Na₂SO₄ məhluluna 2 damcı (CH₃COO)₂Pb məhlulu əlavə edib, çöküntünün əmələ gəlməsini müşahidə edirlər.

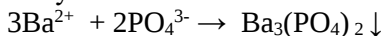
PO₄³⁻ – fosfat ionunun təyini reaksiyaları.

1. *Barium-xlorid* BaCl₂ neytral mühitdə fosfat məhlulundan barium - hidrofosfatın amorf çöküntüsünü ayırır. Təcrübədə hidrofosfat duzlarından istifadə olunur.



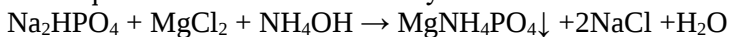
Çöküntü mineral turşularda (sulfat turşusundan başqa) və sirkə turşusunda həll olur.

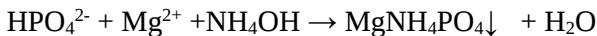
Reaksiyanı zəif turş mühitdə Na₃PO₄ məhlulu ilə aparsaq, Ba₃(PO₄)₂ çöküntüsü ayrılır



İŞİN GEDİŞİ: 4 damcı natrium-hidrofosfat məhluluna 4 damcı barium-xlorid əlavə edilir. Çöküntünün duru xlorid və nitrat turşularında həll olması yoxlanılır.

2. *Maqnezial qarışıq* (ammonyak, ammonium-xlorid və maqnezium-xloridin suda məhlulu) duru məhlullardan ağ kristal çöküntü – maqnezium-ammonium-fosfat ayırır:

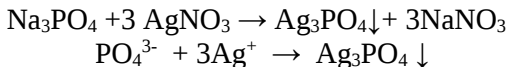




Çöküntü hətta zəif turşularda da həll olur.

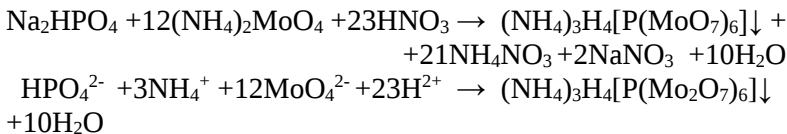
İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 2 damcı natrium-hidrofosfat məhlulu tökərək, ona 2 damcı ammonium-xlorid, daha sonra 2 damcı ammoniyak və 2 damcı maqnezium-xlorid məhlulu əlavə edilir. Əmələ gələn çöküntünün duru HCl və HNO₃ turşularında həll olması yoxlanılır.

3. *Gümüş-nitrat* AgNO₃ fosfat ionu ilə sarı gümüş-fosfat çöküntüsü verir. Bu çöküntü nitrat turşusunda və ammoniyak məhlulunda asan həll olur. Tam çökmə yalnız neytral və zəif qələvi mühitdə mümkündür:



İŞİN GEDİŞİ: 4 damcı Na₃PO₄ məhluluna 4 damcı AgNO₃ məhlulu əlavə edilir. Çöküntü ilə birgə məhlul 2 hissəyə bölünür. Çöküntünün HNO₃ və ammoniyak məhlulunda həll olması müşahidə edilir.

4. *Ammonium-molibdat* – (NH₄)₂MoO₄ nitrat turşusu mühitində artıq miqdar hidrofosfat duzuna əlavə olunduqda sarı kristallik çöküntü əmələ gətirir:



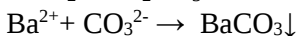
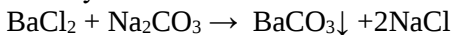
Çöküntü qələvilərdə və ammoniyak məhlulunda asanlıqla həll olur. Bundan başqa, çöküntü qələvi metalın fosfatının artığında da həll olur. Bunun üçün reaktivli artırılması ilə götürmək lazımdır. SO₃²⁻ ionları, eləcə də digər reduksiyaedicilər bu reaksiyaya mane olur. Reaksiya çox həssasdır və PO₄³⁻ ionu üçün xarakterikdir.

SO₃²⁻ və S₂O₃²⁻ ionları reaksiyaya mane olur. Bu ionlar Mo(VI)-i reduksiya edir və məhlul göy rəngə boyanır – molibden göyü əmələ gəlir.

İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 5 damcı ammonium-molibdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ məhlulu töküb, 1 damcı qatı nitrat turşusu əlavə edərək qızdırır və 1 damcı natrium - hidrofosfat damızdırırlar. Sınaq şüşəsinə sakit qoyub çöküntünün ayrılmasını müşahidə edirlər.

CO_3^{2-} karbonat ionunun reaksiyaları. CO_3^{2-} ionu karbonat turşusunun anionudur. Bu turşu zəif turşudur, sərbəst halda məlum deyil, belə ki, tamamilə CO_2 və suya parçalanır.

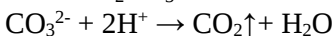
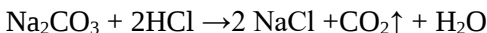
1. *Barium-xlorid* BaCl_2 karbonat məhlullarından soyuqda ağ çöküntü – barium -karbonat ayırır:



Çöküntü duru xlorid, nitrat və sirkə turşularında asanlıqla həll olur, qaynatdıqda kristallaşır.

İŞİN GEDİŞİ: 5 damcı Na_2CO_3 məhluluna barium-xlorid əlavə edib, alınan çöküntünün duru turşularda həll olmasını yoxlayırlar.

2. *Turşular* bütün karbonatları parçalayaraq, karbon-dioksidin ayrılmasına səbəb olur:

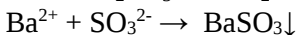
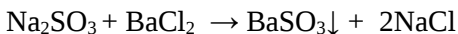


Bu reaksiya karbonatlar üçün xarakterikdir. Belə ki, SO_2 -nin ayrılması belə (sulfidlərin parçalanmasından) şiddətlə getmir.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Na_2CO_3 məhluluna damcı-damcı xlorid turşusu əlavə edərək, qazın ayrılmasını müşahidə edirlər.

SO_3^{2-} - sulfit ionunun reaksiyaları. SO_3^{2-} - sulfit turşusunun anionudur. Davamsız turşudur, sərbəst halda qismən SO_2 və suya parçalanır. Sulu məhlullarda sulfidlər yavaş-yavaş oksidləşir.

1. *Barium-xlorid* BaCl_2 neytral mühidə sulfidləri ağ çöküntü – barium sulfid şəklində çökdürür:

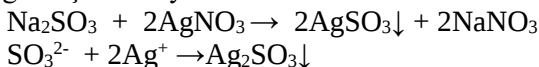


Çöküntü duru xlorid və nitrat turşusunda həll olur.

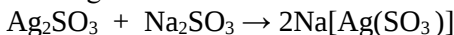
İŞİN GEDİŞİ: 4 damcı natrium-sulfit məhluluna 4 damcı barium-xlorid əlavə edirlər.

Çöküntü ilə məhlulu 2 hissəyə bölüb, onun turşularda (nitrat və hidrogen-xlorid) həll olmasını yoxlayırlar. Əgər çöküntü turşularda həll olmursa, deməli çöküntüdə barium-sulfat mövcuddur.

2. Gümüş-nitrat AgNO_3 sulfit məhlullarından neytral mühitdə ağ kristallik çöküntü - gümüş sulfit ayırır:

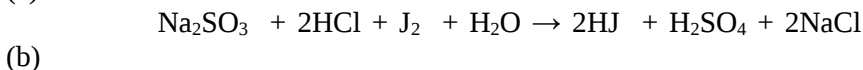
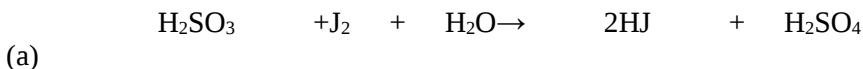


Çöküntü duru nitrat turşusunda və ammoniyak məhlulunda həll olur. Qələvi torpaq metallarının sulfidlərinin artığında bu çöküntü həll olaraq kompleks duz əmələ gətirir:



İŞİN GEDİŞİ: sınaq şüşəsinə 5 damcı natrium-sulfit məhlulu töküüb, üzərinə 6 damcı gümüş-nitrat əlavə edilir. Əmələ gələn çöküntünü üç hissəyə bölüb onun duru nitrat turşusunda, ammoniyak və natrium-sulfit (artıqlaması ilə) məhlullarında həll olmasını yoxlanılır.

3. *Yod J_2 məhlulu* sulfit turşusu (a) və sulfit (turş mühitdə) məhlullarında (b) rəngsizləşir:



Reaksiyanı zəif turş mühitdə aparmaq lazımdır. Belə ki, qələvi mühitdə yod sulfidlər olmadıqda belə rəngsizləşir. Reaksiya çox həssasdır.

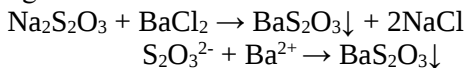
İŞİN GEDİŞİ: 3 damcı sulu yod məhluluna 1 damcı duru HCl və qarışdıraraq damcı-damcı natrium-sulfit əlavə edilir. Məhlulun tədricən rəngsizləşməsi müşahidə olunur.

4. *Natrium-hidropressid* $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ sulfidlərin neytral məhlullarını çəhrayı-qırmızı rəngə boyayır. Sink-sulfat məhlulunun artığında rəng al-qırmızı olur. Məhlula azca sarı qan duzu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5]$ əlavə etdikdə reaksiyanın həssaslığı artır.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı natrium-sulfit məhluluna 1 damcı natrium-nitroprussid və 3 damcı sink-sulfat tökərək, məhlulun rənginin dəyişməsinə, sonra 1 damcı durulaşdırılmış $K_4[Fe(CN)_6]$ məhlulu əlavə edərək, çöküntünün ayrılmasını müşahidə edirlər.

$S_2O_3^{2-}$ tiosulfat ionunun reaksiyaları. $S_2O_3^{2-}$ - $H_2S_2O_3$ –ün anionudur. $H_2S_2O_3$ davamsız turşudur və sərbəst halda mövcud deyil. Qələvi metal duzları davamlıdır, lakin suda hidrolizə uğrayır. Tiosulfatlar qüvvətli reduksiyaedicilərdir.

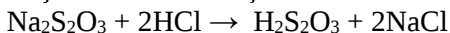
1. *Barium-xlorid* $BaCl_2$ tiosulfat ionu ilə ağ çöküntü – barium-tiosulfat əmələ gətirir:



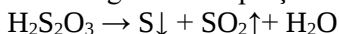
Çöküntü isti suda, həmçinin duru mineral turşularda (sulfat turşusundan başqa) həll olur. BaS_2O_3 asanlıqla doymuş məhlul əmələ gətirir.

İŞİN GEDİŞİ: 2-3 damcı $Na_2S_2O_3$ məhluluna eyni miqdar $BaCl_2$ məhlulu əlavə edərək, sınaq şüşəsinin divarlarını şüşə çubuqla sürtürlər. Əmələ gələn çöküntünü 2 hissəyə bölür, qaynar suda və duru HNO_3 –də həll olmasını yoxlayırlar.

2. *Mineral turşular* tiosulfat turşusunu onun duzlarından çıxarır.



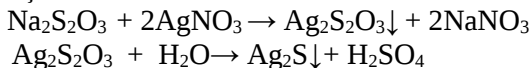
Tiosulfat turşusu əmələ gələn kimi parçalanır və məhlul bulanır:



Bu reaksiyaya əsasən sulfidlərin iştirakı ilə tiosulfatları təyin etmək olar. Belə ki, sulfit turşusu parçalandıqda yalnız SO_2 ayrılır, kükürd əmələ gəlmir.

İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 4 damcı $Na_2S_2O_3$ məhlulu, üzərinə eyni miqdarda HCl töküüb qızdırırlar. Sarımtıl çöküntü əmələ gəlir.

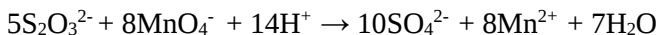
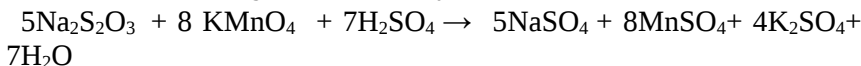
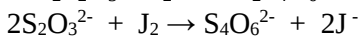
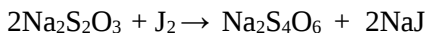
3. *Gümüş-nitrat* $AgNO_3$ tiosulfatlar ilə ağ çöküntü - $Ag_2S_2O_3$ əmələ gətirir ki, o da tezliklə saralır, bozarır və nəhayət qaralaraq gümüş-sulfidə çevrilir:



Çöküntü $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ –ün artığında həll olaraq kompleks ion $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ əmələ gətirir. Buna görə reaksiya zamanı AgNO_3 –ün artığını əlavə etmək lazımdır. Reaksiya tiosulfat ionu üçün xarakterikdir.

İŞİN GEDİŞİ: 1-2 damcı natrium-tiosulfat məhluluna 3-4 damcı gümüş-nitrat məhlulu əlavə olunur. Çöküntünün rənginin dəyişməsi müşahidə edilir.

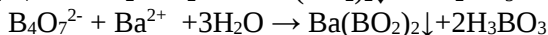
4. *Oksidləşdiricilər* (KMnO_4 – kalium-permanqanat və ya J_2 –yod) tiosulfat ilə reduksiya olunur. Bu zaman məhlul rəngsizləşir:



İŞİN GEDİŞİ: sınaq şüşəsinin birinə 5 damcı yod məhlulu, digərinə 5 damcı 0,1N kalium-permanqanat məhlulu və 1 damcı 2N H_2SO_4 məhlulu tökülür. Hər iki sınaq şüşəsinə məhlul rəngsizləşənə qədər damcı-damcı $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ məhlulu əlavə edilir.

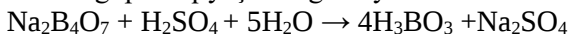
BO_2^- və $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ borat ionlarının reaksiyaları. Ortoborat turşusu – H_3BO_3 rəngsiz kristallik maddədir, zəif elektrolitdir. Borat turşusunun duzları ortoborat turşusu deyil, metaborat – HBO_2 və ya tetraborat – $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ turşusuna uyğun gəlir.

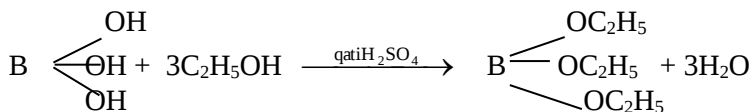
1. *Barium-xlorid* BaCl_2 qatı boraks məhlulları ilə ağ çöküntü – barium - metaborat əmələ gətirir ki, bu da sirkə, xlorid və nitrat turşularında həll olur:



İŞİN GEDİŞİ: 3 damcı boraks məhluluna 3 damcı BaCl_2 məhlulu əlavə edirlər.

2. *Qatı sulfat turşusu və etil spirti* quru halda götürülən borat turşusu və ya boratlarla qarşılıqlı təsirdə olduqda efir əmələ gətirir. Efir yandıqda alovun rəngi parlaq-yaşıl rəngə boyanır:

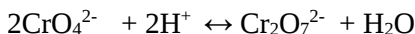




Bu məqsədlə metil spirti götürdükdə uçucu trimetil-borat efiri $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ əmələ gəlir.

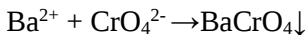
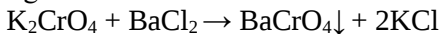
İŞİN GEDİŞİ: çini kasada, yaxud butada 10 damcı borat duzu quruyana qədər buxarlandırılır. Quru qalıq soyudulur, 5 damcı qatı H_2SO_4 məhlulu, 15 damcı spirt (95%-li) əlavə olunur, şüşə çubuqla qarışdırılaraq yandırılır. Borat ionları alovu parlaq yaşıl rəngə boyayır.

CrO_4^{2-} -xromat ionlarının reaksiyaları. Xromat ionu xromat turşusunun (H_2CrO_4) anionudur. Turş mühitdə o, bixromat ionuna keçir:



Bixromat məhluluna qələvi əlavə etdikdə tarazlıq sola doğru dəyişir.

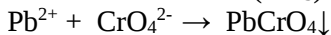
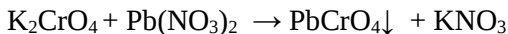
1. *Barium-xlorid* BaCl_2 xromatlarla sarı barium-xromat çöküntüsü əmələ gətirir:



Çöküntü mineral turşularda həll olur, sirkə turşusunda həll olmur. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionu BaCrO_4 -ı CH_3COONa -un iştirakı ilə əmələ gətirir.

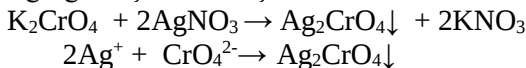
İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı kalium -xromat məhluluna 2 damcı BaCl_2 məhlulu əlavə edərək alınan çöküntünün nitrat turşusunda həll olmasını yoxlayırlar.

1. *Qurğuşun 2-nitrat* $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ xromat ionları ilə parlaq-sarı rəngli çöküntü əmələ gətirir:



İŞİN GEDİŞİ: 4 damcı kalium-xromat məhluluna 4 damcı qurğuşun 2- nitrat məhlulu əlavə edirlər. Çöküntünü 3 hissəyə bölüb, nitrat turşusu, qələvi və sirkə turşusunda həll olmasını yoxlayırlar.

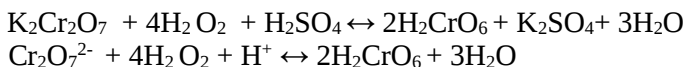
3. *Gümüş-nitrat* AgNO_3 –in xromatlarla qarşılıqlı təsirindən qırmızı-qonur rəngli gümüş –xromat çöküntüsü alınır:



Bixromatlar Ag^+ ionu ilə çöküntü əmələ gətirmir.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı kalium - xromat məhluluna 2 damcı gümüş-nitrat məhlulu əlavə edirlər. Çöküntünün nitrat turşusunda həll olmasını yoxlayırlar.

4. *Hidrogen-peroksid* H_2O_2 turş mühitdə bixromatları göy rəngli H_2CrO_6 turşusuna qədər oksidləşdirir:

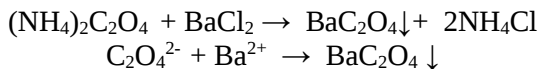


Bu reaksiya CrO_4^{2-} və $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionlarını identifikasiya etməyə imkan verir. H_2CrO_6 məhlulda davamsızdır, parçalanaraq xrom (III) duzlarını əmələ gətirir və göy rəng yaşıl rəngə keçir. Üzvi həlledicilərdə bu turşu daha davamlıdır.

İŞİN GEDİŞİ: Tıxacı olan sınaq şüşəsinə 3 damcı kalium - xromat və ya kalium - bixromat məhlulu töküb, 1-2 damcı 2N H_2SO_4 məhlulu, sonra 0,5 ml efir və ya amil spirti və 3-4 damcı hidrogen-peroksid əlavə edirlər. Sınaq şüşəsini tıxacı ilə bağlayıb çalxalayırırlar. Layların ayrılmasından sonra efir qatının göy rəngə boyanmasını müşahidə edirlər.

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - oksalat ionunun reaksiyaları. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ionu – oksalat turşusunun ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) anionudur. Bu turşu suda yaxşı həll olan zəif elektrolitdir.

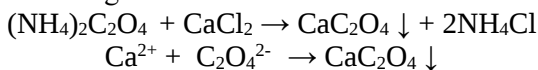
1. *Barium –xlorid* BaCl_2 xromatlarla sarı barium-xromat çöküntüsü əmələ gətirir:



Çöküntü xlorid və nitrat turşularında, qızdırdıqda isə sirkə turşusunda həll olur.

İŞİN GEDİŞİ: 5 damcı ammonium-oksalat məhluluna 5 damcı barium-xlorid məhlulu əlavə edirlər. Çöküntünü iki hissəyə bölüb, xlorid və ya nitrat turşusunda, qızdırdıqda sirkə turşusunda həll olmasını yoxlayırlar.

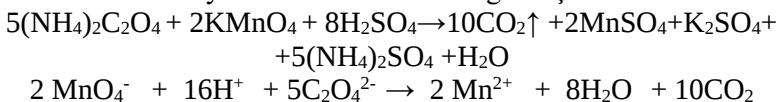
2. *Kalsium-xlorid* CaCl_2 oksalat ionu ilə ağ kristallik kalsium-oksalat çöküntüsü əmələ gətirir:



Çöküntü mineral turşularda həll olur, sirkə turşusunda həll olmur.

İŞİN GEDİŞİ: 3-4 damcı ammonium-oksalat məhluluna 4 damcı kalsium - xlorid əlavə olunur. Əmələ gələn çöküntünün xlorid və sirkə turşusunda həll olması yoxlanılır.

3. *Kalium-permanqanat* KMnO_4 turş mühitdə oksalat ionunu karbon -dioksiddə qədər oksidləşdirir. Bu zaman MnO_4^- ionu rəngsiz Mn^{2+} ionuna reduksiya olunur və məhlul rəngsizləşir:



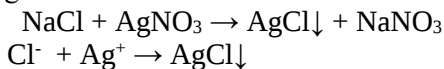
İŞİN GEDİŞİ: 4 damcı ammonium-oksalat məhluluna 5 damcı sulfat turşusu məhlulu əlavə edib 70-80°C-yə qədər qızdırırlar. İsti məhlulda damcı-damcı duru kalium-permanqanat məhlulu əlavə edib, məhlulun rəngsizləşməsini müşahidə edirlər.

II analitik qrup anionlarının səciyyəvi reaksiyaları

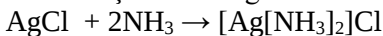
II qrup anionlarına Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} və SCN^- ionları aiddir. Bu anionlar Ag^+ ionu ilə suda çətin həll olan, nitrat turşusunda həll olmayan duzlar əmələ gətirir. Qrup reaktivini nitrat turşusunun iştirakı ilə AgNO_3 -dir. Bu şəraitdə AgNO_3 I qrup anionları ilə çöküntü vermir.

Cl^- – xlorid ionunun reaksiyaları. Cl^- ionu xlorid turşusunun anionudur. Bu qüvvətli turşudur. Onun qələvilərlə əmələ gətirdiyi duzlar hidrolizə uğramır. Xloridlərin əksəriyyəti suda yaxşı həll olur, gümüş-xlorid, cıvə(I) –xlorid və qurğuşun 2-xlorid çətin həll olan birləşmələrdir.

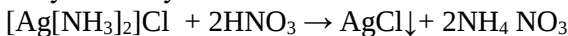
1. *Gümüş-nitrat* AgNO_3 Cl^- ionu ilə ağ rəngli gümüş-xlorid çöküntüsü əmələ gətirir:



Çöküntü nitrat turşusunda həll olmur, ammoniyak məhlulunda isə asan həll olaraq kompleks birləşmə əmələ gətirir:



Diammingümüş – xlorid məhluluna qatı nitrat turşusu əlavə etdikdə çöküntü yenidən ayrılır:

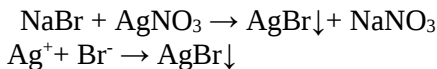


AgCl çöküntüsü natrium-tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) məhlulunda yaxşı həll olur.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı natrium-xlorid məhluluna 2 damcı gümüş-nitrat məhlulu əlavə olunur və çöküntü həll olana qədər qatı ammoniyak məhlulu tökülür. Alınan məhlula qatı nitrat turşusu əlavə edərək, yenidən çökmə müşahidə edilir.

Br^- - bromid ionunun reaksiyaları. Br^- ionu bromid turşusunun anionudur. Həll olmalarına və xassələrinə görə bromidlər xloridlərə yaxındır.

1. *Gümüş-nitrat* AgNO_3 Br^- ionu ilə sarımtıl rəngli gümüş-bromid çöküntüsü verir:

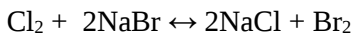


Çöküntü nitrat turşusunda həll olmur, ammonyak məhlulunda pis, natrium-tiosulfat məhlulunda yaxşı həll olur.



İŞİN GEDİŞİ: 4 damcı natrium-bromid məhluluna 4 damcı gümüş-nitrat məhlulu əlavə edirlər. Çöküntü ilə birgə məhlulu iki hissəyə bölürlər. 1 hissəsinə qatı natrium-tiosulfat məhlulu, digərinə qatı ammonyak məhlulu əlavə edib, AgBr –in bu reaktivlərdə həll olmasını müqayisə edirlər.

2. *Xlorlu su* bromid məhluluna əlavə edildikdə sərbəst brom ayrılır ki, bu da xloroformda həll olaraq həlledici qatını narıncı rəngə boyayır:

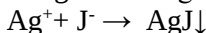
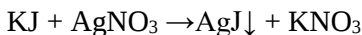


Xlorlu suyun artığında BrCl əmələ gəlməsi nəticəsində rəng itir. Bu reaksiya Br⁻ ionları üçün səciyyəvidir.

İŞİN GEDİŞİ: 3 damcı natrium-bromid məhluluna 0,5 ml xloroform əlavə edib çalxalayirlar. Sonra damcı-damcı xlorlu su töküüb, xloroform qatının rənginin dəyişməsinə müşahidə edirlər.

J⁻ yodid ionunun reaksiyaları. J⁻ ionu yodid turşusunun anionudur. Bu turşu HCl və HBr kimi qüvvətli turşudur. Yodidlərdən gümüş, cıvə, qurğuşun (II) və mis(I) duzları suda çətin həll olandır.

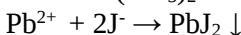
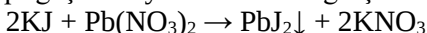
1. *Gümüş-nitrat* AgNO₃ yodidlərdən açıq-sarı rəngli çöküntü – gümüş-yodid AgJ ayırır:



Çöküntü nitrat turşusunda və ammonyak məhlulunda həll olmur, natrium-tiosulfat məhlulunda pis həll olur.

İŞİN GEDİŞİ: 4 damcı kalium-yodid məhluluna bir qədər AgNO₃ məhlulu əlavə edirlər. Əmələ gəlmiş çöküntünün Na₂S₂O₃-da həll olmasını yoxlayirlar.

2. *Qurğuşun (II)-nitrat* və ya asetat yodid məhlullarından qurğuşun 2-yodid - sarı rəngli çöküntü ayırır:

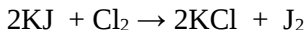


Bu çöküntü isti suda həll olur, soyutduqda yenidən qızılı pulcuqlar şəklində ayrılır.

İŞİN GEDİŞİ: 3 damcı kalium-yodid məhluluna 2-3 damcı qurğuşun 2-nitrat məhlulu əlavə edirlər. Əmələ gələn çöküntüyə 1 ml su,

2-3 damcı sirkə turşusu əlavə edərək, çöküntü həll olana qədər qızdırırlar. Alınan məhlulu soyudaraq qurğuşun 2-yodidın qızılı rəngli kristallarının əmələ gəlməsini müşahidə edirlər.

3. *Xlorlu su* yodid məhlullarından sərbəst yod ayırır ki, bu da karbon disulfid və ya xloroformu qırmızı-bənövşəyi, nişastanı isə göy rəngə boyayır.



İŞİN GEDİŞİ: 3 damcı kalium-yodid məhluluna 1 damcı duru sulfat turşusu məhlulu tökülərək turş mühit yaradılır, 0,5 ml xloroform əlavə edilir, qarışdırılaraq damcı-damcı xlorlu su tökülür. Xloroform layının rəngi müşahidə edilir. Digər sınaq şüşəsinə 1 damcı KJ, 1 damcı xlorlu su və 2 damcı nişasta məhlulu tökülür. Rəngin dəyişməsi müşahidə edilir.

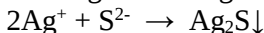
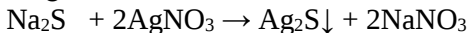
4. *Dəmir (III) – xlorid* və digər oksidləşdiricilər (məsələn, CuSO₄, NaNO₃, K₂Cr₂O₇) J⁻ ionunu sərbəst yoda qədər oksidləşdirir:



İŞİN GEDİŞİ: filtr kağızı üzərinə ardıcılıqla KJ, HCl və FeCl₃ tökülür, qonur rəngli ləkənin əmələ gəlməsi və 1 damcı nişasta məhlulunun təsiri ilə göyərməsi müşahidə edilir.

S²⁻ - sulfid ionunun reaksiyaları. S²⁻ ionu zəif sulfid turşusunun anionudur. S²⁻ ionu asanlıqla oksidləşir.

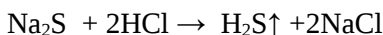
1. *Gümüş-nitrat* AgNO₃ S²⁻ ionu ilə qara rəngli gümüş –sulfid çöküntüsü əmələ gətirir:



Ag₂S duru nitrat turşusunda həll olmur, lakin qaynatdıqda həll olur. Ammonyak məhlulunda həll olmur.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı Na₂S və 2 damcı AgNO₃ məhlulu tökərək çöküntünün ayrılması müşahidə edilir.

2. *Xlorid turşusunu* Na₂S məhluluna əlavə etdikdə hidrogen-sulfid ayrılır. Ayrılan hidrogen-sulfid lax yumurta qoxusuna görə asan təyin olunur:

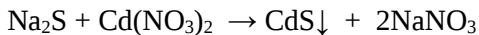


Qurğuşun 2-asetat məhlulu ilə isladılmış filtr kağızı H₂S-in təsiri ilə qaralır.

İŞİN GEDİŞİ: H₂S zəhərli olduğu üçün reaksiya sorucu şkafda aparılır. Sınaq şüşəsinə 2 damcı Na₂S və HCl tökülür. Sınaq şüşəsinin

ağızına $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ məhlulu ilə isladılmış filtr kağızı yaxınlaşdırılaraq onun qaralması müşahidə edilir.

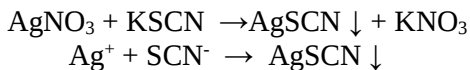
3. *Kadmiumun həll olan duzları* sulfidlərlə parlaq-sarı rəngli çöküntü -kadmium-sulfid (CdS) əmələ gətirir:



İŞİN GEDİŞİ: 3 damcı Na_2S məhluluna 3 damcı kadmium duzu məhlulu əlavə edərək sentrifüqalanır. Sentrafuqat atılır. Çöküntüyə 2-3 damcı CuSO_4 məhlulu əlavə edilir. Parlaq-sarı rəngin qaralması müşahidə edilir.

SCN^- rodanid ionunun reaksiyaları. SCN^- - rodanid (tiosianid) HSCN turşusunun anionudur. Bu qüvvətli turşudur.

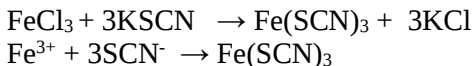
1. *Gümüş-nitrat* AgNO_3 rodanid ionları ilə ağ rəngli (gümüş-rodanid) AgSCN çöküntüsü verir:



Çöküntü ammoniyak məhlulunda həll olur, duru nitrat turşusunda həll olmur.

İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı kalium-rodanid məhluluna 2 damcı gümüş-nitrat məhlulu əlavə edilir. Çöküntünün qatı ammoniyak məhlulunda həll olması yoxlanılır.

2. Üçvalentli dəmir duzları rodanid ionları ilə qırmızı-qan rəngli dəmir 3- rodanid verir:



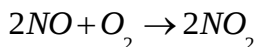
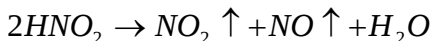
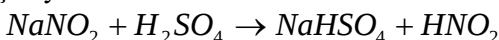
İŞİN GEDİŞİ: Saat şüşəsinə 2 damcı kalium-rodanid və 1 damcı dəmir 3-xlorid məhlulu tökülür. Rəngin dəyişməsi müşahidə edilir.

III analitik qrup anionların səciyyəvi reaksiyaları

III analitik qrup anionlarına nitrit NO_2^- , nitrat NO_3^- və asetat CH_3COO^- ionları daxildir. Bu anionların gümüş və barium duzları suda həll olur. Bu qrupun qrup reaktivı yoxdur.

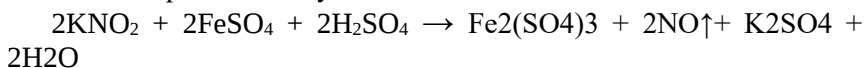
NO_2^- - **nitrit ionunun reaksiyaları**. NO_2^- ionu nitrit turşusunun anionudur. Nitrit turşusu davamsız və zəif turşudur. Nitritlər turşu ilə müqayisədə davamlıdır, suda həll olur. Gümüş-nitrit soyuq suda pis, qızdırdıqda isə yaxşı həll olur.

1. *Duru sulfat turşusu* nitritləri soyuqda qonur rəngli azot – dioksida parçalayır:

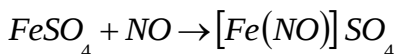


İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı natrium – nitrit NaNO_2 məhluluna 2 damcı duru sulfat turşusu əlavə edilir. Ağ kağız fonunda ayrılan qonur rəngli qaz - NO_2 müşahidə edilir.

2. *İkivalentli dəmir duzları* nitritləri turş mühitdə azot – monooksida qədər reduksiya edir:



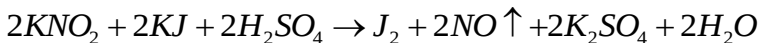
Azot-monooksid FeSO_4 ilə qonur rəngli davamsız kompleks birləşmə əmələ gətirir:



İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 2 damcı yeni hazırlanmış qatı FeSO_4 məhlulu töküb, üzərinə 1 damcı duru H_2SO_4 əlavə edərək turş

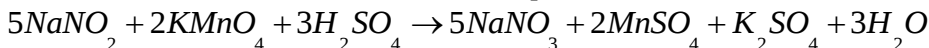
mühit yaradılır. Sonra ehtiyatla sanaq şüşəsinin divarı ilə nitrit ilə süzülür ki, məhlul qarışmasın. Məhlulların görüşdüyü yerdə tünd – qonur rəng əmələ gəlir.

3. *Kalium – yodid KJ* turş mühitdə nitritlər ilə sərbəst yoda qədər oksidləşir:



İŞİN GEDİŞİ: 2 damcı kalium – yodid məhluluna 1 damcı duru sulfat turşusu, 2 damcı kalium-nitrit məhlulu və 0,5 ml xloroform əlavə edilir. Qarışdıraraq, xloroform layında rəngin əmələ gəlməsi müşahidə edilir.

4. *Kalium–permanqanat KMnO₄* məhlulu sulfat turşusu mühitində 50°C–60°C-də nitritləri nitratlara qədər oksidləşdirir:

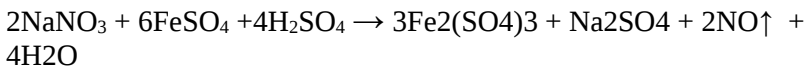


Reaksiya kalium–permanqanatın rəngsizləşməsi ilə gedir. Bu reaksiya vasitəsilə nitritləri nitratlardan fərqləndirmək olar.

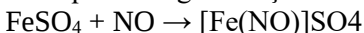
İŞİN GEDİŞİ: 2–3 damcı nitrit məhluluna 1–2 damcı 10%-li sulfat turşusu və 1 damcı 0,05 N *KMnO₄* məhlulu əlavə edilərək su hamamında qızdırılır və məhlulun rəngsizləşməsi müşahidə edilir.

NO_3^- – nitrat ionunun reaksiyaları. NO_3^- – nitrat ionu nitrat turşusunun anionudur. Nitrat turşusu qüvvətli oksidləşdiricidir. Nitratlar suda həll olur.

1. *Dəmir 2–sulfat FeSO₄* nitrat turşusu və ya duzları ilə oksidləşərək azot –monooksid *NO* əmələ gətirir. Reaksiya qatı *H₂SO₄* -ün iştirakı ilə gedir:



Azot -monooksid *FeSO₄* ilə qonur rəngli birləşmə əmələ gətirir:



NO_2^- ionu ilə də eyni birləşmə əmələ gəlməsinə baxmayaraq, reaksiyanın gedişinə əsasən bu ionları ayırmaq olur. Məhlulda nitrit və ya nitrat ionlarından hansı olduğu məlum deyilsə, onda reaksiyanı əvvəlcə duru *H₂SO₄* ilə aparılır. Əmələ gələn qonur rəngli birləşmə

NO_2^- ionunun varlığını göstərir. Belə olmadığı halda reaksiya qatı H_2SO_4 ilə təkrar edilir. Əmələ gələn qonur rəngli həlqə NO_3^- – ionunun olduğunu göstərir.

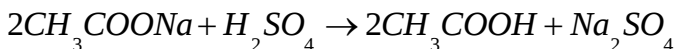
İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 2–3 damcı su və 2–3 quru $FeSO_4$ dənəcikləri yerləşdirilir. 2 damcı $NaNO_3$ məhlulu əlavə edərək sınaq şüşəsi su ilə soyudulur. Ehtiyatla sınaq şüşəsinin divarı ilə 2–3 damcı qatı sulfat turşusu damızdırılır. Məhlulların təmas yerində qonur rəngli həlqə əmələ gəlir.

2. *Difenilamin* $(C_6H_5)_2NH$ turş mühitdə nitrat turşusu ilə oksidləşərək, intensiv göy rəngli məhlul əmələ gətirir. NO_2^- , CrO_4^{2-} və digər oksidləşdiricilər də bu reaksiyanı verir.

İŞİN GEDİŞİ: yaxşı yuyulmuş və qurudulmuş saat şüşəsi üzərinə 3–4 damcı difenilamin, qatı sulfat turşusu və 1 damcı natrium-nitrat məhlulu tökülür. Qarıxdırdıqda intensiv göy rəng müşahidə olunur.

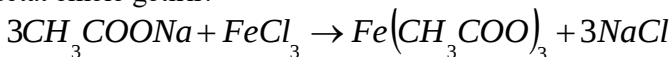
CH_3COO^- – **asetat ionunun reaksiyaları.** CH_3COO^- – asetat ionu zəif turşu olan CH_3COOH – sirkə turşusunun anionudur. Əksər duzları suda həll olur.

1. *Sulfat turşusu* H_2SO_4 sirkə turşusunu duzlarından sıxışdırıb çıxardıqda (əsasən qızdırdıqda) onu xarakterik iyinə görə təyin etmək olar:

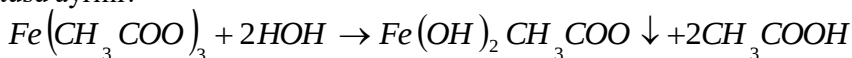


İŞİN GEDİŞİ: Sınaq şüşəsinə 6–8 damcı natrium–asetat məhlulu və 6 damcı sulfat turşusu məhlulu tökərək zəif qızdırılır.

2. *Dəmir 3– xlorid* $FeCl_3$ asetat ionu ilə qırmızı – qonur rəngli dəmir 3– asetat əmələ gətirir:

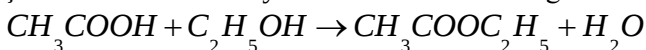


Su ilə durulaşdıraraq qızdırdıqda alınan duzun hidrolizi nəticəsində qırmızı – qonur rəngli dəmir 3-dihidroksido – asetat çöküntüsü ayrılır:



İşin Gedişi: 8 damcı natrium–asetat məhluluna 3–4 damcı dəmir 3–xlorid məhlulu və 1 damcı isti su əlavə edilir. Məhlulu soyutduqda qırmızı – qonur rəngli çöküntünün alınması müşahidə edilir.

3. *Etil spirti* sirkə turşusu və onun duzları ilə qatı sulfat turşusunun iştirakında xarakterik iyli etilasetat efiri əmələ gətirir:



Analoji reaksiya amil spirti ilə də gedir.

İşin Gedişi: 8–10 damcı natrium–asetat məhluluna 8 damcı sulfat turşusu məhlulu və etil spirti əlavə edib su hamamında qızdırdıqdan sonra, içərisində soyuq su olan stəkana boşaldılır. Etilasetat efinin xoş iyi hiss olunur.

Anionların sistemli analizi

Tədqiq olunan məhlulda SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- ionları ola bilər. Bu anionların əksəriyyəti bir – birinin təyininə mane olmadığı üçün onların ayrılmasına ehtiyac olmur. Anionların təyini tədqiq olunan məhlulu hissələrə bölməklə fərdi aparılır.

Anionların tədqiqi zamanı onların kalium, natrium və ammonium duzları məhlullarından istifadə olunur. Belə ki, II, III və IV analitik qrup kationlarının duzlarının əksəriyyəti suda çətin həll olur.

SINAQ TƏCRÜBƏLƏRİ

1. **Xarici əlamətinə əsasən.** Əgər məhlul rəngsizdirsə, deməli onda CrO_4^{2-} və $Cr_2O_7^{2-}$ ionları yoxdur. Sarı və ya narıncı rəng bu ionların varlığını göstərir.

2. **Məhlulun mühitinə təyini.** Məhlulun pH-ı götürülmüş nümunədə universal lakmus kağızı vasitəsilə təyin edilir. $pH \leq 2$ olduqda, məhlulda SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- ionları yoxdur. pH-ın

böyük qiymətlərində bu anionlar mövcud ola bilər. Qələvi mühitdə anionların hamısının olması mümkündür.

3. **I analitik qrup anionlarının təyini üçün sınaq.** pH-ı 7-9 olan 2 damcı tədqiq olunan məhlulda 2 damcı BaCl₂ məhlulu əlavə edilir. Ağ çöküntünün əmələ gəlməsi bir və ya bir neçə I qrup anionunun olduğunu göstərir.

4. **II analitik qrup anionlarının təyini üçün sınaq.** 2 damcı tədqiq olunan məhlulda 2N nitrat turşusu ilə turş mühit yaradaraq, üzərinə 3–4 damcı gümüş–nitrat məhlulu əlavə edilir. Əmələ gələn çöküntü II analitik qrup anionlarının mövcudluğunu göstərir.

5. **Reduksiyaedici anionların təyini üçün sınaq.** 5 damcı tədqiq olunan məhlulda 2N H₂SO₄ məhlulu tökərək turş mühit yaradılır. 0,1N KMnO₄ (və ya yod) məhlulunu damcı – damcı əlavə edib, hər damcıdan sonra sınaq şüşəsini çalxalayrlar. Məhlulun rəngsizləşməsi bir və ya bir neçə reduksiyaedici anionun SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, S²⁻ mövcudluğunu göstərir.

6. **Oksidləşdirici anionların təyini üçün sınaq.** 3 damcı tədqiq olunan məhlulda 1–2 damcı 2N H₂SO₄ ilə turş mühit yaradılır. 4–5 damcı xloroform və 1 damcı KJ məhlulu əlavə edilir, çalxalanır. Xloroform layının moruğu – bənövşəyi rəngə boyanması NO₂⁻ və ya CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻ ionlarının mövcudluğunu göstərir.

Məhlulda eyni vaxtda qüvvətli reduksiyaedici və oksidləşdirici (məsələn, NO₂⁻ və J⁻, Cr₂O₇²⁻ və J⁻) mövcud ola bilməz.

7. **Uçucu turşuların anionlarının təyini üçün sınaq.** Tədqiq olunan məhluldan 6 damcı götürüb 1–2 damcı 2N H₂SO₄ ilə turş mühit yaradılır. Ayrılan qabarcıqlar məhlulda CO₃²⁻ ionunun mövcudluğunu göstərir. Məhlul zəif qızdırılır. Yanan kükürd iyi verən qazın ayrılması SO₃²⁻ anionunun mövcudluğunu göstərir.

Kükürd ayrılaraq məhlulu bulandırır və SO₂-nin spesifik iyi hiss olunursa, deməli, məhlulda S₂O₃²⁻ ionları var. Lax yumurta iyi verən qazın ayrılması məhlulda sulfid ionunun S²⁻ olduğunu göstərir. Ayrılan kəskin iyli qonur qaz nitrit ionunun NO₂⁻ varlığını göstərir.

Sirkə turşusunun xarakterik iyi məhlulda asetat ionunun CH₃COO⁻ olduğunu göstərir.

Sınaq təcrübələrinə əsasən məhlulda ehtimal olunan və olunmayan anionlar haqqında fikir yürütmək olar. Bu analizi

sadələşdirir. Bundan sonra anionların sistematik analizinə başlamaq olar.

I qrup anionlarının təyini

SO_4^{2-} anionunun təyini. 2 damcı tədqiq olunan məhlulə 1–2 damcı BaCl_2 məhlulu əlavə edilir. Əmələ gələn çöküntünü 2N HCl və ya 2N HNO_3 -də həll olması yoxlanılır. Əgər çöküntü turşunun artdığında həll olmur, deməli məhlulda SO_4^{2-} anionu vardır.

SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} anionlarının təyini. S^{2-} ionu II qrupa aid olduğuna baxmayaraq, o SO_3^{2-} və $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ionları ilə birlikdə təyin edilir.

a) SO_3^{2-} ionunun təyini və ayrılması.

Sentrifuqanın sınaq şüşəsinə 20 damcı tədqiq olunan məhluldan töküb üzərinə tam çökməyə qədər SrCl_2 və ya $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ məhlulu əlavə edilir.

Sınaq şüşəsini 10–15 dəqiqə saxlayaraq sentrifuqalayrlar. Sentrifuqatı ayıraraq, çöküntünü 3–4 dəfə distillə suyu ilə yuyurlar.

Çöküntüdə SrSO_3 , SrSO_4 kimi stronsiumun çətin həll olan duzları ola bilər. Yuyulmuş çöküntünü duru xlorid turşusu ilə işləyirlər. Əmələ gələn məhlulə damcı – damcı yodlu su əlavə edirlər. Yodlu suyun rəngsizləşməsi SO_3^{2-} ionunun varlığını göstərir.

b) S^{2-} ionunun təyini və ayrılması.

Stronsium duzları ayrıldıqdan sonra sentrifuqata (neytral və ya zəif qələvi mühitdə) kadmium duzu məhlulu əlavə edirlər. Sarı çöküntünün əmələ gəlməsi S^{2-} ionunun varlığını göstərir.

Tam çökməyə nail olduqdan sonra, məhlulu sentrifuqalayrlar. Sentrifuqatı ayıraraq çöküntünü yuyurlar. Çöküntüyə 1–2 damcı CuSO_4 məhlulu əlavə edirlər. Çöküntünün qaralması sulfat ionunun mövcudluğunu göstərir.

c) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ionunun təyini. Çöküntüdən ayrılan sentrifuqatda SO_3^{2-} ionları və onlara mane olmayan digər anionlar mövcuddur. 3 damcı sentrifuqata 4–5 damcı AgNO_3 əlavə edirlər. Əmələ gələn ağ çöküntünün saralması, qonurlaşaraq qaralması $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ionlarının varlığını göstərir.

CO_3^{2-} anionunun təyini. CO_3^{2-} ionunun təyininə SO_3^{2-} və $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ionları mane olur. Buna görə də onlar sınaq məhlulunda təyin

olunmuşdursa, onları kənar etmək lazımdır. Bu ionları oksidləşdirərək kənar edirlər. Sınaq şüşəsinə 5–6 damcı tədqiq olunan məhluldan töküb 10–12 damcı 3 %-li H_2O_2 əlavə edərək su hamamında qızdırırlar.

Qazları təyin edən cihaza alınan məhlulu töküb 10 damcı 2N HCl məhlulu əlavə edirlər. CO_2 -nin ayrılmasını qatı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ və ya $\text{Ba}(\text{OH})_2$ məhlulunun bulanmasına əsasən təyin edirlər.

CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anionlarının təyini. Məhlulun sarı və ya narıncı rəngdə olması bu ionların mövcudluğunu göstərir.

5 damcı H_2O_2 –in üzərinə 3 damcı H_2SO_4 , 8 damcı efir və 2-3 damcı tədqiq olunan məhlul əlavə edib çalxalayırlar. Efir layının intensiv göy rəngə boyanması nadxrom turşusunun varlığını göstərir.

PO_4^{3-} anionunun təyini. PO_4^{3-} ionunu ammonium-molibdat məhlulu ilə təyin etməzdən əvvəl SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, və S^{2-} ionlarını kənar etmək lazımdır. Bunun üçün 2 damcı tədqiq olunan məhlula 1 damcı HNO_3 (1:1) məhlulu əlavə edib, 5-7 dəqiqə qaynayan su hamamında qızdırırlar. Alınan məhlula 10 damcı ammonium-molibdat məhlulu əlavə edirlər. Sarı rəngli çöküntünün əmələ gəlməsi PO_4^{3-} ionlarının varlığını göstərir. Maqnezial qarışıqla yoxlama reaksiyası aparmaq olar

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ anionunun təyini. 4 damcı tədqiq olunan məhlula turş mühit alınana qədər 2N H_2SO_4 məhlulu əlavə edərək lakmus kağızı ilə yoxlayırlar. Sonra 3–4 damcı turşudan əlavə edirlər. Sınaq şüşəsində məhluldan bir qədər götürüb su hamamında 5 dəqiqə qızdırırlar. Soyudaraq damcı–damcı 0,1N KMnO_4 məhlulu əlavə edirlər, məhlul rəngsizləşir. Rəng itmədikdə yenə 1 damcı KMnO_4 məhlulu əlavə edərək məhlulu qızdırırlar. Bu zaman rəngin itməsi $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ionlarının mövcudluğunu göstərir.

II qrup anionlarının təyini

Br^- və I^- ionlarının təyini eyni vaxtda aparılır. Lakin təyinatın üsulu məhlulda reduksiyaedici ionların varlığından asılıdır.

a) *Reduksiyaedicilər olmadıqda:* sınaq şüşəsinə tədqiq olunan məhluldan 4 damcı töküb, üzərinə 1 damcı 2N H_2SO_4 məhlulu, 0,5 ml xloroform və damcı–damcı xlorlu su əlavə edirlər. Hər damcıdan sonra sınaq şüşəsini çalxalayırırlar. Əvvəlcə xloroform layında əmələ gələn

moruğu rəng J^- ionlarının varlığını göstərir. Yenə əlavə olunan xlorlu su sarı rəng verirsə, məhlulda Br^- ionları vardır.

b) *Reduksiyaedicilər olduqda*: Br^- və J^- ionlarının xlorlu su ilə təyini zamanı məhluldakı SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ və S^{2-} ionları bu təyinatə mane olur. Buna görə onları kənar etmək lazımdır. Bunun üçün 8-10 damcı tədqiq olunan məhlulə 2N H_2SO_4 məhlulu əlavə edib qaynayan su hamamında 10 dəqiqə qızdırırlar. Kənarlaşmanın tam olmasını yoxlamaq üçün sınaq şüşəsinə 2 damcı məhlul tökərək üzərinə 1 damcı yod məhlulu əlavə edirlər. Əgər yod məhlulu rəngsizləşirsə, qızdırmanı davam etdirirlər. O vaxta qədər qızdırmaq lazımdır ki, ayrıca götürülmüş nümunədə yodun rəngsizləşməsi dayansın. Sonra məhlulu soyudaraq Br^- və J^- ionlarını təyin edirlər.

Cl^- anionunun təyini. Bu ionun təyini metodu məhlulda bromid və yodid ionlarının varlığından asılıdır.

a) *Br^- və J^- ionları olmadıqda*: 2 damcı tədqiq olunan məhlulə 2 damcı HNO_3 və 1-2 damcı $AgNO_3$ məhlulu əlavə edirlər. Ağ rəngli çöküntünün əmələ gəlməsini müşahidə edirlər. Çöküntüyə tam həll olana qədər qatı ammoniyak məhlulu əlavə edirlər. Əmələ gələn $[Ag(NH_3)_2]Cl$ məhluluna damcı–damcı qatı HNO_3 məhlulunun artığını əlavə edirlər. Ağ çöküntünün ayrılması xlorid ionlarının varlığını göstərir.

b) *Br^- və J^- ionları olduqda*: təyinat gümüş–xlorid, gümüş–bromid və gümüş–yodid məhlullarının ammonium–karbonatda müxtəlif həllolmasına əsaslanır. Göstərilən halogenidlərdən yalnız $AgCl$ ammonium–karbonatda kompleks əmələ gətirməklə həll olur. Bu da Cl^- ionlarının digər halogenidlərdən ayrılmasına imkan yaradır.

Sınaq şüşəsinə 3 damcı tədqiq olunan məhlul, 1-2 damcı nitrat turşusu töküüb, damcı–damcı qatı gümüş – nitrat məhlulu əlavə edirlər.

Halogenid ionlar tam çökdükdə məhlulu sentrifugalayırlar. Sentrifugatı atırlar. Çöküntünü məhluldan gümüş ionları olmayana qədər 3-4 dəfə isti su ilə yuyurlar. Sonra çöküntüyə 5-6 damcı 20%-li ammonium–karbonat məhlulu əlavə edib şüşə çubuqla qarışdırır və sentrifugalayırlar. Şəffaf sentrifugata qatı HNO_3 əlavə edirlər.

Məhlulun bulanması və ya ağ çöküntünün əmələ gəlməsi xlorid ionunun varlığını göstərir.

SCN^- anionunun təyini. 1 damcı tədqiq olunan məhlulda 1 damcı dəmir 3–xlorid əlavə edirlər. SCN^- ionları mövcud olduqda dəmir 3–rodanidin əmələ gəlməsi nəticəsində qırmızı rəngli məhlul yaranır.

III qrup anionlarının təyini

NO_2^- anionunun təyini. Nitrit anionunu sınaq təcrübələrində tədqiq olunan məhlulda sulfat turşusu ilə təsir etdikdə ayrılan kəskin iyli qonur rəngli qazın ayrılması ilə təyin edirlər. Bununla belə, yoxlama təcrübələrinin aparılması vacibdir.

1. NO_2^- anionu tədqiq olunan məhlulda 1 damcı qatı sulfat turşusu və 1 damcı antipirin əlavə etdikdə yaşıl – zümrüdü rəngin əmələ gəlməsinə əsasən təyin olunur.

2. 1-2 damcı tədqiq olunan məhlulda 1 damcı H_2SO_4 və etakridin məhlulu əlavə etdikdə əmələ gələn tünd qırmızı rəng nitrit ionlarının varlığını göstərir.

NO_3^- anionunun təyini. Məhlulda NO_2^- ionu olmadıqda NO_3^- ionu difenilamin və ya dəmir 2 – sulfat vasitəsilə təyin olunur.

Məhlulda NO_2^- ionu mövcud olduqda onu kənar etmək lazımdır. Bunun üçün məhlulu bərk ammonium–xlorid və ya ammonium–sulfat ilə azot qabarcıqlarının ayrılması kəsilmə qədər qaynadırlar. Sonra NO_3^- -ü yuxarıdakı üsulla təyin edirlər.

CH_3COO^- anionunun təyini. Bu ionu da sınaq təcrübələrində təyin edirlər. Anionu etil–sirkə efirinin alınması və ya $FeCl_3$ vasitəsilə təyin etmək olar.

Asetat ionunun $FeCl_3$ ilə təyininə CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , SO_3^{2-} mane olur. Onları kənar etmək üçün 5 damcı tədqiq olunan məhlulda damcı –damcı barium–xlorid məhlulu əlavə edib, tam çökməyə nail olurlar. Sentrifuqalayıb şəffaf sentrifugatın mühitini təyin edib (neytral

və ya zəif – əsasi mühit) $FeCl_3$ ilə reaksiyasını aparırlar. Bu zaman J^- ionu təyin olunmuşsa, onu $AgNO_3$ -in təsiri ilə məhluldan kənar edirlər.

Fərdi götürülmüş maddənin analizi

Analiz üçün suda həll olan, bir kationdan və bir aniondan ibarət duz götürülür. Verilmiş 0,5 q duz 10 ml distillə suyunda həll edilir.

Kationun təyini

Kationun qrupunun təyini: Ən əvvəl kationun hansı analitik qrupa aid olduğu müəyyən olunmalıdır. Buna görə aşağıdakı sınaq təcrübələri aparılır:

1. 2-3 damcı tədqiq olunan məhlulə 3-4 damcı HCl məhlulu əlavə olunur. Çöküntünün ayrılması kationun II qrupa aid olmasını göstərir.

2. 2-3 damcı tədqiq olunan məhlulə 5 damcı etil spirti və 3 damcı $2N H_2SO_4$ məhlulu əlavə edilir. Çöküntünün əmələ gəlməsi kationun III analitik qrupa aid olmasını göstərir.

3. 2-3 damcı tədqiq olunan məhlulə 2 damcı $NaOH$ məhlulu əlavə olunur, qarışdırılır, əmələ gələn çöküntü həll olması müşahidə olunursa, kation IV analitik qrupa aiddir.

Çöküntü qələvinin artığında həll olmur, onda əlavə sınaq təcrübəsi aparılır: 4 damcı tədqiq olunan məhlulə 3-4 damcı qatı ammoniyak məhlulu əlavə olunur. Əmələ gələn çöküntü dərhal həll olarsa, kation IV qrupa, həll olmazsa V qrupa aiddir.

Əgər tədqiq olunan məhlul heç bir qrup reaktivi ilə çöküntü əmələ gətirmirsə, onda kation I qrupa aiddir.

Kationun təyini. Qrupu müəyyənləşdirdikdən sonra, duzun tərkibinə hansı kationun daxil olduğu təyin edilir. Bu halda sistematik

analiz aparmağa ehtiyac yoxdur, çünki duzun tərkibində bir kation var. Bu və ya digər kationun olması fərdi reaksiyalar vasitəsilə müəyyən edilir.

Səhv etməmək üçün kation I və III qrupa aiddirsə, təyinatın ardıcıl aparılması unudulmamalıdır. Ardıcılığa riayət edilməzsə, bir kation başqası ilə səhv salına bilər. Əgər kation digər qruplara aiddirsə, ardıcılıq istənilən kimi ola bilər. Qələvinin təsiri ilə çöküntü əmələ gəlsə, rənginə görə kationu təyin etmək olar.

Hər bir kationun təyinatı üçün spesifik reaksiyalar tətbiq edilir.

Anionun təyini

A. Kation ağır metalın ionu deyildirsə (yəni Mg^{2+} və ya I, III analitik qruplarına aiddirsə), anionun təyini məhlulu əvvəlcədən işləmədən aparmaq olar.

Əvvəl anionun qrupunu müəyyən etmək lazımdır. Bunun üçün aşağıdakı təcrübələri aparmaq lazımdır.

Sınaq şüşəsinə 2 damcı tədqiq olunan məhlul və 2 damcı $BaCl_2$ məhlulu əlavə edilir. Çöküntünün əmələ gəlməsi anionun I qrupa aid olduğunu göstərir.

Əgər $BaCl_2$ çöküntü əmələ gətirməzsə, onda təyinat II qrup aniona görə aparılır. Bunun üçün 2 damcı tədqiq olunan məhlulu 2 damcı duru HNO_3 məhlulu ilə turşulaşdırır və 1-2 damcı $AgNO_3$ əlavə edirlər. Çöküntünün ayrılması anionun II qrupa aid olduğunu göstərir. Əgər həm $BaCl_2$, həm də $AgNO_3$ məhlulu ilə çöküntü ayrılmazsa, onda təyin olunan anion III qrupa aiddir.

Analitik qrupu müəyyən etdikdən sonra duzun tərkibinə hansı anionun daxil olduğu müəyyənləşdirilir. Bu məqsədlə, qrup anionlarına yoxlama reaksiyaları aparılır. Səhvlərə yol verməmək üçün barium və gümüş duzlarının çöküntülərinin turşularda və digər reaktivlərdə həll olmasına fikir vermək lazımdır.

Anionu təyin etmək üçün reaksiya aparmaqla kifayətlənmək olmaz. Əlavə olaraq heç olmazsa, aniona daha bir spesifik reaksiya aparmaq lazımdır.

B. Kation ağır metalların ionu olarsa, bu halda anionu təyin etməmişdən əvvəl kationu kənar etmək lazımdır, çünki o sonrakı təyinatlara mane olacaq. Kənarlaşdırma Na_2CO_3 köməyi ilə aparılır.

Anionların təyinatı aparılacaq 2 ml məhlulə Na_2CO_3 məhlulu çöküntü tam ayrılana qədər aparılır. Qarışıq su hamamında 5-7 dəqiqə müddətində qızdırılır, tam çökmə yoxlanılır və sentrifüqalanır. Şəffaf məhlul ayrılaraq 2 bərabər olmayan yerə bölünür. Çöküntü atılır. Filtratın çox hissəsini duru nitrat turşusu, digər az hissəsini (NO_2^- və NO_3^- ionlarının təyini üçün) sirkə turşusu ilə neytrallaşdırırlar. Bunun üçün turşunu məhlulə damcı–damcı qarışdıraraq əlavə edirlər. Hər damcıdan sonra məhlulu lakmus kağızı ilə yoxlayırlar, kağız zəif, lakin aydın şəkildə qırmızı rəngə boyanmalıdır. Məhlulu CO_2 tam kənar edilənə qədər su hamamında qızdırırlar. Neytrallaşmadan sonra alınan məhlulda anionu təyin edirlər. Əvvəlcə nitrat turşusu ilə neytrallaşdırılmış məhlulda anionların təyini aparılır. Bunun üçün $BaCl_2$ ilə sınaq təcrübəsi aparırlar. Əgər nəticə müsbətdirsə, anion I qrupa aiddir. Bu halda ağır metalların kationlarının bu anionlarla əmələ gətirdiyi duzların pis həll olmasını nəzərə almaq lazımdır. Buna görə bu və ya digər anionun varlığını təyin etmək üçün, onun mövcud olan kationla duzunun həllolan duz olduğuna əmin olmaq lazımdır. $BaCl_2$ ilə mənfi nəticə alındıqda gümüş – nitrat ilə sınaq təcrübəsi aparırlar. Çöküntünün əmələ gəlməsi II qrup anionlarının varlığını göstərir. Əgər nə $BaCl_2$, nə də $AgNO_3$ ilə çöküntü alınmırsa, onda təyin olunacaq anionun III qrupa aid olduğunu ehtimal etmək olar. Bu halda asetat ionu təyinatını nitrat turşusu ilə neytrallaşdırılmış məhlulda aparırlar. NO_2^- və NO_3^- ionlarını təyin etmək üçün isə digər məhlulu, yəni sirkə turşusu ilə neytrallaşdırılmış məhlulu tədqiq edirlər.

Bir neçə duz qarışığının analizi

Tədqiq olunan nümunənin tərkibində Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- ionları ola bilər. Əvvəlcə qarışığı vizual nəzərdən keçirirlər. Rənginə, eynicinsli olub – olmamasına görə nümunədə olan duzların ehtimal olunan sayını təyin edirlər. Sonra qarışığı üç hissəyə bölürlər. Bir hissədə anionları, ikincidə kationları təyin edirlər, üçüncü hissədən isə əlavə yoxlamalar aparmaq üçün istifadə olunur.

Analizi kationları təyin etməklə başlayırlar. Belə ki, bir sıra kationların mövcudluğu bəzi anionların yoxluğunu göstərir.

Məsələn, məhlulda Ba^{2+} kationu varsa, bu SO_4^{2-} ionunun yoxluğunu göstərir. Məhlulda Mn^{2+} ionu ilə yanaşı SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , Cr_2O_7 , S^{2-} ionları mövcud ola bilməz.

Qarışığın bir hissəsini 3 ml distillə suyunda həll edib kationların analizini aparırlar. Digər hissəsini eyni miqdar suda həll edib anionları analiz edirlər. Məhlulda hansı anionların olma ehtimalını nəzərə alırlar.



MİQDARİ ANALİZ VƏ ONUN METODLARI

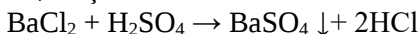
Miqdari analizin vəzifəsi – tədqiq olunan maddənin tərkibinə daxil olan ayrı-ayrı komponentlərin miqdarını təyin etməkdən ibarətdir. Miqdari analiz bir çox sahələrə, o cümlədən, metallurgiya, inşaat materialları, tibb, biokimya, yeyinti məhsullarının kimyası, farmakologiya və s. tətbiq edilir.

Bütün miqdari analiz metodları kimyəvi, fiziki-kimyəvi və fiziki üsullarla yerinə yetirilir. Kimyəvi metoda qravimetrik, titrimetrik və qaz analizi, fiziki-kimyəvi metoda fotometrik, elektrokimyəvi və xromotoqrafik analiz, fiziki metoda spektral, lyuminisens analiz və s. daxildir. Kimyəvi metodlardan qravimetrik və titrimetrik metodları nəzərdən keçirəcəyik.

Miqdari analiz makro-, mikro- və yarım mikro üsullarla yerinə yetirilir. Makroanalizdə təyin ediləcək bərk nümunə 0,1 q və daha çox, istifadə olunan məhlul isə on millilitrlə götürülür. Yarım mikroanalizdə nümunə 10mq-dan 50 mq-a qədər, mikroanalizdə isə 10 mq-dan çox olmayaraq götürülür. Bu metodda istifadə olunan məhlulların həcmi 1/10 ml-dən bir neçə millilitrə qədər olur. Daha dəqiq nəticə əldə etmək lazım gəldiyi hallarda dəqiq cihazlar və daha həssas tərəzi – mikrotərəzilərdən istifadə olunur.

Miqdari analizin bir neçə metodunu nəzərdən keçirək.

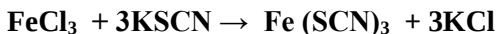
1. Qravimetrik (çəki) analiz. Qravimetrik analiz təmiz halda və ya tərkibi məlum birləşmə şəklində ayrılan maddə kütləsinin təyin edilməsinə əsaslanır. Məsələn., Ba^{2+} ionunu təyin etmək üçün onu durulaşdırılmış H_2SO_4 ilə çökdürürlər:



Alınmış BaSO_4 filtrlənir, yuyulur, közərdilir və dəqiq çəkilir. BaSO_4 çöküntüsünün kütləsi və formuluna əsasən nümunədə bariumun miqdarını təyin edirlər. Qravimetrik analiz çox əməliyyatlı və çətin olmasına baxmayaraq dəqiq nəticə verir.

2. Titrimetrik (həcmi) analiz. Titrimetrik analiz təyin ediləcək komponentlə reaksiya zamanı sərf olunan reaktivin həcmnin dəqiq ölçülməsinə əsaslanır. Reaktiv olaraq qatılığı məlum olan məhlul – titrli məhlul götürülür. Təyin ediləcək maddənin ekvivalent miqdarı qədər reaktiv əlavə edildikdə, yəni reaksiyanın başa çatma anı müxtəlif üsullarla təyin olunur. Titrilmə zamanı tədqiq ediləcək maddənin ekvivalent miqdarı qədər reaktiv əlavə olunur. Reaksiyaya sərf olunan maddənin həcmi və dəqiq qatılığını bilərək, təyin ediləcək maddənin miqdarı hesablanır. Titrimetrik analiz qravimetrik analiz qədər dəqiq nəticə verməyə də, onun əsas üstünlüyü təyinatın sürətlə yerinə yetirilməsidir. Titrimetrik analizdə əsasən 4 qrup reaksiyalar tətbiq olunur: neytrallaşdırma, çökmə, oksidləşmə-reduksiya və kompleks əmələgəlmə reaksiyaları.

3. Fotometriya metodları. Bu metodlar təyin ediləcək məhlulun işıq şüasını udma, keçirmə, səpməsinin ölçülməsinə əsaslanır. Bir çox fotometrik metodlarda rəngli reaksiyalardan, yəni məhlulun rənginin dəyişməsi ilə gedən reaksiyalardan istifadə olunur. Maddənin miqdarının rəngin intensivliyinə görə təyininə əsaslanan metod *kolorimetriya* adlanır. Məsələn, dəmirin miqdarını təyin etmək üçün qırmızı rəngli məhlulun əmələ gəlməsi ilə nəticələnən reaksiyadan istifadə olunur:



Məhlulda rəngin intensivliyinin qiymətləndirilməsi vizual və ya cihazlar vasitəsilə həyata keçirilir.

Bəzən təyin ediləcək maddəni az həll olan birləşməyə çevirir və bulantısının intensivliyinə əsasən miqdarı haqqında fikir yürüdürlər. Bu prinsipə əsaslanan metod nefelometriya adlanır. Kolorimetriya və nefelometriya metodlarından analiz olunan maddənin tərkibində təyin ediləcək komponentin miqdarı az olduqda istifadə edirlər. Bu metodun dəqiqliyi qravimetrik və titrimetrik metodları ilə müqayisədə azdır.

4. Elektrokimyəvi metodlar. Bu metodlara elektrogravimetrik, potensiometrik, konduktometrik və polyaroqrafik analiz daxildir.

Elektrogravimetrik metod metalları təyin etmək üçün tətbiq olunur. Kütləsi məlum elektrodda təyin olunacaq maddəni elektroliz vasitəsilə çökdürürlər. *Potensioimetriya və konduktometriya* elektrotitrlemə metodlarına aiddir. Təyin edilən məhlulda, titrləmənin sona çatması məhlulun elektrikkeçirmə qabiliyyətinin və ya tədqiq olunan məhlulda yerləşdirilmiş elektrodun potensialının ölçülməsi ilə müəyyən edilir. Məhlulun eyni zamanda pH-ni təyin etmək üçün potensiometrik metod tətbiq edilir. Təyinat sistemin hidrogen ionunun qatılığından asılı olan elektrik hərəkət qüvvəsinin ölçülməsinə əsaslanır.

Polyaroqrafik metodda təyin olunan ionun miqdarı haqqında tədqiq olunan məhlulun polyaroqraf adlanan damcı cıvə katodlu xüsusi cihazda elektrolizindən alınan volt-ampere əyrisinin (polyaroqram) xarakterinə əsasən mülahizə yürüdülür. Bu metod yüksək həssaslığı ilə seçilir. Polyaroqrafik metodla bir məhlulda, kimyəvi ayrılma aparmadan müxtəlif elementləri həm vəsfi, həm də miqdarı təyin etmək olur.

5. Xromatoqrafik metod həll olan maddələrin (ionların) müxtəlif bərk maddələr (adsorbent) tərəfindən seçici adsorbsiya olunması hadisəsindən istifadə olunmasına əsaslanır. Adsorbent aktivləşdirilmiş alüminium-oksidi, permutit, sintetik qatran və s. ola bilər. Xromatoqrafik metod vəsfi və miqdarı analizlərdə tətbiq olunur. Bu metod xüsusilə müxtəlif maddə və ionları ayırmaq üçün geniş tətbiq edilir.

Səhvlərin təsnifatı

Miqdarı analizdə alınan nəticə, bir qayda olaraq həmişə təyin olunan maddənin həqiqi miqdarından fərqlənir. Deməli, ölçmələrin nə dərəcədə diqqətlə və səliqə ilə aparılmasından asılı olmayaraq səhvə yol verilir. Öz xarakterinə görə bu səhvlər sistematik, təsadüfi və kobud səhvlərə bölünür.

Sistematik səhvlər səbəbi məlum olan səhvlərdir. Belə səhvlər müəyyən səbəblər üzündən yaranaraq artma və ya azalma istiqamətində analizin nəticəsinə təsir göstərir. Sistematik səhvlərin aşağıdakı növləri

var: metodik səhvlər, cihazların və reaktivlərin tətbiqindən asılı olan səhvlər, əməliyyat səhvləri və fərdi səhvlər.

Metodik səhvlər istifadə olunan analiz metodlarının xüsusiyyətlərindən asılıdır. Bu növ səhvlər miqdarı analizin nəticələrinə ciddi təsir göstərir ki, onları da aradan qaldırmaq çətinlik törədir. İkinci qrup sistematik səhvlər analizdə istifadə olunan cihazların, ölçü qablarının və analitik tərəzilərin lazımi dərəcədə dəqiq olmaması ilə əlaqədardır. Bundan başqa analizdə istifadə olunan məhlulların və reaktivlərin təmizlik dərəcəsi də sistematik xəta törədir.

Əməliyyat səhvləri analitik əməliyyatları dəqiq yerinə yetirmədikdə ortaya çıxır, məsələn, çöküntünü lazımi qədər yumadıqda və ya onu həddindən çox yuduqda.

Fərdi səhvlər fərdi bacarıqdan asılıdır. Məsələn, titrləmə zamanı indikatorun rənginin dəyişməsi dəqiq qeyd olunmazsa, sistematik səhvə yol verilmiş olur.

Təsadüfi səhvlər. Belə səhvlər analitik əməliyyat apardıqda havanın temperaturunun, nəmliyin və nümunə çəkisinin miqdarının dəyişməsi nəticəsində ortaya çıxıb bilər. Analitik ölçmələrdə bəzən kobud səhvlərə də yol verilir.

Səhvləri aşağıdakı yollarla müəyyən etmək olur.

Standart nümunələrin analizi. Metodun sistematik səhvlərini müəyyənləşdirmək üçün standart nümunə analiz olunur. Standart nümunə elə hazırlanmalıdır ki, onun tərkibində təyin olunan komponentin miqdarı dəqiq məlum olsun. Standart nümunələri hazırlamaq asan deyil. Dövlət standartları xidməti (DÜST) müxtəlif analiz məqsədləri üçün standart nümunələr hazırlayır və təsdiq edir.

Sərbəst metodlarla analiz. Məlum dərəcədə təmizliyi olan nümunələr olmadıqda, analizi dəqiqliyi məlum olan başqa metodla aparmaq xüsusən vacibdir.

Bundan başqa, sistematik səhvləri müəyyənləşdirmək üçün sınaq təcrübədən və nümunənin miqdarını dəyişmək üsulundan istifadə olunur. Təsadüfi səhvləri tapmaq mümkün deyildir. Ancaq paralel təyinetmələrin sayını artırmaqla təsadüfi səhvləri xeyli azaltmaq olar.

Qravimetrik (çəki) analiz.

Qravimetrik analizin ümumi müddəaları

Nümunənin təyin olunan komponentlərinin təmiz halda və ya birləşmələr şəklində ayrılıb kütləsinin dəqiq ölçülməsinə əsaslanan miqdarı analiz metodu *qravimetriya* adlanır.

Qravimetrik analiz 3 üsulla həyata keçirilir: *ayrılma, qovma və çökmə*.

Ayrılma metodu ilə təyin olunan element və ya birləşmə sərbəst şəkildə ayrılır, analitik tərəzidə çəkilərək miqdarı təyin olunur. Bu üsulla yalnız bəzi elementləri təyin etmək mümkündür. Məsələn, qızıl minerallardan sərbəst şəkildə ayrılır, yaxud ərintilərdən “çar arağında” həll edildikdən sonra reduksiyaediciyə köməyi ilə sərbəst metala qədər reduksiya olunur.

Qovma metodu ilə təyin olunan komponent, qızdırılmaqla və ya reaksiya vasitəsilə qovulur. Maddə miqdarı çəki fərqi ilə görə və ya birbaşa təyin edilir. Məsələn, karbonatlı birləşmələrdə karbon qazının miqdarını təyin etmək üçün maddə qızdırılır, karbon qazı xüsusi cihazlarda müəyyən maddələr vasitəsilə tutulur və həmin maddənin kütləsinin artması karbon qazının miqdarını ifadə edir. Bu metod vasitəsilə əsasən uçucu olan və ya analiz zamanı uçucu birləşmələrə çevrilən maddələr təyin edilir. Qovma metodu ilə bəzi maddələrin nəmliyini yoxlayırlar.

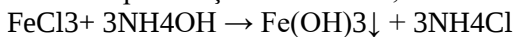
Qravimetriyada bu iki metod yalnız müəyyən və spesifik xassəyə malik maddələrin miqdarı təyin olunarkən istifadə edilə bilər.

Çökmə metodunu isə demək olar ki, bütün maddələrin təyininə tətbiq etmək olar. Ona görə də çökmə qravimetrik analizin əsas üsulu hesab edilir.

Bu üsulda təyin olunacaq komponent hər hansı bir çökdürücü reaktivlə çökdürülür və alınan çöküntünün kütləsinə əsasən onun miqdarı hesablanır. Kütləsi təyin edilməmişdən əvvəl o qurudulur və ya

közərdilir. Bu zaman çökdürülmüş birləşmə bəzən digər tərkibli birləşməyə çevrilə bilər.

Çökmə metodunda mübadilə, kompleksmələgəlmə və parçalanma reaksiyalardan istifadə olunur: Məhlulda reaktiv əlavə etdikdə, təyin olunan komponent çökür. Məsələn,



Təyin olunan komponent daxil olan çöküntü formasına maddənin *çökmə forması* deyilir.

Çökmə formasına verilən tələblər:

1. Çökmə formasına verilən əsas tələb təyin edilən maddənin tam çökməsi şərtidir. Hər hansı bir maddəni tam çökdürmək üçün uyğun çökdürücü seçilməlidir. Bu zaman o çökdürücüyə üstünlük verilir ki, onun təyin edilən maddə ilə əmələ gətirdiyi çöküntünün həllolma hasilı mümkün qədər kiçik olsun, əks halda onun çökməsi praktiki olaraq mümkün deyil. Çökdürülən maddənin binar elektrolitlər (AB tipli birləşmələr, məsələn, BaSO_4 , AgCl) üçün həllolma hasilı $1 \cdot 10^{-8}$ böyük olmamalıdır. Hər hansı bir maddənin tam çökmə şərti qravimetrik analizdə analitik tərəzinin həssaslığı ilə bağlıdır. Analitik tərəzilərdə maddənin (bərk fazanın) çəkiliş bilən ən az miqdarı 0,0001 (10^{-4}) q-dır. Təyin edilən maddəni çökdürərkən onun məhlulda qalan miqdarı 10^{-4} q və ondan kiçik olarsa, bu maddələrin tam çökmə şərtidir.

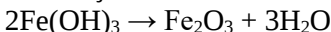
2. İkinci tələb çöküntünün məhluldan ayrılması ilə bağlıdır. Bu tələb həm çöküntünün məhluldan ayrılması üçün istifadə edilən filtrlərin xassələrindən, həm də qravimetrik analizin öz xüsusiyyətlərindən asılıdır. İlk vaxtlardan bu günədək çöküntünün məhluldan ayrılması bir yolla –filtr kağızı və ya filtrli şüşələrin köməyi ilə aparılır. Filtrlər müəyyən məsələlərə malikdir, onlar məhlulu buraxır, çöküntünü isə saxlayır. Lakin çökən maddənin hissəcikləri kiçik olduqda onlar məsələlərdən keçər və məhluldan ayrılması mümkün olmaz. Deməli, qravimetrik analizdə istifadə edilən çöküntülərin ölçüləri və quruluşu elə formaya malik olmalıdır ki, onlar asanlıqla məhluldan ayrılmalı olsun. Bu zaman çöküntünün ayrılma sürəti kifayət qədər çox olmalıdır.

Çöküntü elə quruluşa malik olmalıdır ki, onu filtrləmək və yumaq mümkün olsun. Bundan əlavə, çöküntü məhlulda olan kənar maddələrlə çirkənlənməməlidir. Ən əlverişli çöküntülər iri kristallı çöküntülərdir.

Onlar tez filtrlənir və asan yuyulur. Çox xırda kristalları olan çöküntülər sıx olmayan filtrin məsələlərindən keçə bildiyi üçün əlverişsizdir. Amorf çöküntülər, məsələn, $\text{Al}(\text{OH})_3$ yavaş filtrlənir və bundan da əlavə məhluldan kənar maddələri asanlıqla adsorbsiya edir və onlardan çətinliklə yuyulur.

3. Çökmə formasına verilən üçüncü tələb onun çəki formasına asanlıqla keçməsidir.

Filtrlənmiş və yuyulmuş çöküntü temperatur emalına məruz edilir, yəni qurudulur və ya közərdilir. Bu zaman çöküntüdən su tamamilə buxarlanır, onunla birlikdə yuyulması mümkün olmayan uçucu birləşmələr də kənar olunur. Çox zaman çöküntünün tərkibinin dəyişməsi müşahidə edilir. Məsələn, ayrılmış $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çöküntüsünün közərdilməsi zamanı o Fe_2O_3 -ə çevrilir.



Analizin sonunda Fe_2O_3 -ün kütləsini müəyyən edirlər.

Təyin ediləcək komponentin miqdarı müəyyən edilən birləşmə **çəki (qravimetrik) forma** adlanır. Bəzən çökmə forma çəki forması ilə üst-üstə düşür (məsələn, BaSO_4). Üst-üstə düşmədiyi hallarda çalışmaq lazımdır ki, çökmə forma çəki formasına tam və asanlıqla keçsin.

Çəki formasına verilən tələblər:

1. Çəki formasına verilən ən mühüm tələb onun verilən kimyəvi formula (tərkibə) tamamilə (100%) uyğun olmasıdır. Qravimetrik analizdə yalnız o maddəni çəkmək olar ki, müəyyən və sabit kimyəvi tərkibə malik olsun.

2. Çəki formasına verilən ikinci tələb çöküntülərin kimyəvi cəhətdən kifayət qədər davamlı olmasıdır, yəni parçalanmamalı, nisbətən yüksək temperaturlarda uçucu olmamalıdır. Közərdilmiş çöküntü nəzərə cərpacaq dərəcədə hiqroskopik olmamalıdır. Buraya çöküntünün havadakı su buxarı və karbon qazı ilə qarşılıqlı təsirdə olması, onların asanlıqla oksidləşməsi və ya reduksiyası və s. də daxildir. Qravimetrik analizdə istifadə olunan çöküntülər bu xassələrə malik olmamalı, yaxud müəyyən vasitələrlə bu xassələr aradan qaldırılmalıdır.

3. Çəki formasına verilən üçüncü tələb təyin edilən element və ya birləşmənin çəki formasının tərkibində miqdarının mümkün qədər az

olmasıdır. Təyin edilən maddənin miqdarı nə qədər az olarsa, analizin nəticəsinin dəqiqliyi bir o qədər çox olar. Qravimetrik təyinatda istifadə olunan bütün əməliyyatlarda (nümunə çəkisinin götürülməsi, çökmə, süzmə və s.) buraxılan səhvlər təyinatın dəqiqliyinə o vaxt az təsir göstərir ki, təyin edilən maddənin miqdarı çəki formasında mümkün qədər az olsun. Məsələn, xromu BaCrO_4 və Cr_2O_3 formalarında təyin etdikdə çökmə zamanı buraxılan eyni miqdar xəta xromu BaCrO_4 şəklində təyin edən zaman onu Cr_2O_3 şəklində təyininə nisbətən 3,5 dəfə azdır. Çökmə prosesində 1mq səhvə yol verilmişsə, onda bu səhv özünü son hesablamada aşağıdakı kimi göstərir:

Çəki forması BaCrO_4 olduqda:

$$\begin{array}{rcl} 253,3 \text{ mq } \text{BaCrO}_4 & -\text{də} & \text{_____} 52 \text{ mq Cr} \\ 1 \text{ mq } \text{BaCrO}_4 & & \text{_____} \times \text{mq Cr} \\ & & x = 0,2 \text{ mq Cr} \end{array}$$

Çəki forması Cr_2O_3 olduqda:

$$\begin{array}{rcl} 152 \text{ mq } \text{Cr}_2\text{O}_3 & -\text{də} & \text{_____} 104 \text{ mq Cr} \\ 1 \text{ mq } \text{Cr}_2\text{O}_3 & & \text{_____} \times \text{mq Cr} \\ & & x = 0,7 \text{ mq} \end{array}$$

Bütün bu tələblər qravimetrik təyinatlarda istifadə olunan çöküntülərin alınması zamanı çökdürücünün seçilməsi, çökmə prosesinin aparılması, çöküntünün yuyulması və bir çox başqa proseslərlə bağlıdır. Bütün bu hadisələrin mahiyyətini başa düşmək və qravimetrik çöküntünün alınma şəraitini optimallaşdırmaq üçün çöküntünün əmələgəlmə mexanizmini, onun formalarının təmiz halda alınma yollarını və s. ətraflı araşdırmaq lazımdır.

Çöküntünün əmələ gəlməsi

Çöküntünün əmələ gəlməsi həllolma hasilinə əsasən müəyyən olunur, yəni çöküntünün komponentlərinin molyar qatılığı hasilə həllolma hasilinə bərabər və ya ondan böyük olduqda çöküntü alınır. Çöküntünün əmələ gəlməsi, onun forması və ölçüləri iki prosesin nisbi sürətindən asılıdır: 1) kristallaşma mərkəzinin əmələ gəlməsi; 2) kristallaşma mərkəzinin böyüməsi.

İki ionun görüşməsindən heç zaman çöküntü alınma bilməz, çünki bərk faza müəyyən quruluşlu kristal qəfəsdən ibarətdir. Buna görə ilkin kristalın alınması üçün çox sayda ionlar müəyyən nisbətdə (çöküntünün

tərkibindən asılı olaraq) və fazada müəyyən ardıcılıqla (çöküntünün quruluşundan asılı olaraq) birləşməlidir. Bundan başqa nəzərə almaq lazımdır ki, ionlar məhlulda hidrat təbəqəsi ilə örtüldüyü halda, çöküntülərdə bu yoxdur və ya çox az müşahidə olunur. Deməli, çöküntünün əmələ gəlməsi hidrat təbəqəsinin parçalanması ilə gedir. Kristalların böyüyərək çöküntü əmələ gətirməsi iki müxtəlif mexanizm ilə gedir.

1) İlkin kristal mərkəzi alındıqdan sonra çökdürücünün hər dəfə əlavə edilməsindən bərk faza ilkin kristal mərkəzinin üzərinə toplanaraq böyüyür. Bu halda böyük həcmli və kiçik səthə malik iri kristallar alınır ki, bu cür çöküntülərə *kristal çöküntülər* deyilir.

2) İlkin kristal mərkəzi alındıqdan sonra çökdürücünün hər dəfə əlavə edilməsindən yeni kristal mərkəzlər yaranır. Bu halda kiçik kristallardan ibarət böyük səthə malik çöküntü alınır ki, bu çöküntülərə *amorf çöküntülər* deyilir.

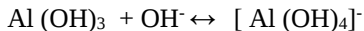
Analitik nöqteyi-nəzərdən kristal çöküntülərdən istifadə etmək əlverişlidir, çünki bu çöküntülər asan süzülür və təmizlənir.

Çökmə və çəki formalarına verilən tələblərə əsasən çökdürücü seçilir. Çökdürücü birinci növbədə elə seçilir ki, təyin olunan komponentlə lazım olan çökmə forması əmələ gətirən çöküntü versin. Bu zaman çökdürücü aşağıdakı tələblərə cavab verməlidir.

1. Çökdürücü spesifik olmalıdır, yəni verilən ionu çökdürə bilməlidir. Əgər elə çökdürücü tapılmırsa, onda mane olan ionu məhluldan müxtəlif üsulla kənarlaşdırırlar.

2. Çökdürücünün uçucu olması əlverişlidir. Çöküntünü yuyarkən çökdürücünün qalığını közərtməklə aradan qaldırmaq olur. Ona görə də dəmiri qələvi ilə deyil, ammoniyak məhlulu vasitəsilə çökdürürlər. Bariumu çökdürmək üçün sulfatlardan yox, sulfat turşusundan istifadə etmək daha məqsədəuyğundur. Çökməyə aşağıdakı amillər təsir göstərir.

Çökdürücünün miqdarının təsiri. Ümumiyyətlə, çökdürücü reaksiya üçün hesablandığından 1,5 dəfə çox götürülür. Çökdürücünün həddindən artıq çox götürülməsi də ziyanlıdır, bu çöküntünün məhlulda həll olmasını artırır. Həll olmanın artmasına səbəb turş duzların əmələ gəlməsi, çökdürücünün amfoterliyi, duz effekti və s. ola bilər. Məsələn, alüminium hidroksid şəklində çökdürülərkən, OH⁻ ionunun artığı çöküntünün həll olmasına gətirib çıxarır:



H_2SO_4 -ün köməyi ilə qurğuşunu sulfat şəklində çökdürərkən, çökdürücünün artıq miqdarda olması $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ turş duzun əmələ gəlməsi nəticəsində çöküntünün məhlulda həll olmasını artırır.

Temperaturun təsiri. Məhlulda temperaturun artması ilə çöküntünün həll olmasının az və ya çox dərəcədə artmasını təyin edirlər. Bir qayda olaraq isti məhluldan çökdürmə daha məqsədəuyğundur.

Məhlulu isti-isti filtr kağızından süzmək, daha tez olur. Əgər temperatur artmaqla çöküntünün məhlulda həll olması artırsa, onda məhlulu soyutduqdan sonra filtrdən keçirirlər.

Çöküntünün təmizliyi. Qravimetrik analizdə istifadə olunan çöküntülər təmiz olmalı, yəni öz tərkiblərinə uyğun kimyəvi formula cavab verməlidir. Lakin çökmə prosesində çöküntünün tərkibinə başqa maddələr də daxil olur. Bu *çöküntünün çirklənməsi* hadisəsi adlanır. Çirklənmə iki səbəbdən baş verir: 1) Məhlulda həmin şəraitdə çökə bilən ionların olması. Məsələn, barium ionunu sulfat ionu ilə çökdürdükdə məhlulda stronsium, qurğuşun ionları olarsa, onlar da barium ionu ilə birlikdə çökür. Miqdarı analizdə bu cür çirklənmənin qarşısı analizə başlamazdan əvvəl alınmalıdır, yəni belə ionlar məhluldan əvvəlcədən kənar edilməlidir. 2) İkinci növ çirklənmə *qoşaçökmə* hadisəsi nəticəsində çirklənmədir.

Həmin şəraitdə çökməyən, lakin müxtəlif səbəblər üzündən çöküntünün tərkibinə keçərək onları çirkləndirən ionlara qoşa çökən ionlar, bu hadisəyə isə *qoşaçökmə* hadisəsi deyilir. Çöküntülərin qoşaçökmə hadisəsi nəticəsində çirklənməsinin qarşısını əvvəlcədən almaq mümkün deyil, bunun səbəbləri araşdırılmalı, çökmə prosesində və ümumiyyətlə qravimetrik təyinat prosesində aradan qaldırılmalıdır.

Qoşaçökmənin bir neçə növü var:

1. *Adsorbsiya.* Adsorbsiya ilə çöküntünün çirklənməsi onun səthində baş verir və çöküntü adsorbent rolunu oynayır. Məsələn, barium –nitrat məhlulundan nitrat turşusu mühitində onu sulfat şəklində çökdürdükdə çöküntünün tərkibinə 15%-ə qədər (barium-sulfat çöküntüsünə görə) barium-nitrat keçir.

Qeyd etmək lazımdır ki, təmiz barium-sulfat çöküntüsünə nitrat turşusu mühitində barium-nitrat əlavə etsək, çöküntünün tərkibinə NO_3^- ionu keçmir. Deməli, qoşaçökmə, çökmə prosesi zamanı yaranır.

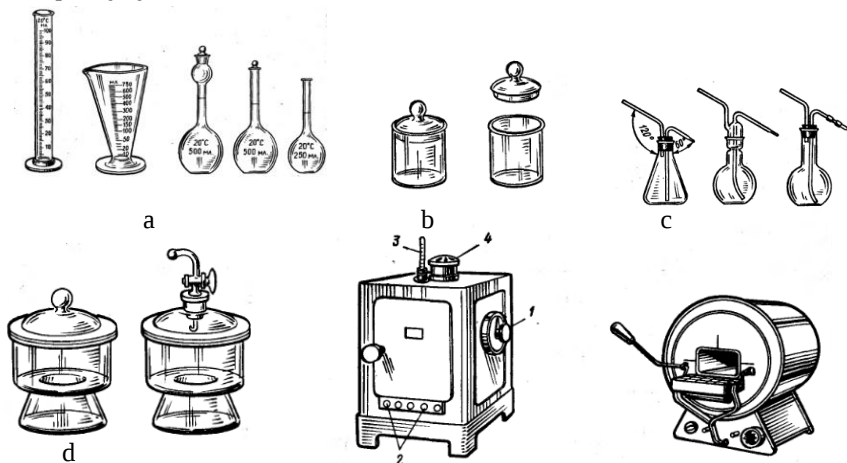
Çöküntülərin adsorbsiya nəticəsində çirklənməsi əsasən amorf çöküntülərə aiddir, kristal çöküntülərdə bu cür çirklənmə ehtimalı azdır. Bu da amorf çöküntülərin səthinin sahəsinin böyük olması ilə izah edilir. Çöküntülərin adsorbsiya nəticəsində çirklənməsinin qarşısını almaq üçün xüsusi yuyucu maddələrdən istifadə edilir.

2. Kənar maddələrin çöküntünün daxilinə (kristal qəfəsin içinə) keçərək onu çirklətdirməsinə *okkuluziya* deyilir. Bu hadisənin səbəbi çöküntünün alınma prosesində onun kristal qəfəsinin düzgün qurulmamasıdır, yəni kristal qəfəsində defekt yaranmasıdır.

Okkuluziya hadisəsi əsasən kristal çöküntülərdə müşahidə edilir. Çöküntünün okkuluziya nəticəsində çirklənməsinin qarşısını almaq üçün çökdürücünü yavaş-yavaş, tədricən əlavə etməklə kristal qəfəsinin formalaşmasına nail olmaq lazımdır.

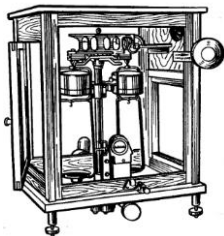
Qravimetrik analizdə istifadə olunan cihaz və avadanlıq

Qravimetrik analizin çökmə üsulu ilə yerinə yetirilməsi zamanı lazım olan kimyəvi avadanlıq aşağıdakılardır: şüşə bükslər, çini butalar, nazik divarlı kimyəvi stəkan və kolbalar, saat şüşələri, qıflar, şüşə çubuqlar, yuyucular.



e

ə



Şəkil 3.1. a – ölçü silindri, menzurka, ölçü kolbaları; b - bükslər; c – yuyucular; d – eksikatorlar; e – quruducu şkaf; ə - mufel sobası

Şəkil 3.2. Analitik tərəzi.

Kimyəvi stəkan və kolbalar. Kimyəvi analiz üçün tez qızdırmaq və soyutmaq məqsədilə nazikdivarlı qablar hazırlanır. Stəkan və kolbaları qızdırmaq üçün açıq alovdan istifadə etmək olmaz. Stəkan və kolbalar müxtəlif tutumlu olur. Adətən, qravimetrik analizdə maddələrin analizi və çökdürülməsi üçün 100, 200 və ya 400 ml tutumlu stəkanlardan istifadə olunur. Stəkan və kolbaları xrom qarışığı ilə yuyurlar.

Saat şüşələri dənəvəri maddələrin çəkisinin təyini üçündür. Böyük saat şüşələri ilə stəkan və kolbaların ağızını örtürlər.

Qıflar çöküntülərin filtrlənməsində və yuyulmasında istifadə olunur. Makroanalizdə əsasən 7-9 sm diametrli qıflar işlədilir.

Yuyucular çöküntünü stəkanın divarlarından, filtrlərdən, saat şüşələrindən, bükstdən yuyur.

Şüşə çubuqlar mayələrin qarışdırılmasında, filtrləmə zamanı mayələrin köçürülməsində işlədilir. Rezin başlıqlı şüşə çubuqlar stəkanın divarından çöküntü hissəciklərinin yığılması məqsədilə daha rahatdır.

Bükslər (şəkil 3.1.b) kiçik stəkanşəkilli, şüşə qapağı olan kiçik qablardır. Bərk və maye maddələr onlarda çəkilir.

Çini butalarda çöküntülər közərdilir. 25 ml-lik diametri və 35 ml hündürlüyü olan butalardan istifadə daha əlverişlidir. Yeni butaları közərtəndə onların çəkisi azalır. Buna görə butaları istifadədən əvvəl mufel sobalarda çəkisi sabitləşənə qədər közərdirlər. Butalardakı qeydləri onun alt hissəsində doymuş dəmir 3-xlorid (FeCl_3) vasitəsilə edir və bir neçə dəqiqə közərtməklə möhkəmlədirlər. İşlədilmiş çini butaları durulaşdırılmış (1:1) isti xlorid turşusu ilə təmizləyib, su ilə yuyur və közərdirlər. Çox vaxt çöküntü artıqlarını tam təmizləmək mümkün olmur, çünki onlar çininin örtüyü ilə əriyərək qarışır. Lakin belə butalar sonrakı işlərdə istifadə oluna bilər.

Eksikatorlar (şəkil 3.1 d) qalın şüşələrdən hazırlanır, şliflənmiş kip örtülən qapağa malikdir. Eksikatorun yuxarı və aşağı hissələri arasında butaların, bükslərin yerləşdirilməsi üçün xüsusi dəşikləri olan çini lövhə qoyulur. Eksikatorun dibində quruducu maddələr - çox vaxt közərdilmiş CaCl_2 , bəzən P_2O_5 və ya qatı sulfat turşusu yerləşdirilir. Eksikatorun toxunulan yerlərinə və qapağına vazelin sürülür. Buta və bükslər közərdildikdən sonra otaq temperaturuna qədər soyudulmaq üçün eksikatora yerləşdirilir və analitik tərəzidə çəkilir. Bundan başqa, eksikatora atmosferdən nəmi çəkə biləcək çöküntü və maddələr saxlanılır.

Elektrik quruducu şkaflar (şəkil 3.1. e) qabların, çöküntülərin, analiz nümunələrinin qurudulması üçün istifadə olunur. Onların temperaturu $20-300^\circ\text{C}$ arasında dəyişir. Bu şkaflar xüsusi avtomatik tənzimləyicilərlə təchiz olunmuşdur.

Butada çöküntülərin közərdilməsi üçün mufel sobalarından (şəkil 3.1 ə) istifadə olunur. Bu sobalarda qızdırıcı elementlər bir qayda olaraq nixrom naqillərdən hazırlanır. Bunların temperaturu 800°C -dən 1200°C -yə qədər ola bilər.

Qravimetrik analizin mühüm əməliyyatları

1. *Butaların hazırlanması.* Çökdürmə, filtrləmə və çöküntülərin yuyulması zamanı butalar hazırlanmalıdır. Butaların hazırlanması qravimetrik analizin qravimetrik təyinin başlanğıcı deməkdir. Butalar o zaman hazırlanmış hesab olunur ki, çəkisi sabitləşənə qədər közərdilsin. Butalar yuyulur, qaz lampası vasitəsilə qurudulur və mufel sobalarda müəyyən temperaturda közərdilir. Bu zaman temperatur çöküntünün közərdilməsi temperaturuna bərabər olmalıdır. Əməliyyat 30-40 dəqiqə aparılır. Sonra buta otaq temperaturuna qədər soyudulmaq üçün 40-45 dəqiqə eksikatora yerləşdirilir. Çəkdikdən sonra butanı yenidən mufel peçində 15-20 dəqiqə közərdirlər, eksikatora soyudurlar və yenidən çəkirlər. Bu əməliyyatı butanın çəkisi sabitləşənə qədər təkrarlayırlar. Butanın çəkisi o vaxt sabit sayılır ki, 2 ardıcıl çəkinin fərqi 0,0002 q-dan artıq olmasın.

2. *Çökdürmə.* Çəki analizinin mühüm əməliyyatlarından biri də çökdürmədir. Miqdarı analizdə çökdürmə zamanı təyin olunan maddənin

tamamilə çökdürülməsi vacibdir. Bu zaman çöküntü tam filtrləmək və yumaq üçün münasib formada olmalıdır.

Çökdürməni kimyəvi stəkanda aparırlar, belə ki, kolbadan çöküntünün tam köçürülməsi mümkün olmur. Çökdürmək üçün istifadə olunan reaktivi damcı-damcı məhlulun ortasına deyil, stəkanın daxili divarı ilə tökürlər. Məhlulu ətrafa sıçratmaq olmaz, belə ki, bu təyin olunan maddənin itməsinə səbəb olar. Məhlulu fasiləsiz şüşə çubuqla qarışdırmaq lazımdır. Bu zaman çalışmaq lazımdır ki, şüşə çubuq stəkanın divarına və dibinə toxunub cızmasın. Əgər çökdürmə isti məhlulda aparılırsa, onun qaynamasına imkan vermək olmaz. Çünki bu zaman məhlul buxarlanarsa, maddə itkisi baş verə bilər. Müəyyən qədər təmiz və filtrləmək üçün rahat kristallik çöküntü almaq üçün aşağıdakı şərtlərə əmələ etmək lazımdır:

a) Kristallik çöküntülər çox durulaşdırılmış məhluldan duru reaktivlər vasitəsilə çökdürülməlidir.

b) Çökdürücünü çox asta-asta əlavə etmək, hətta əvvəl damcılarla tökmək lazımdır.

v) Çökdürmə isti məhlulda aparılmalıdır.

g) Daha böyük kristalların əmələ gəlməsi üçün ana məhlulu müəyyən müddət soyuqda saxlamaq lazımdır.

Amorf çöküntünün çökdürmək üçün şərtlər fərqlidir:

a) Çökdürməni bir qədər qatı məhlullardan qatı reaktiv məhlulu ilə çökdürürlər. Belə şəraitdə daha sıx çöküntülər əmələ gəlir;

b) Çökdürücünü bir qədər sürətlə əlavə edirlər (kristallik çöküntülərin alınmasına nisbətən)

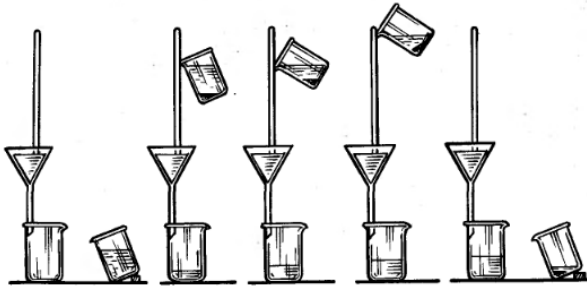
v) Çökdürmədən əvvəl məhlula koaqulyasiya əmələ gətirən elektrolit əlavə edirlər.

g) Çökdürməni isti məhlulda aparıb və dərhal filtrləyirlər.

3. *Filtrləmə və çöküntünün yuyulması.* Yuxarıda göstəriləni kimi filtrləmə çökdürmədən dərhal və ya müəyyən vaxtdan sonra aparılır. Miqdarı analizdə filtrləmə üçün zolsuz filtrlərdən, yəni yandıqda çox az (0,0001 q) zol verən filtrlərdən istifadə olunur. Zolsuz filtrlər müxtəlif ölçülərdə olur və bir-birindən sıxlıq dərəcəsinə görə fərqlənir. Nisbətən qalın filtrlər qara, yaxud qırmızı lentlə бүкүlmüş olur. Orta qalınlıqlı filtrlər ağ lentlə, daha qalınları mavi lentlə бүкүlür. Filtrləmədən əvvəl işlənən filtrin ölçüsünü və qalınlığını ölçmək lazımdır. Ölçüsü çöküntünün miqdarından asılıdır: o filtrin 1/3 hissəsini (yarıdan çox

olmamaq şərti ilə) tutmalıdır. Elə qıf seçmək lazımdır ki, filtr onun kənarlarından 0.5-1 sm aşağıda qalsın. Filtri 4 qat qatlayıb $\frac{1}{4}$ hissəsini qıfə yerləşdirirlər. Filtrin qıfə yaxşı yapışması üçün qatın yuxarı küncündən kəsmək olar. Quru filtri qıfə elə yerləşdirmək lazımdır ki, tamamilə qıfə kip, sıx yapışmış olsun. Sonra filtri su ilə isladib elə etmək lazımdır ki, qıfın divarı ilə yaş filtr arasında hava qabarcığı qalmasın. Qıfın borusunun içini barmaqla bağlayıb onu su ilə doldururlar. Filtri bir balaca qaldırıb borunu tam su ilə dolduraraq içərisində hava qabarcıqları qalmasına nail olmaq lazımdır. Nəhayət filtri yenidən qıfın divarına sıxaraq filtrləmənin tezliyini yoxlayırlar. Filtrdən su qabarcıqlarsız süzəlməlidir; qıfın borusu hətta filtr boşaldıqdan sonra belə su ilə dolu qalmalıdır.

Qıfın borusu stəkanın daxili divarına toxunduqda süzəlmə daha sürətlə gedir. Əgər filtrat kolbaya yığılarsa, onda kolbanın boğazına çini üçbucaq qoyur və qıfı onun içərisinə yerləşdirirlər. Qıfıla kolbanın arasına bir neçə dəfə qatlanmış kağız da qoymaq olar. Filtrləmə üçün qıf və avadanlıqları hazırladıqdan sonra, filtrləməyə başlayırlar. Filtrdən süzələcək maye olan stəkanı sağ əl ilə götürüb, qıfdan bir qədər yuxarı qaldırırlar. Məhlulu qarışdırmaq üçün lazım olan şüşə çubuğu ehtiyatla stəkandan çıxarıb sol əl ilə qıfın üzərində şaquli vəziyyətdə saxlayırlar. Maye axını şüşə çubuğa filtrin daxili səthinə istiqamətləndirirlər. Çubuğu stolun üzərinə və ya rəfə qoymaq olmaz. Şüşə çubuqla mayeni filtrə keçirdikdə, stəkanın dibindəki çöküntünün tərpənməsinə çalışmaq lazımdır. Mayenin çox hissəsi çöküntüdən ayrılaraq filtrləndikdə stəkanın dibində çöküntü ilə birlikdə az miqdarda maye qalır. Bu çöküntünü dekantasiya vasitəsilə yuyurlar (şəkil 3.3).

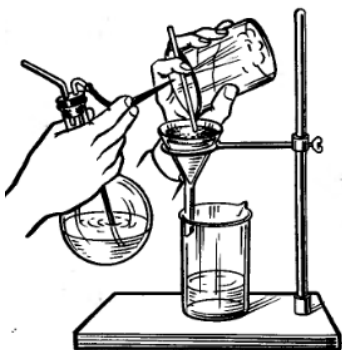


Şəkil 3.3. Süzmə və dekantasiya

Bunun üçün yuyucudan maye şırnağını elə istiqamətləndirirlər ki, o, stəkanın divarlarındakı hissəcikləri çöküntüyə qatsın. Çöküntünü qarışdırır, stəkanın tam dibinə çökənə qədər duruldurlar. Şəffaflaşmış mayeni filtrləyirlər. Bu əməliyyatı 3-4 dəfə təkrar edirlər. Bundan sonra çöküntünü tamamilə filtrə keçirirlər. Stəkanın dibində və divarlarında qalan çöküntü qalıqlarını yuyucu vasitəsilə yuyaraq filtrə keçirirlər. Stəkanda divarlarına möhkəm yapışmış hissəciklər qala bilər. Çöküntünü tamamilə filtrə keçirdikdən sonra filtrdə o yavaş-yavaş yuyulur.

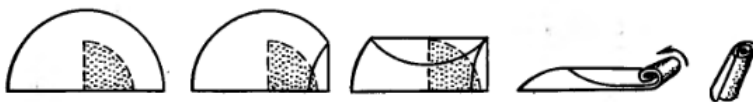
Yuyulma 4-5 dəfə təkrar olunur.

4. Çöküntünün qurudulması və közərdilməsi. Filtrin kənarlarını



mərkəzə doğru qaytararaq ehməlcə çöküntü ilə birlikdə qıfıdan çıxarıb butaya yerləşdirirlər. Çöküntü ilə butanı çini üçbucağa yerləşdirir, üçbucağı ştativin həlqəsinə qoyub, qaz alovunda ehtiyatla qızdırırlar. Filtr quruduqda qızdırma şiddətlənir və filtr qaralmağa başlayana qədər davam etdirilir. Filtrin alovlanmasına yol vermək olmaz. Çöküntü ilə birlikdə yaş filtri qıfda quruducu şkafda qurutmaq olar. Bu zaman nəzarət etmək lazımdır ki, filtr

həddən artıq qurumasın. Bir az quruduqdan sonra çöküntü ilə birlikdə nəm filtrləri butaya yerləşdirir, mufel sobada közərdirlər. Közərmənin temperaturu və vaxtı çöküntünün tərkibi və miqdarından asılı olaraq müəyyənləşdirilir. Sonra buta eksikatora soyudulur və çəkilir. Yenidən 15-20 dəqiqə mufel sobasında yerləşdirilir, eksikatora soyudulur, çəkilir. Əməliyyat çöküntülü butanın sabit kütləyə çatdırılana qədər davam etdirilir. Təkrar kütlə ilkin kütlədən 0.0002 qramdan çox fərqlənməzsə, deməli, sabit kütlə alınıb.



Şəkil 3.4. Çöküntü ilə birlikdə filtr kağızının bükülməsi

5. *Nümunənin götürülməsi.* Qravimetrik analiz məhlullarda aparılırsa, yuxarıdakı əməliyyatlar yerinə yetirilir. Əgər analiz olunan maddə bərkdirsə, əvvəlcə bu maddədən nümunə (maddənin dəqiqi çəkilməmiş miqdarı) götürmək lazımdır. Sonra onu həll etmək və çökdürmək. Nümunə orta probdan götürülür. Təbii maddələr və sənaye məhsulları əksər hallarda eyni cinsli olmur. Çox olmayan maddə nümunəsi analizin nəticələrinin dəqiq olması və analiz olunan məhsula tam uyğun olması üçün orta nümunə götürürlər. Orta nümunənin seçilmə üsulları müxtəlifdir. Ancaq hər bir halda ümumi qanunauyğunluq saxlanılır: tədqiq olunan maddənin müxtəlif yerlərindən götürülən miqdar nə qədər çox olarsa, alınan nəticələrin analiz olunan maddələrin tərkibinin əks etdirməsi ehtimalı bir o qədər çox olar. Nümunənin kütləsi analiz olunan maddənin ehtimal olunan tərkibinə uyğun olaraq alınan çöküntünün miqdarına əsasən hesablanır. Közərdilmiş kristallik çöküntünün (məsələn, BaSO_4) kütləsinin təqribən 0.5 q nümunə çəkisi kimi götürmək daha əlverişlidir. Əgər amorf çöküntü (məsələn, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) alınarsa, közərdilən çöküntünün miqdarı təqribən 0,1 q olmalıdır. Nümunənin hesablanması təqribidir. O hesablanmış miqdardan bir qədər az və ya çox ola bilər. Ancaq 0,0002 q dəqiqliklə çəkilməlidir. Götürülən nümunəni həll etmək üçün yuyucu ilə bükün divarlarından hissəcikləri tamamilə yuyaraq kimyəvi stəkana keçirirlər. Tam hidroliz gözlənilmədiyi hallarda nümunəni suda həll etdikdə məhlulu azca turşulaşdırırlar. Həllolmanı sürətləndirmək üçün stəkani bir qədər qızdırmaq olar. Əgər maddə suda həll olursa, onu müxtəlif turşularda həll edir, ya da əridirlər.

6. *Analizin nəticələrinin hesablanması.* Çöküntünün kütləsini tapmaq üçün çöküntü ilə butanın birgə kütləsindən butanın və filtrin zolunun (etikətdə göstərilən) kütləsini çıxırlar. Alınan çöküntünün kütləsini analitik hasilə (F) vurur və təyin ediləcək maddənin kütləsi tapılır. Analitik hasili cədvəldən tapırlar. Cədvəl yoxdursa, onu asanlıqla hesablamaq olar. Məsələn, çəki forması Fe_2O_3 olan birləşmədə dəmirin miqdarını tapmaq lazımdır. Analitik hasili tapmaq üçün 1q belə formada nə qədər dəmirin olduğunu müəyyən edilir. 1 mol (159,7 q) Fe_2O_3 -də 111,7 q dəmir olduğunu nəzərə alaraq analitik hasili aşağıdakı kimi hesablayırlar:

$$\begin{array}{rcl}
 159,7 \text{ q Fe}_2\text{O}_3 & \xrightarrow{\hspace{2cm}} & 111,7 \text{ q Fe} \\
 1 \text{ q Fe}_2\text{O}_3 & \xrightarrow{\hspace{2cm}} & x \text{ q Fe} \\
 x = \frac{111,7}{159,7} \approx 0,6994
 \end{array}$$

Fe₂O₃ çəki formasında dəmirin təyininin analitik hasilı 0,6994 q-dır.

Analitik hasilı bilməklə analiz olunan nümunədə maddə miqdarını $P=Fm$ düsturu ilə tapmaq olar.

Burada P – təyin olunan komponentin kütləsi, F - analitik hasil, m isə çöküntünün kütləsidir.

Qravimetrik analizdə, ümumiyyətlə, miqdarı analizdə 2 və 3 paralel təyinat aparılır. Paralel təyinatların nəticələri arasındakı fərq 0,0002-0,0004 çox olmadıqda orta qiymət götürülür. Fərq böyük olduqda işi yenidən yerinə yetirmək lazımdır. Paralel təyinatlar arasındakı fərq nə qədər kiçik olarsa, analiz bir o qədər dəqiq yerinə yetirilmiş hesab olunur.

Analiz zamanı element və ya birləşmənin mütləq miqdarı deyil, onun analiz olunan maddədə faizlə miqdarı daha çox maraq doğurur. Bu miqdar

$$x = \frac{m \cdot F \cdot 100}{g} \text{ düsturu ilə hesablanır.}$$

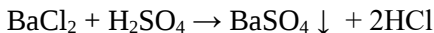
Burada g – analiz olunan maddənin nümunə çəkisidir.

Paralel təyinatların nəticələri işçi jurnalda qeyd olunur.

Qravimetrik təyinat

Bariumun təyini

Bariumun qravimetrik təyinatında BaCl₂ məhluluna duru sulfat turşusu ilə təsir edirlər:



Barium-sulfat çöküntüyə verilən tələblərə uyğun kimyəvi birləşmədir. Onun həllolma hasilı $1,1 \times 10^{-10}$ -dir, praktiki olaraq turşularda həll olmur, BaSO₄ formuluna uyğun sabit tərkibə malikdir. Qızdırıldıqda barium sulfat parçalanmadığından onun çökmə forması ilə çəki forması üst-üstə düşür. BaSO₄ çöküntüsünün bəzi mənfə

xüsusiyyətləri də var: kristalları kiçik olduğuna görə filtdən keçir. Çökmə zamanı BaSO_4 kristallarının nisbətən böyük alınmasına diqqət yetirilməlidir. Nəzərə almaq lazımdır ki, BaSO_4 məhluldakı başqa ionlarla tez çirklənir. Ona görə də kristalların böyük və təmiz alınması üçün çökdürücü asta-asta əlavə edilməlidir. Bundan əlavə çirklənmənin qarşısını almaq məqsədilə BaSO_4 -ın çökdürülməsi az miqdarda xlorid turşusunun iştirakında aparılır. Kristalların iri alınmasına temperaturun da müəyyən təsiri var. Lakin BaSO_4 -ın həll olmasının temperaturdan asılı olaraq artmasını nəzərə alaraq çökmə soyuqda sona çatdırılır.

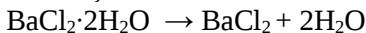
İşin gedişi: Barium-xlorid nümunəsini (400-500 mq) 250 ml-lik stəkana keçirir, suda həll edir və 100 ml-ə qədər durulaşdırırlar. Sonra üzərinə 2N 3-4 ml xlorid turşusu əlavə edib $80-90^\circ\text{C}$ -yə qədər (qaynatmamaq şərti ilə) qızdırırlar. Qızdırmanı dayandıraraq məhlula yavaş-yavaş 25 ml 0.5N isti sulfat turşusu məhlulu əlavə edirlər. Tam çökməni yoxlayırlar. Bunun üçün bir neçə damcı H_2SO_4 əlavə edib, bulantının əmələ gəlməsini müşahidə edirlər. Əgər bulantı əmələ gəlsə, yenə 5 ml H_2SO_4 əlavə edib müşahidə aparırlar. Stəkanı təmiz saat şüşəsi və ya təmiz ağ vərəq ilə bağlayıb, o biri günə qədər saxlayırlar. Filtrləməni diametri 9 sm olan (mavi lentli) sıx zolsuz filtrlə həyata keçirirlər. Filtri qıfı bərk sıxmaq lazımdır. Ştativə bərkidilmiş qıfın altına boş stəkan qoyurlar. Şüşə çubuq üzərindən çöküntünü bulandırmamaq şərti ilə məhlulu qıfı tökürlər. Stəkandan məhlulu tam boşaltdıqdan sonra çöküntünü dekantasiya edirlər. Stəkana HCl ilə turşulaşdırılmış 20-30 ml soyuq distillə suyu töküüb qarışdırırlar. Şəffaf məhlulu filtdən keçirirlər. Dekantasiya üsulu ilə yumanı 2-3 dəfə təkrarlayırlar, sonra çöküntünü hissə-hissə filtrə keçirirlər. Filtdəki çöküntünü Cl^- ionu yuyulana qədər soyuq su ilə yuyurlar.

Filtri çöküntü ilə bərabər çini kasada qurudurlar, sabit kütlə alınana qədər közərdirlər. Bariumun $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -da faizlə miqdarını hesablayırlar. Barium sulfatın çəki forması - BaSO_4 -dır. Anallitik hasil isə $F_{\text{BaSO}_4/\text{Ba}} = 0,5885$.

Barium-xlorid kristalhidratında kristallaşma suyunun təyini

Götürülmüş nümunənin kütləsindən asılı olaraq $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -nun tərkibindəki kristallaşma suyunun kütləsinin təyini onun qurudulduqdan əvvəl və sonra kütlələrinin fərfinə əsasən müəyyən edilir.

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalhidratı 105°C -də kristallaşma suyunu itirir. Təcrübədə barium-xlorid nümunəsi $105\text{--}125^\circ\text{C}$ -də qurudulur. Bu zaman maddə tamamilə susuzlaşır.



İŞİN GEDİŞİ: Təmiz yuyulmuş büks yanakı qoyulmuş qapağı ilə birgə quruducu şkafa qoyulur. 45-60 dəqiqə qurudulduqdan sonra, 15-20 dəqiqə eksikatora soyudulur. Sonra, bütün qaydalara riayət etməklə, büks analitik tərəzidə çəkilir. Laboratoriya jurnalında qeydlər edilir, büksə (əvvəlcədən texniki tərəzidə çəkilmiş) 1,5 q $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tökülür, qapağı örtülərək analitik tərəzidə dəqiq çəkilir. Nümunə çəkisi ilə birlikdə büks qapağı yanakı qoyulmaqla təkrar quruducu şkafa qoyulur. Temperaturun 125°C -dən yuxarı olmamasına nəzarət edilir.

1,5-2 saatdan sonra tutqaqla büks (qapağı ilə birgə) eksikatora yerləşdirilir, 20-25 dəqiqədən sonra qapağını örtüb analitik tərəzidə yenidən çəkilir. Büksün verilmiş nümunə ilə birgə çəkisi dəftərdə qeyd edilib, 40-45 dəqiqə müddətinə yenə quruducu şkafa yerləşdirilir. Sonra yenə soyudulub, tərəzidə çəkilir. Əgər I və II çəkinin nəticələri arasında fərq 0,0002 qramdan çox deyilsə, hesab etmək olar ki, kristalhidrat tamamilə susuzlaşıb. Verilmiş nümunə ilə birgə büksün sonuncu kütləsi laboratoriya jurnalında qeyd edilir və hesablama aparılır.

ANALİZİN YAZILIŞ NÜMUNƏSİ

Barium-xlorid kristalhidratında kristallaşma suyunun təyini

1. Nümunənin götürülməsi:

10,5540 q (nümunə ilə birgə büksün kütləsi)

- 9,1525 q (boş büksün kütləsi)

1,4015 q ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nümunəsinin kütləsi)

2. Qurudulduqdan sonra nümunə ilə birgə büksün kütləsi: I. 10,3492 q

II. 10,3480 q

III. 10,3480 q

3. Analizin nəticələrinin hesablanması:

Kristallaşma suyunun kütləsi: $m(H_2O) = 10,5540 - 10,3480 = 0,2060$ q ,

faizlə miqdarı: $\frac{0,2060 \cdot 100}{1,4015} = 14,7\%$

Kristallaşma suyunun təcrübədə alınan miqdarı nəzəri hesablanmış miqdarı ilə müqayisə edilir.

Barium-xlorid kristalhidratında kristallaşma suyu nəzəri olaraq aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\begin{array}{ccc} M(BaCl_2 \cdot 2H_2O) & \frac{\quad}{100} & 2M(H_2O) \\ & & x\% \end{array}$$

$$x = \frac{2M(H_2O) \cdot 100}{M(BaCl_2 \cdot 2H_2O)}$$



Titrimetrik analiz

Titrimetrik analiz kimyəvi analiz metodlarından biridir. Bu analizdə miqdari təyinat məlum qatılıqlı məhlulun müəyyən olunacaq maddə miqdarına sərf olunan həcmə əsasən aparılır.

Analiz olunan maddə nümunəsi həlledicidə həll edilir və ya analiz olunan maddənin məhlulu verilibsə, onun həcmi dəqiq ölçülür və üzərinə tam reaksiya gedənə qədər qatılığı dəqiq məlum olan reaktiv əlavə edilir. Bu əməliyyat titrləmə, reaktiv isə *işçi məhlul* (*titrant* və ya *standart məhlul*) adlanır. Titrləmə zamanı reaktivin artıq miqdarı deyil, reaksiya tənliyinə uyğun miqdarı əlavə olunur. Titrləmə əməliyyatı

reaksiya başa çatdığı ana, yəni əlavə olunan işçi məhlulun təyin ediləcək maddə miqdarına ekvivalent miqdarı əlavə olunana qədər –ekvivalent nöqtəsinə kimi aparılır.

Məlumdur ki, bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan məhlulların həcmi, onların normal qatılıqları ilə tərs mütənasibdir:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad \text{və ya} \quad V_1 N_1 = V_2 N_2$$

Burada V_1 , V_2 - məhlulların həcmi; N_1 , N_2 isə normal qatılıqlardır.

Yuxarıdakı asılılıq titrimetrik təyinatın əsasını təşkil edir. Deməli, qarşılıqlı təsirdə olan məhlullardan birinin qatılığını təyin etmək üçün hər ikisinin həcmi, digərinin dəqiq qatılığı, titrlənən maddənin tam reaksiya getdiyi məlum olmalıdır. Ona görə də titrimetrik təyinatda aşağıdakılar zəruridir:

1. Qarşılıqlı təsirdə olan məhlulların dəqiq həcmi;
2. Titrləməni aparmağa imkan verən işçi məhlulların dəqiq qatılıqlı məhlullarının hazırlanması;
3. Ekvivalent nöqtəsinin təyini.

Titrimetrik təyinat qravimetrik təyinata nisbətən daha az vaxt aparır. Çox saylı əməliyyatları (çökmə, filtrləmə, qurudulma, közərtmə və s.) olan qravimetrik analizlə müqayisədə titrimetrik təyinatda yalnız bir əməliyyat -titrləmə aparılır.

Titrimetrik analizdə təyin edilən maddə miqdarı işçi məhlulun sərf olunan həcminə əsasən aparıldığından bu metoda həcmi analiz metodu da deyilir. Lakin mahiyyət etibarı ilə “həcmi analiz” terminini təkcə titrimetrik analizə deyil, həcmi ölçülməsinə əsaslanan istənilən miqdarı analiz metoduna aid etmək olar.

Titrimetrik analizin nəticələrinin qravimetrik analizlə müqayisədə dəqiqliyinin az olmasına baxmayaraq, o təyinatı daha tez aparmağa imkan verir.

Bu və ya digər reaksiyanın titrləmədə istifadə olunması üçün o bir sıra tələblərə cavab verməlidir.

1. Reaksiya əlavə maddələrin alınmaması şərti ilə, yəni reaktiv yalnız təyin olunan maddəyə sərf olunması ilə miqdarı olaraq reaksiya tənliyinə tam uyğun olmalıdır .

2. Reaksiyanın sonu reaktivin miqdarı təyin edilən maddənin miqdarına ekvivalent olması üçün dəqiq müəyyənləşməlidir. Analizin nəticəsinin hesablanması reaksiyaya girən maddələrin ekvivalentliyinə əsaslanır.

3. Reaksiya kifayət qədər sürətlə getməli və praktiki cəhətdən dönməyən olmalıdır. Yavaş gedən reaksiyalarda ekvivalent nöqtəsini dəqiq təyin etmək, demək olar ki, mümkün deyil.

Titrimetrik analiz metodları

Titrimetridə müxtəlif reaksiyalardan istifadə edilir. Titrlemənin hansı reaksiya əsasında aparılmasından asılı olaraq titrimetrik analizin aşağıdakı metodları var:

1. *Neytrallaşma reaksiyasına əsaslanan turşu-əsas metodları.*

Bu metod vasitəsilə turşu, əsas və bəzi duzların miqdarı təyin edilir.

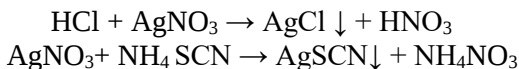
2. *Oksidləşmə-reduksiya metodları* (oksidimetriya). Bu metod oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsaslanır. Oksidləşdirici məhlullar vasitəsilə reduksiyaedici maddələrin miqdarı və ya əksinə təyin edilir.

3. *Çökmə və kompleksmələgəlmə metodları.* Bu üsul ionların çətin həll olan birləşmə və az dissosiasiya edən komplekslər əmələ gətirməsinə əsaslanır.

Titrləmə üsulları. Titrlemə prosesini yerinə yetirmək üçün bir neçə üsul var:

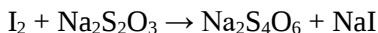
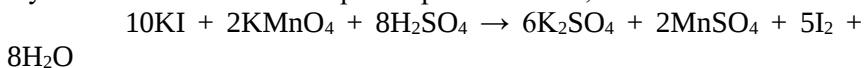
1. *Birbaşa titrləmə* - işçi məhlul ilə miqdarı təyin edilən maddə arasındakı reaksiyaya əsaslanır. Bu üsul ən sadə və geniş tətbiq olunan üsuldur. Hər hansı səbəbdən birbaşa titrləmənin aparılması mümkün olmaması halında, əksinə və dolayı üsullardan istifadə olunur.

2. *Əksinə titrləmə* - miqdarı təyin olunan maddənin məhlulu üzərinə işçi məhlul artıqlaması ilə əlavə edilir. İşçi məhlul təyin olunan maddə ilə tam reaksiyaya daxil olduqdan sonra artıq miqdarı digər dəqiq qatılıqlı işçi məhlulla titrlənir. Birinci işçi məhlulla ikincinin həcmi arasındakı fərqə əsasən təyin olunan maddənin miqdarı tapılır. Məsələn,



Burada HCl - miqdarı təyin olunan maddə, AgNO₃ – birinci işçi məhlul, NH₄SCN isə ikinci işçi məhluldur.

3. *Dolayı titrləmənin* bir neçə növü tətbiq olunur. Bunlar içərisində ən geniş istifadə olunanı əvəzedicinin titrlənməsi üsuludur. Miqdarı təyin ediləcək maddə başqa bir maddə, işçi məhlulla titrlənə bilən məhsul əmələ gətirir ki, həmin məhsulun miqdarına əsasən ilkin təyin ediləcək maddənin miqdarı tapılır. Məsələn,



Burada KMnO₄ – miqdarı təyin edilən maddə, KI - əlavə edilən maddə, I₂ – məhsul, Na₂S₂O₃ isə işçi məhluldur.

Titrləmə nöqtəsi indikatorun – nişasta məhlulunun köməyi ilə təsbit olunur. Məhlulu Na₂S₂O₃ məhlulu ilə titrlədikdə ekvivalent nöqtədə rəng itir.

Həcmnin ölçülməsi. Titrimetrik təyinatda reaksiyaya girən maddə məhlullarının həcmələrinin dəqiq ölçülməsi olduqca mühümdür. Həcmnin dəqiq ölçülməsi üçün ölçülü qablardan istifadə olunur. Titrləmə zamanı işçi məhlulun həcmi büretədə ölçülür. Makrotəyinatlarda əsasən həcmi 25 ml, bəzi hallarda isə 50 ml-lik büretlər işlədilir.

Titrlənən məhlulun həcmi Mor pipeti vasitəsilə ölçülür. Çox zaman bu məqsədlə 10 ml və ya 20 ml olan pipetlər götürülür. Titrlənən məhlulun həcmnin düzgün seçilməsi vacibdir, əks halda analizin nəticələri dəqiq olmayacaq. Büretin bölgülərini qeyd edərkən hər dəfə yol verilən səhv ~ 0,02 ml olur.

Titrləməyə sərf olunan məhlulun həcmi büretin həcmindən çox olmamalıdır. Belə hallarda büret ikinci dəfə doldurulmalıdır ki, bu da səhvləri ikiqat artırır. Əgər titrləməyə sərf olunan məhlul çox az və ya lap çoxdursa, onda büreti başqası ilə əvəz etmək lazımdır. Titrləməyə sərf olunan məhlulun həcmi büretin ümumi həcmnin 1/3 – dən 2/3 -ə qədər olmalıdır.

İşçi məhlullar

Titrimetrik analizi aparmaq üçün qatılığı dəqiq məlum olan maddənin məhlulundan – işçi məhluldan (standart, titrant) istifadə edilir, İşçi məhlul vasitəsilə titrləməni aparmaq üçün onun qatılığı məlum olmalıdır. Belə məhlulların hazırlanmasının bir neçə üsulu var:

1. Analitik tərəzidə dəqiq çəkilməmiş nümunə ölçü kolbasında lazım olan həcmə qədər durulaşdırılır, yəni həll olan maddənin kütləsi və məhlulun həcmi dəqiq məlum olan məhlul hazırlanır. Belə məhlul *titrli məhlul* adlanır. Maddə kütləsinin **m** və məhlulun həcmnin **V** olduğunu nəzərə alaraq titri aşağıdakı düsturla hesablanır:

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

2. Lazım olan məhlul təxmini hazırlanır, onun dəqiq qatılığı başqa titrli məhlul vasitəsilə titrlənərək müəyyənləşdirilir. Titrləmə ilə müəyyənləşdirilmiş məhlullara təyin edilmiş *titrli məhlullar* deyilir.

3. “Fiksənala” görə titrli məhlulların hazırlanması geniş tətbiq olunur. Analitik praktikada çox hallarda müəyyən titrə malik olan məhlullar hazırlamaq üçün kimyəvi zavodlarda və xüsusi laboratoriyalarda dəqiq çəkilib götürülmüş kimyəvi təmiz bərk birləşmələrdən və onların dəqiq ölçülüb götürülmüş məhlullarından istifadə olunur. Göstərilən maddələr və onların məhlulları xüsusi şüşə ampullarda saxlanılır.

İşçi məhlulların titri müəyyən zaman müddətində dəyişə bilər. Ona görə də bir qədər vaxt keçdikdən sonra (bir həftədən üç həftəyə qədər – bu məhlul hazırlanan maddənin təbiətindən asılıdır) onun titrini yoxlamaq lazımdır.

Titrimetrik analizin qaydalarından biri də odur ki, işçi məhlulların titrləri hansı şəraitdə müəyyənləşdirilibsə, o şəraitdə də analizdə istifadə olunmalıdır. İşçi məhlulların qatılıqları normal qatılıqla və ya titrlə ifadə edilir. Məhlulun titri bir ml məhlulda həll olan maddənin kütləsi (q) ilə müəyyən edilir. Analitik laboratoriyalarda əksər hallarda titri müəyyən olunmaqla təyin olunacaq maddənin miqdarı tapılır.

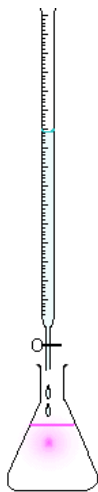
İşçi məhlul hazırlamaq üçün *standart maddələrdən* istifadə edirlər. Standart maddələr elə maddələrə deyilir ki, onlar tamamilə - 100% malik olduqları kimyəvi formulu əks etdirsins, yəni bu maddələr təmiz olmalı və ya asanlıqla təmizləne bilməlidirlər. Bununla yanaşı, analizdə istifadə olunması üçün bu maddələr aşağıdakı tələblərə cavab verməlidir:

1. Həqroskopik olmamalı, havada davamlı olmalı, eləcə də havanın oksigeni və ya karbon qazının təsirinə məruz qalmamalıdır.
2. Məhlul davamlı olmalı, yəni oksidləşməməli və ya parçalanmamalıdır.
3. Mümkün qədər ekvivalent kütləsi böyük olmalıdır ki, təyinatda nisbi səhv kiçik olsun.
4. Suda yaxşı həll olmalıdır.
5. Titrənən maddələrlə asan və sürətlə, tənliyə uyğun qarşılıqlı təsirdə olmalıdır.

Standart maddədən hazırlanan işçi məhlulun titrini müəyyənləşdirmək üçün dəqiq çəkilmiş nümunədən dəqiq qatılıqlı məhlul ölçü kolbasında hazırlanır. Bunun üçün ölçü kolbası xrom qarışığı ilə yuyulur, dəfələrlə adi su, sonra bir neçə dəfə distillə suyu ilə yaxalanır. Götürülən qıf təmiz, quru olmalı, kolbanın ağzına asanlıqla daxil olmalıdır. Standart maddə büksdə analitik tərəzidə çəkilir. Əvvəlcə hesablanmış kütləyə əsasən nümunəni çəkmək olar və ya hesablanmış kütləyə yaxın götürmək olar. Birinci halda məhlul dəqiq lazım olan qatılıqlı olur, ikinci halda isə dəqiq qatılıq hesablanır. Nümunə götürüldükdən sonra ehtiyatla qıfın köməyi ilə ölçü kolbasına yerləşdirilir. Büksdəki qalıqlar yuyucu vasitəsilə qıfa axıdılır, qıfın divarları və ucu yuyulur. Nəzarət etmək lazımdır ki, yuyulmaya sərf olunan su kolbanın yarısından çox olmasın. Ehtiyatlı dairəvi hərəkətlərlə kolba nümunə həll olana qədər qarışdırılır, üzərinə ölçü xəttinə qədər distillə suyu əlavə edilir. Kolba tıxacla kip bağlanır, məhlul 12-13 dəfə kolbanı çevirməklə qarışdırılır. Titri müəyyənləşən məhlullar təzə hazırlanmış olmalıdır.

İşçi məhlulun titrini təyin etmək üçün hazırlanmış məhlul bir neçə dəfə ayrılıqda pipetlə götürülür, titri məlum olan digər məhlulla titrlənir.

EKVİVALENT NÖQTƏSİNİN TƏYİNİ



Titrləmədə ekvivalent nöqtəsini təyin etmək üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur. Adətən, o, təyin olunan maddə - titrant sistemində görünən xarakter xassələrin kəskin dəyişməsinə əsasən vizual yolla təyin olunur. Bu məqsədlə indikatorlardan istifadə edilir. Vizual yolla təyin olunan bu cür xassə rəngin dəyişməsi, itməsi, çöküntünün əmələ gəlməsi, yaxud həll olması ola bilər.

Titrləmənin başa çatdığı an titrləmənin son nöqtəsi adlanır və ideal halda bu nöqtə ekvivalent nöqtəsi ilə üst-üstə düşməlidir. Həcmi analizdə yol verilən səhvlərdən asılı olaraq, adətən, titrləmənin son və ekvivalent nöqtələri bir-birindən müəyyən qədər fərqlənir. Bu fərqi yaranmasının ən mühüm səbəblərindən biri də indikatorun düzgün seçilməməsidir. Hər bir titrimetrik üsulun ayrıca indikatoru var.

Titrimetrik təyinatlarda ümumi göstərişlər

Bütün qablar xrom qarışığı, su ilə yuyulmalı, bir neçə dəfə distillə suyu ilə yaxalanmalıdır. Büret işçi məhlulla doldurulmamışdan əvvəl 2-3 dəfə elə həmin məhlulla yaxalanmalıdır. Büret qıf vasitəsilə doldurulur. Bu zaman nəzarət etmək lazımdır ki, büretin ucunda hava qabarcıqları olmasın. Titrləmək üçün hər hansı bir məhlulu götürmək üçün istifadə edilən pipet də həmin məhlulla əvvəlcədən iki dəfə yuyulur.

Titrlənəcək məhlul konusvari kolbaya (Ellenmeyer kolbası) yerləşdirilir. Kolba elə ölçüdə götürülür ki, titrləmənin sonunda mayenin həcmi kolbanın həcmnin $\frac{1}{2}$ -dən çox olmasın. Büretin ucu kolbadan nə çox uzaq, nə də lap yaxın olmalıdır. Kolbanın altına ağ kağız qoyulur. Titrləmə zamanı büretin kranı və ya sıxıcı sol əllə tənzimlənir, kolba isə sağ əllə tutulur. Mayenin büretdən buraxılma sürəti 5-6 saniyədə 1 ml olmalı, qeydiyyat isə titrləmə qurtardıqdan 20 saniyə sonra aparılmalıdır. Titrləmə zamanı kolbadakı məhlulu dairəvi hərəkətlə qarışdırmaq gərəkdir.

Bir büret vasitəsilə bir neçə dəfə titrləmə aparılırsa, hər dəfə büret “0” xəttinə qədər doldurulmalıdır. Bir neçə paralel təyinat apararkən nəticələr yazılır və hesablama üçün orta qiymət götürülür. 25 ml və ya 50 ml-lik büretlərdən titrləmə zamanı paralel titrləmələr arasındakı fərq 0,1 ml olduqda düzgün hesab edilir. Fərq böyük olduqda titrləməni təkrarən aparmaq lazım gəlir.

TİTRİMETRİK ANALİZDƏ HESABLAMALAR

Əgər məhlulun qatılığı normal qatılıqla ifadə olunarsa, titrləmədə

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

düsturundan istifadə olunur.

Məsələn, NaOH işçi məhlulunun qatılığını təyin etmək üçün 0,1 N xlorid turşusu məhlulundan 10 ml götürülmüşdür, titrləməyə sərf olunan işçi məhlulun həcmi isə 11,3 ml-dir. İşçi məhlulun dəqiq normal qatılığı aşağıdakı kimi hesablanır:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1 \cdot 10}{11,3} = 0,0885$$

İşçi məhlulun dəqiq normal qatılığını ifadə edərkən K düzəliş əmsalı tətbiq edilir. Bu əmsalı məhlulun ehtimal olunan normal qatılığına vurduqda onun dəqiq qatılığını almaq olar. Məsələn, məhlulun təxmini qatılığı 0,1 N, K isə 0,945 olarsa, onda onun dəqiq qatılığı $0,1 \cdot 0,945 = 0,0945$ N olar. K-nın qiyməti titrimetrik yolla müəyyənləşdirilən məhlulun qatılığını onun ehtimal olunan qatılığına olan nisbətə bərabərdir.

$$K = \frac{N}{N_0}$$

Burada N – təcrübi yolla dəqiq müəyyən edilmiş normal qatılıq; N_0 isə məhlulun ehtimal olunan normal qatılığıdır.

İşçi məhlul fiksənin köməyi ilə və ya dəqiq çəkilmiş nümunədən hazırlanarsa, $K=1$ olar.

Məhlulun qatılığı titrlə ifadə olunduqda aşağıdakı düsturdan istifadə olunur:

$$T = \frac{E \cdot N}{1000} \text{ və ya } T = \frac{m}{V}$$

Burada E – maddənin ekvivalent kütləsi, N – məhlulun normal qatılığı, m isə nümunənin kütləsidir.

Analitik laboratoriyalarda əksər hallarda işçi məhlulun qatılığı təyin olunacaq maddəyə görə titrlə, yəni 1 ml işçi məhlula uyğun gələn təyin olunacaq maddənin kütləsi ilə ifadə olunur:

$$T_{x/y} = \frac{N_x E_y}{1000}$$

Burada x – işçi məhlul, y – təyin olunan maddə, N_x – işçi məhlulun normal qatılığı, E_y isə təyin olunan maddənin ekvivalent kütləsidir.

Məsələn, AgNO_3 məhlulunun normal qatılığı 0,1020-dir, onun xlorə titri

$$T_{\text{AgNO}_3 / \text{Cl}} = \frac{0,1020 \cdot 35,45}{1000} = 0,003616 \text{ q/ml}$$

Titir 0,0001 dəqiqliklə hesablanır. Məhlulun təyin olunan maddəyə görə titrindən istifadə edərək təyin olunan maddənin kütləsini aşağıdakı düstura əsasən tapmaq olar:

$$P_y = V_x \cdot T_{x/y}$$

Burada P_y – təyin ediləcək maddənin kütləsi, q; V_x – titrləməyə sərf olunan işçi məhlulun həcmi, ml; $T_{x/y}$ isə təyin olunan maddəyə görə işçi məhlulun titri, q/ml.

Məsələn, xloridlə titrləməyə 8,20 ml AgNO_3 sərf edilmişsə, məhluldakı xlorun miqdarı nə qədər olar?

$$T_{\text{AgNO}_3 / \text{Cl}} = 0,003616,$$

$$P_{\text{Cl}} = T_{\text{AgNO}_3 / \text{Cl}} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = 0,003616 \cdot 8,20 = 0,02965 \text{ q}$$

Müəyyən qatılıqlı məhlul hazırlamaq üçün nümunənin kütləsini aşağıdakı düsturla hesablamaq olar:

$$m = \frac{N \cdot E \cdot V}{1000}$$

burada N – normal qatılıq, E – maddənin ekvivalent kütləsi, V isə məhlulun həcmidir.

Turşu-əsas metodu (neytrallaşdırma metodu)

Turşu-əsas metodunun əsasında neytrallaşdırma reaksiyası durur. Bu metod turşu və əsasların miqdarı təyində istifadə edilir. Neytrallaşdırma metodu həmçinin neytrallaşma reaksiyası ilə bağlı bəzi duzların, məsələn, qüvvətli əsas və zəif turşudan ibarət və ya ammonium duzlarının təyində tətbiq edilir.

Turşuların miqdarı təyində - alkalimetriyada işçi məhlul olaraq NaOH və ya KOH qələvisindən istifadə olunur. Nümunəyə görə titrli qələvi məhlulunu hazırlamaq mümkün deyil, çünki standart maddələrə qoyulan tələblərə cavab vermir. Bundan əlavə, qələvi məhlulları saxladıqda onlar titrlərini tez dəyişir. İşçi qələvi məhlulunun titrini müəyyənləşdirmək üçün ilkin maddə olaraq oksalat turşusu ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) və ya kəhrəbə turşusu ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) istifadə oluna bilər.

Laboratoriya təcrübəsində bir çox hallarda fiksandalan hazırlanan 0,1 N məhlul tətbiq edilir.

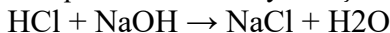
Qələvinin miqdarı təyində - asidimetriyada işçi məhlul qüvvətli turşu məhluludur (adətən HCl və ya H_2SO_4). Qatı turşu məhlulundan titrli məhlul hazırlamaq mümkün deyil. Qatı turşudan nə qədər dəqiqliklə nümunə götürülsə belə, onun dəqiq miqdarı bilinməyəcək, çünki qatı H_2SO_4 hiqroskopik, qatı HCl isə uçucudur. Ona görə də turşuların titrli məhlullarını müəyyənləşdirirlər. Turşu məhlullarının titrlərinin müəyyənləşdirilməsi üçün götürülən ilkin maddə boraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ və ya sodadır Na_2CO_3 . Bəzi hallarda işçi turşu məhlulları fiksandalan hazırlanır.

Turşu məhlullarının titri uzun müddət dəyişməz qalır. İstənilən turşu məhlulunu qələvi məhlulu ilə titrledikdə H^+ ionları OH^- ionları ilə birləşir, nəticədə H^+ ionlarının qatılığı azalır, məhlulun pH isə artır.

pH-in müəyyən qatılığında ekvivalent nöqtəsi əldə edilir və bu zaman titrləmə sona yetməlidir. Qələvi məhlulu turşu məhlulu ilə

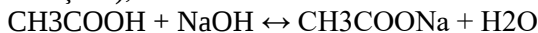
titrləndikdə isə OH^- ionları H^+ ionlarını birləşdirir, H^+ ionlarının qatılığı artır, nəticədə məhlulun pH-ı kiçilir. Lakin bütün hallar üçün ekvivalent nöqtəsində pH-ın qiyməti eyni deyildir. Bu reaksiyaya girən turşu və əsasların təbiətindən asılıdır.

Qüvvətli turşu ilə qüvvətli əsasın neytrallaşması zamanı



yalnız bir zəif elektrolit – su alınır. Reaksiya praktiki olaraq axıra qədər gedir. Əmələ gələn duz hidrolizə uğramır, mühit neytral olur ($\text{pH} = 7$). Ona görə də qüvvətli turşunu qələvi ilə titrlədikdə və ya əksinə ekvivalent nöqtəsində məhlulda mühit neytraldır.

Əgər qələvi ilə qüvvətli turşu əvəzinə zəif turşu titrlənsə, (məsələn, sirkə turşusu),

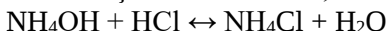


ekvivalent nöqtəsində məhlulda CH_3COONa duzu alınır və o da hidrolizə uğrayır.



Buradan demək olar ki, bu halda titrləmədə gedən reaksiya dönəndir və axıra qədər getmir. Ekvivalent nöqtəsində məhlulda CH_3COOH və NaOH maddələri olacaq. Məhlulda zəif sirkə turşusu əsasən dissosiasiya etməmiş molekullar şəklində, NaOH isə tamamilə dissosiasiya edir. OH^- ionlarının qatılığı H^+ ionlarının qatılığını üstələyir, titrləmə $\text{pH} > 7$ olduqda sona yetir.

Zəif əsasları qüvvətli turşularla titrlədikdə,



əmələ gələn duz hidrolizə uğrayır. Neytrallaşma reaksiyası dönəndir və ekvivalent nöqtəsində H^+ ionlarının qatılığı OH^- ionlarının qatılığını üstələyir. Titrləmə $\text{pH} < 7,0$ olduqda başa çatır.

Beləliklə, neytrallaşma metodunda ekvivalent nöqtəsi neytrallaşma anı ilə yalnız qüvvətli turşu- qüvvətli əsas qarşılıqlı təsirində üst-üstə düşür.

Titrləmədə neytrallaşma yox, ekvivalent nöqtəsi müəyyən edilir və bu titrləmənin pH-ın müxtəlif qiymətlərində sona yetməsinə gətirib çıxarır.

Əgər maddə suda həll olmur və ya su onu parçalayırsa, onda turşu-əsas titrləməsi susuz məhlullarda aparılır.

Turşu-əsas indikatorları

Neytrallaşma reaksiyasında ekvivalent nöqtəsi bu və ya digər xarici əlamətlə müşayiət olunmur, ona görə də reaksiyanın başa çatmasını müəyyənləşdirmək məqsədilə xüsusi indikatorlar tətbiq edilir.

Ekvivalent nöqtəsində pH-ın dəyişməsi baş verir. Turşu-əsas titrləməsində istifadə olunan indikatorlar – məhlulda H^+ ionlarının qatılığından asılı olaraq rəngini dəyişən üzvi birləşmələrdir. Bunlar turşu-əsas indikatorları və ya pH – indikatorları adlanır. Indikatorların rənginin dəyişməsini izah edən bir neçə nəzəriyyə var.

Ostvald nəzəriyyəsi 1891-ci ildə təklif olunub. Bu nəzəriyyəyə əsasən hər bir pH – indikator zəif turşu və ya zəif əsas kimi dissosiasiya etməlidir. Bundan əlavə, indikatorun dissosiasiyası nəticəsində əmələ gələn ionlardan biri rəngli olmalı və onun rəngi dissosiasiya etməmiş molekulun rəngindən fərqli olmalıdır.

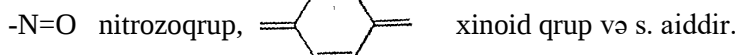
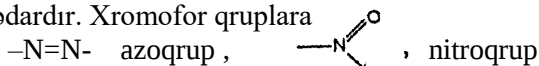
Fərz edək ki, Hİnd indikatoru zəif turşu xassəlidir və aşağıdakı tənliklə dissosiasiya edir:



İndikator zəif turşu olduğundan pH-ın çox da böyük olmayan qiymətlərində o, məhlulda dissosiasiya etməmiş molekul halında olaraq rəngi də uyğun olaraq molekulun rəngində olur. Indikatorun suda məhluluna bir qədər qüvvətli əsas (məsələn, NaOH) əlavə edilərsə, bu zaman OH^- ionları indikatorun H^+ ionları ilə birləşərək su molekulu əmələ gətirir. H^+ ionlarının qatılığı dəyişdiyindən tarazlıq dissosiasiya istiqamətinə yönəlir. Hİnd molekulalarının sayı azalır, məhlul Ind^- ionlarının rəngini alır.

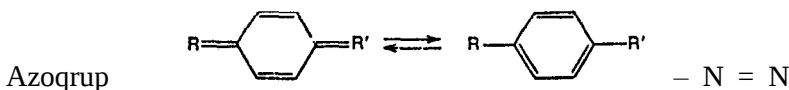
Məhlula turşu əlavə etdikdə isə H^+ ionlarının qatılığı artır, tarazlıq dissosiasiya etməmiş Hİnd molekulaları istiqamətinə yönəlir. İnd⁻ ionlarının rəngi itir, məhlul Hİnd ionlarının rəngini alır.

Xromofor nəzəriyyəsi. Həqiqətdə indikatorların rənglərinin dəyişməsi Ostvaldın ehtimal etdiyindən daha mürəkkəb mexanizmdir. Bir sıra alimlərin sonrakı tədqiqatları göstərdi ki, üzvi birləşmələrin rəngi onların molekulunda müəyyən xromofor adlanan qrupların olması ilə əlaqədardır. Xromofor qruplara



Xromofor qruplardan başqa, üzvi birləşmələrin rəngində auksoxrom qrupları ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ və s.) da vacib rol oynayır. Bu qrupların molekulda olması rəngi intensivləşdirir.

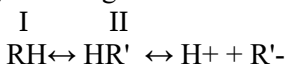
Xromofor nəzəriyyəsinə əsasən, üzvi birləşmənin rəngi onun molekulunun quruluşundan asılıdır. Molekul daxili qruplaşmanın nəticəsində indikator molekulunun quruluşu dəyişir və birləşmənin rəngi dəyişir. Benzol quruluşu xinoid quruluşuna keçir və rəng dəyişir.



– müəyyən şəraitdə $=\text{N}-\text{NH}-$ qrupuna keçir. Indikatorun rənginin dəyişməsinin səbəbi molekul daxilində bu cür qruplaşmalardır. Indikatorlarda tautomer formaların bir-birinə keçməsi dönmə prosesidir. İstənilən indikator məhlulunda bir-biri ilə tarazlıqda olan müxtəlif formalar mövcud olur.

İndikatorların quruluşunun dəyişməsi məhlula turşu və ya qələvi əlavə etdikdə, yəni məhlulda hidrogen ionlarının qatılığı dəyişdikdə baş verir. Bu onunla izah olunur ki, Ostvaldın mülahizəsinə görə indikatorlar elektrolit olmasalar da onlar H^+ və ya OH^- əmələ gətirməklə dissosiasiya edə bilər.

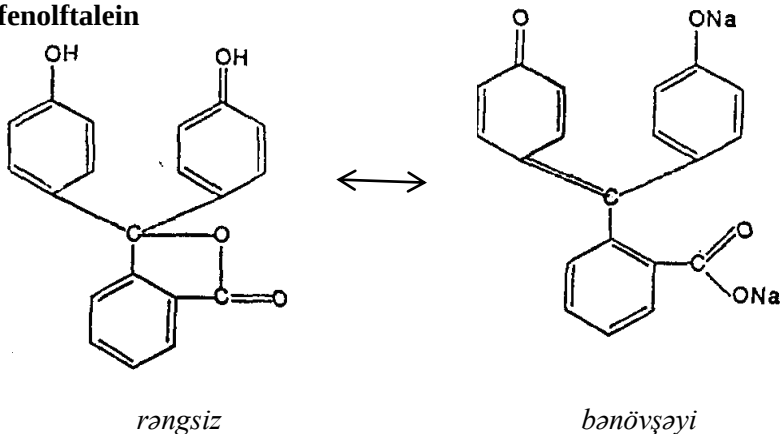
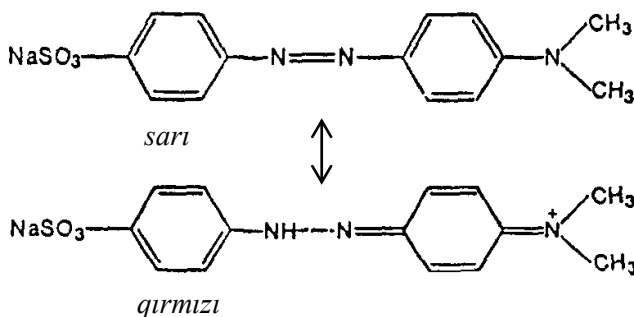
Beləliklə, indikator məhlulunda tautomer formalar arasında tarazlıqla yanaşı dissosiasiya tarazlığı da var:



R və R' radikalları bir-birindən quruluşuna görə fərqlənir, müxtəlif xromofor qrupları və RH və $\text{R}'\text{H}$ rəngləri ilə fərqlənir. R'^- ionunun rəngi HR' molekulunun rəngi kimidir, çünki dissosiasiya zamanı daxili quruluş dəyişmir.

Qələvinin əlavə edilməsi H^+ ionlarının qatılığını azaldır. Bunun nəticəsi olaraq tarazlıq HR' formasının əmələ gəlməsi tərəfə yönəlir, yəni rəng dəyişir. Turşunun əlavə edilməsində isə HR' forması RH formasına keçir və rəng dəyişir.

Misal olaraq fenoltalein və metiloranj indikatorunun quruluş və rənginin dəyişməsinə nəzərdən keçirək:

fenolftalein**metiloranj**

Yuxarıda göstəriləyi kimi, indikator məhlulunda tarazlıq mövcuddur. Turş mühitdəki tautomer forma turşu forması, qələvi mühitdəki forma isə qələvi forması adlandırılır.

Rəngin dəyişmə intervalı müxtəlif indikatorlarda hidrogen ionlarının müxtəlif qatılıqlarında müxtəlifdir. Indikator rənginin nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişdiyi pH qiymətlər oblastı pH-ın 3,1-dən 4,4 qədər qiymətlər oblastıdır. pH>4,4-də metiloranj sarı, pH<3,1 olduqda çəhrayı, pH 4,4-ə qədər intervalda rəng tədricən çəhrayından sarıya keçir.

Başqa indikator fenolftalein pH<8 rəngsiz, pH 8-dən 10,0 qədər intervalda açıq-çəhrayından parlaq moruğu rəngə keçir.

Hər bir halda titrləmə indikatorun rənginin kəskin dəyişməsi ilə sona yetir.

İndikatorun rənginin kəskin dəyişməsi baş verən pH-ın qiymətinə titrləmə göstəricisi deyildir

Deməli, titrləmə göstəricisinə əsasən verilən indikatorla məhlul titrlənir. Məsələn, fenolftalein üçün titrləmə göstəricisi 9-a bərabərdir, yəni pH-ın bu qiymətində rəngin dəyişməsi dəqiq müşahidə olunur və titrləmə sona yetir. Metiloranjin titrləmə göstəricisi 4-ə bərabərdir.

Reaksiyanın sona yetməsi indikatorun köməyi ilə təyin olunduğundan hər bir təyinat üçün indikator düzgün seçilməlidir, onun titrləmə göstəricisi mümkün qədər verilən təyinatda ekvivalent nöqtəsinin pH-na yaxın olmalıdır. Hər hansı maddənin miqdarı tərkibi neytrallaşma metodu ilə təyin olunursa, işçi məhlulun titri təyinatda istifadə olunan indikatorla müəyyənləşdirilməlidir.

İndikatorun göstəricisinə bir sıra amillər təsir göstərir:

- Temperatur – temperaturun artması ilə indikatorun keçid oblastı dəyişir, rəngin intensivliyi dəyişə bilər, ona görə də neytrallaşma metodu ilə təyinat otaq temperaturunda aparılır.
- Kənar qarışıqlar – neytral duzların, asanlıqla kolloid hala keçə bilən maddələrin, bəzi üzvi həlledicilərin miqdarı titrləmənin nəticələrinə mənfi təsir göstərir.
- İndikatorun miqdarı – indikatorun miqdarı çox olduqca, rəngin dəyişməsinin müşahidə edilməsi çətinləşir.

Titrləmə əyriləri. indikatorun seçilməsi

Titrləmədə ekvivalent nöqtəsinə dəqiq təyin etmək üçün elə indikator seçilməlidir ki, ekvivalent nöqtəsinə maksimal yaxın pH-ın qiymətində rəngini kəskin dəyişsin. Ona görə də neytrallaşma prosesinin gedişi boyu müxtəlif hallarda pH dəyişməsinə əvvəlcədən öyrənmək lazımdır.

Dissosiasiya dərəcəsinə görə neytrallaşma boyu pH-ın dəyişməsi, adətən, qrafiki olaraq təsvir edilir.

Neytrallaşmada pH-ın tədricən dəyişməsi qrafikləri – neytrallaşma əyriləri və ya neytrallaşma metodunun titrləmə əyriləri adlanır

Turşu-əsas metodunda işçi məhlul olaraq qüvvətli turşular və ya qüvvətli əsaslar tətbiq edilir. Ona görə də 3 növ titrləmə məlumdur:

- Qüvvətli turşunun qüvvətli əsasla titrlənməsi (və ya əksinə)
- Zəif turşunun qüvvətli əsasla titrlənməsi
- Zəif əsasın qüvvətli turşu ilə titrlənməsi

Hər üç halı ayrı-ayrılıqda nəzərdən keçirək.

Qüvvətli turşunun qüvvətli əsasla titrlənməsi

Fərz edək ki, 0.1 N HCl məhlulu 0.1 N NaOH məhlulu ilə titrlənir. Duru məhlullarda qüvvətli əsas və qüvvətli turşular demək olar ki, ionlara dissosiasiya edir. Burada H^+ -ın qatılığı turşunun ümumi qatılığına bərabər götürülə bilər. Deməli, neytrallaşma başlamamışdan əvvəl $[H^+] = 0,1 = 10^{-1}$, $pH = 1$ olur.

Fərz edək ki, turşu 90% neytrallaşır, 10% isə əvvəlki kimi neytrallaşmamış qalır. Yəni turşunun miqdarı 10 dəfə azalır. pH-ın tapılmasında buraxılan xəta o qədər kiçikdir ki, məhlulun ümumi həcmi nəzərə almamaq olar. Turşunun ümumi qatılığı 10 dəfə azalarsa, H^+ ionlarının qatılığı da o qədər dəfə azalar $[H^+] = 0,01$, $pH = 2$. Turşunun 99% -i neytrallaşdırıldıqda onun ümumi qatılığı ilkin qatılığına nəzərən 100 dəfə kiçilir. Buradan $[H^+] = 0,001 = 10^{-3}$, $pH = 3$. Turşunu 99,9% neytrallaşdırdıqda $[H^+] = 0,0001 = 10^{-4}$, $pH = 4$. Turşunun hamısını neytrallaşdırıldıqda (100%) məhlulda yalnız NaCl olacaqdır ki, o da hidrolizə uğramır. Bu zaman H^+ və OH^- ionlarının qatılıqları bərabər olur: $pH = 7$. Bu halda ekvivalent nöqtəsi neytrallaşma nöqtəsi ilə üst-üstə düşür (cədvəl 1.)

Titrlənən məhlul NaOH-ın əlavə edilməsi davam etdikdə, OH^- ionlarının qatılığı H^+ ionlarının qatılığının azalması ilə artacaqdır. Məsələn, qələvini 1% artıq əlavə edildikdə $[OH^-] = 10^{-3}$, $[H^+] = 10^{-11}$, $pH = 11$, 10% əlavə etdikdə isə $[OH^-] = 10^{-2}$, $[H^+] = 10^{-12}$, $pH = 12$ olur.

Cədvəl1

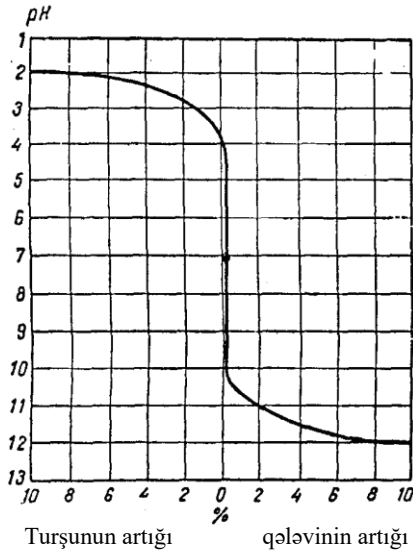
**0,1 N qüvvətli turşu məhlulu ilə neytrallaşma zamanı
H⁺ və pH –ın dəyişməsi**

Neytrallaşmanı n gedişi	[H+]	H	Qeyd
----------------------------	------	---	--

Titrləmədə pH-ın dəyişməsinin əlavə edilən məhlulun miqdarından qrafiki asılılığını qurmaq olar (şəkil 1). Qeyd etmək lazımdır ki, titrləmənin başlanğıcında məhlulun pH-ı yavaş dəyişir. Titrləmənin sonunda pH-ın kəskin sıçrayışı baş verir. Ekvivalent nöqtəsindən sonra pH-ın dəyişməsi yavaşdır. Beləliklə, turşunun 99,9% neytrallaşmasında pH üç vahid dəyişir (1 - 4-ə qədər), 0,1%

turşunun artığından 0,1% qələvinin artığına qədər məhlulun pH-ı altı vahid dəyişir (4-10 qədər).

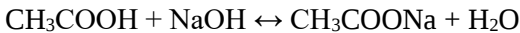
Titrləmənin sonunda 1-2 damcı qələvi H^+ ionlarını milyon dəfə (10^{-4} -dən 10^{-6} –ya qədər) azaldır. Ekvivalent nöqtəsinə yaxın, yəni titrləmənin sonunda pH-ın belə kəskin dəyişməsi titrləmənin sıçrayışı adlanır.



Şəkil 1 . 0,1 N HCl məhlulunun 0,1 N NaOH məhlulu ilə neytrallaşma əyrisi

Zəif turşunun qüvvətli əsasla titrlənməsi

Fərz edək ki, 0,1N sirkə turşusu götürülür və o qüvvətli əsasla titrlənir:



Sirkə turşusu zəif olduğundan pH-ı hesablayarkən onun qatılığı ilə yanaşı dissosiasiya dərəcəsini də nəzərə almaq lazımdır.

Neytrallaşmanın gedişində CH_3COONa qatılığı artacaq. Bu duzun zəif turşu ilə anionları eyni olduğundan turşunun dissosiasını zəiflədəcək. Bunun nəticəsi olaraq H^+ qüvvətli turşunun neytrallaşmasından daha tez azalacaq. Turşunun hamısı neytrallaşdıqda məhlulda H^+ və deməli, pH duzun hidrolizindən asılıdır. Bu titrləmədə pH-ın dəyişməsinin hesablanmasını çətinləşdirir. Turşunun neytrallaşması sona yetdikdə məhlula qələvinin artıq miqdarı əlavə edilərkən məhlulun pH-ı qələvinin qatılığından asılı olur. OH^- ionlarının çoxalması duzun hidrolizinin qarşısını alır və praktiki olaraq məhlulun pH-na təsir etmir. Beləliklə, bu halda ekvivalent nöqtəsi əldə olunduqdan sonra məhlula qələvinin artıq miqdarı əlavə edilərsə, praktiki olaraq $[\text{H}^+]$ -in qatılığı qüvvətli turşunun neytrallaşmasındakı kimi olur. Cədvəl 2-də 0,1 N sirkə turşusunun 0,1 NaOH-la neytrallaşdırılması zamanı $[\text{H}^+]$ və pH-ın hesablanmasının nəticələri verilmişdir. Cədvələ əsasən əyri qurulmuşdur.

Cədvəl

2.

**0,1 N sirkə turşu məhlulunun neytrallaşması zamanı
 $[\text{H}^+]$ və pH –ın dəyişməsi**

Neytrallaşmanın gedişi	$[\text{H}^+]$	pH	Qeyd
Neytrallaşmış turşu, %			
0	$1,35 \cdot 10^{-3}$	2, 87	
10,0	$1,60 \cdot 10^{-4}$	3, 80	
50,0	$1,80 \cdot 10^{-4}$	4, 75	
			Neytral mühit

90,0	$2,00 \cdot 10^{-7}$	5,70	pH= 7,0 Turşu və qələvinin ekvivalent miqdarı
99,0	$1,80 \cdot 10^{-7}$	6,75	
99,9	$1,80 \cdot 10^{-8}$	7,75	
100,0	$1,35 \cdot 10^{-8}$	8,87	
Qələvinin artığı, %			
0,1	10^{-10}	10,00	
1,0	10^{-11}	11,00	
10,0	10^{-12}	12,00	

Cədvəl 3.

**0,1 N ammoniyak məhlulunun neytrallaşması zamanı
[H⁺] və pH –ın dəyişməsi**

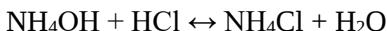
Neytrallaşmanın gedişi	[H ⁺]	H	Qeyd
Neytrallaşmış qələvi, %, %			

0	7,50.10 ⁻¹²	11,13	Neytral mühit pH= 7,0 Turşu və qələvinin ekvivalent miqdarı
50,0	5,55.10 ⁻¹⁰	9,25	
90,0	5,00. 10 ⁻	8,30	
99,0	5,55.10 ⁻	7,25	
99.9	5,55.10 ⁻⁷	6,25	
100,0	7,42.10 ⁻	5,13	
Turşunun artığı, %			
0,1	10 ⁻	4,00	
1	10 ⁻³	3,00	
10	10 ⁻²	2,00	

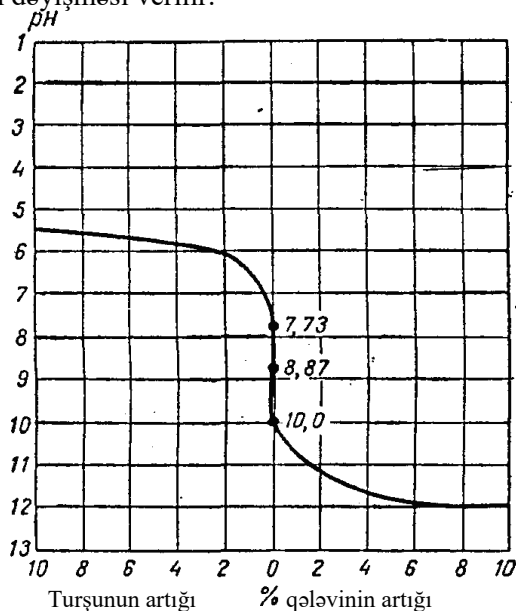
Cədvəl və titrləmə əyrisinə əsasən aşağıdakı nəticələri çıxarmaq olar: pH-in nəzərə çarpacaq dəyişməsi titrləmənin əvvəlində baş verir. pH=7 qiymətində məhlulda hələ neytrallaşmamış turşu qalır. Titrləmə sıçrayışı 2,25 vahid olur (pH 7,75-dən pH 10,0 qədər). Əyrinin ekvivalent anına uyğun nöqtəsi pH=9-a yaxın, yəni qələvi oblastındadır.

Zəif əsasın qüvvətli turşu ilə titrlənməsi

Misal üçün ammonyak məhlulu ilə xlorid turşusunun titrlənməsinə baxaq:



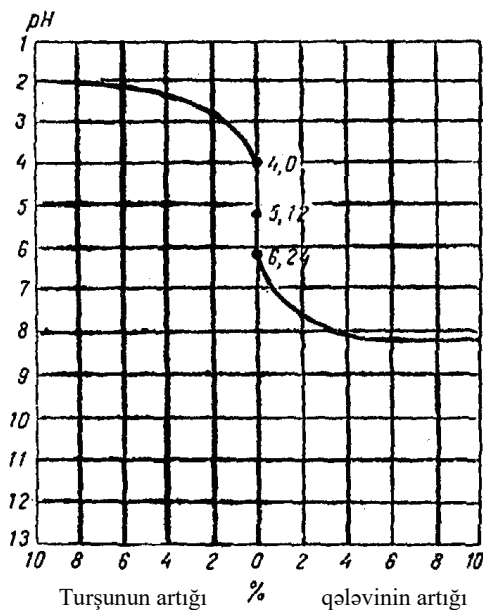
Zəif əsasin qüvvətli turşu ilə neytrallaşmasının müxtəlif mərhələlərində H^+ və pH-ın hesablanması zəif turşunun qüvvətli əsasla neytrallaşmasına analogi olaraq aparılır. pH-ın qiymətinə yalnız qatılıq deyil, həm də zəif əsasin dissosiasiya dərəcəsi də təsir göstərir. Neytrallaşmanın nəticəsi olaraq əmələ gələn duz zəif əsasin dissosiasiya dərəcəsini azaldır. Ekvivalent nöqtəsində məhlulun pH-ı hidrolizə uğramış duzun iştirakından asılı olur. Cədvəl 3-də və titrləmə əyrisində (şəkil 2) pH-ın dəyişməsi verilir.



Şəkil 2. 0,1 N CH_3COOH məhlulunun 0,1 N NaOH məhlulu ilə neytrallaşma əyrisi

Ayrı-ayrı indikatorların rəng dəyişməsi pH-ın müxtəlif qiymətlərində baş verir, yəni müxtəlif indikatorların titrləmə göstəricisi fərqlidir. Titrləmə sıçrayışına əsasən indikatoru düzgün seçmək

mümkündür. Neytrallaşmanın hər bir halı üçün elə indikator seçilməlidir ki, onun titrləmə göstəricisi titrləmə əyrisində pH-ın sıçrayış həddində olmalıdır. Belə ki, qüvvətli turşu ilə qüvvətli əsasın (və ya əksinə) titrlənmə əyrisində sıçrayış pH-ın 4,0 – 10,0 qiymətlər oblastındadır. Bu hal üçün göstərilən intervalda rəngini dəyişən istənilən indikator götürülə bilər: metiloranj (titrləmə göstəricisi 4,0), fenolftalein (titrləmə göstəricisi 9,0).



Şəkil 3. 0,1 N NH_4OH məhlulünün 0,1 N HCl məhlulu ilə neytrallaşma əyrisi

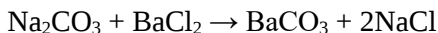
Metiloranj tətbiq edildikdə məhlul bir az titrlənməmiş olmalı, fenolftalein götürüldükdə isə artıq titrlənməlidir. Hər iki halda buraxılan səhv nəzərə çarpacaq olmur və damcının həcmindən artıq olmur (0,03 ml).

Göstərilən indikatorları qatılığı 0,1 N-dən az olan məhlulların titrlənməsində istifadə etmək olar. 0,01 N HCl məhlulunun 0,01 N NaOH məhlulu ilə titrlənməsi zamanı sıçrayış titrlənmə əyrisinin pH-ın 5,0 -9,0 həddində olacaqdır. Buradan görünür ki, metiloranj bu hal üçün tətbiq edilə bilməz. 0,1 N sirkə turşusunun qələvi məhlulu ilə titrlənməsində istifadə olunan indikatorun titrləmə göstəricisi pH-ın 7,73 – 10,0 intervalında olmalıdır. Bu hal üçün fenolftalein tətbiq edilə bilər. Ammonyak məhlulunu qüvvətli turşu ilə titrlədikdə metiloranj tətbiq edilə bilər, çünki titrləmə əyrisində sıçrayış pH-ın 4,0 - 6,24 intervalındadır.

Turşu-əsas metoduna dair laboratoriya işləri

0,1 N NaOH işçi məhlulunun hazırlanması. NaOH-ın verilən qatılıqlı məhlulunu bərk halda qələvinin hiqroskopik olması səbəbindən dəqiq götürülmüş nümunəyə əsasən hazırlamaq olmur, çünki nümunə çəkisi NaOH-ın həqiqi kütləsini əks etdirməyəcək. 45 q təmiz NaOH-i çini qaba qoyub 60 ml suda həll edilir. Natrium-karbonat çöküntüdə qalmaqla qələvi məhlulunu təmiz qaba tökürlər. Üzərinə 950 ml distillə suyu əlavə olunur. Alınan məhlul təxminən 1 N olacaq, 10 dəfə durulaşdırmaqla 0,1 N qələvi məhlulu alınacaq.

NaOH-in tərkibində Na_2CO_3 olmayan məhlulunun hazırlanmasının başqa üsulu var. 0,1 N məhlulun hazırlanması üçün hesablanmış kütlədən 5% artıq natrium-hidroksid tərəzidə çəkilir. NaOH stəkana yerləşdirilir və karbonatların həll olması üçün iki dəfə az miqdar su ilə yaxalanır. Qalan natrium-hidroksid lazımi miqdarda suda həll edilir. Alınmış məhlula CO_3^{2-} ionlarını çökdürmək üçün bir neçə ml 2N BaCl_2 məhlulu əlavə olunur.



Çöküntü ayrılır, şəffaf məhlul əvvəlcədən hazırlanmış qaba tökülür. Bu və ya digər üsulla hazırlanmış NaOH məhlulunun havadan karbon qazını udmasından qorumaq lazımdır. Bunun üçün qabı natron əhənglə doldurulmuş uducu borusu olan tıxacla bağlayırlar.

Qələvi məhlulunun 0,1 N xlorid turşusuna görə titrinin müəyyən edilməsi

İlkin məhlul olaraq fiksasaldan hazırlanmış 0,1 N xlorid turşusu götürülür. Təyinat iki indikatorla, metiloranj və fenolftaleinlə aparılır.

Fenolftaleinlə təyinat. Hazırlanmış qələvi həcmi 25 ml olan büretə tökülür. 250 ml-lik iki konusvari kolbaya (Erlenmeyer kolbası) pipet vasitəsilə hər birinə 10 ml olmaqla 0,1 N xlorid turşusu tökülür. Məhlul 20-30 ml-ə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır, üzərinə 2 damcı fenolftalein tökülərək 30 saniyə ərzində itməyən açıq-çəhrayı rəng alınana qədər qələvi məhlul ilə titrlənir. Titrləmə 2-3 uyğun nəticə alınana qədər davam etdirilir.

Titrləmənin nəticəsi qeyd edilir, qələvinin dəqiq qatılığı və gələcəkdə müəyyən ediləcək turşuya görə titri hesablanır.

Nəticələrin yazılış qaydası.

$$V_{HCl} = 10 \text{ ml}$$

$$N_{HCl} = 0,1N$$

$$V'(NaOH) = 10,70 \text{ ml}$$

$$V''(NaOH) = 10,76 \text{ ml}$$

$$V(NaOH)_{orta} = 10,73 \text{ ml}$$

$$N(NaOH) = \frac{V_{HCl} N_{HCl}}{V_{NaOH}} = 0,0932$$

$$T_{NaOH} = \frac{N_{NaOH} E_{HCl}}{1000} = 0,003499 \text{ q/l}$$

Metiloranjla titrləmə. Metiloranj istifadə etməklə titrləmədə müqayisə üçün əlavə məhlul götürülür. Belə məhlul olaraq 0,1 N NaCl məhlulu və su götürülür. İki konusvari kolbaya (Erlenmeyer kolbası) pipet vasitəsilə 10 ml 0,1 N HCl məhlulu tökülür. Üçüncü müqayisə üçün götürülən kolbaya titrlənmənin sonunda alınan məhlulun həcminə bərabər məhlul tökülür. Hər üç məhlula 3-4 damcı metiloranj əlavə

edilir. Titrlemə qələvi məhlulunun rənginə bənzər rəng alınana qədər aparılır.

Həcmi çökmə metodu

Həcmi çökmə metodu təyin olunan komponentin işçi məhlul ilə titrlənərək az həll olan birləşmə şəklində çökdürülməsinə əsaslanır. Bu metodda istifadə edilən reaksiyalar da titrimetrik analizdə istifadə edilən reaksiyalara verilən tələbləri ödəməlidir. Buna görə də çökmə reaksiyalarının istənilənini titrimetrik analiz üçün istifadə etmək olmaz. Titrimetrik analizdə istifadə olunan çökmə reaksiyaları aşağıdakı tələbləri ödəməlidir:

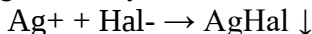
1. Çöküntü praktiki olaraq həll olmamalıdır .
2. Çökmə sürətli olmalıdır.
3. Titrlemənin nəticələrinə təsir edə biləcək kənar reaksiyalar getməməlidir.
4. Ekvivalent nöqtəsi asan və dəqiq təyin edilə bilməlidir.

Ekvivalent nöqtə təyin ediləcək maddə tam çöküntü halına keçdikdən sonra əldə olunur. Reaksiyanın sonu indikator vasitəsilə müəyyən olunur. Ancaq bu metodun indikatorları neytrallaşma metodunda istifadə olunan indikatorlardan fərqlidir. Həcmi çökmə metodu çökdürücüsündən asılı olaraq argentometriya, merkurimetriya və kompleksəmələgəlmə metodlarına ayırılır.

Titrimetrik analizdə istifadə olunan çökdürücü reaktiv kimi AgNO_3 daha çox istifadə olunur. Bu reaktivin istifadəsinə əsaslanan metod argentometriya adlanır. Argentometriya metodu əsasən xlorid, bromid, yodid və rodanid ionlarının təyin edilməsində tətbiq edilir. Halogenid ionların təyində onları çətin həll olan cıvə (I) duzları şəklində çökdürməklə təyin edilə bilər. Bu təyinetmə metodu merkurimetriya adlanır. Həcmi çökmə metoduna yaxın kompleksəmələgəlmə metodudur. Bu metod kompleks ionların əmələ gəlməsinə əsaslanır. Kationlarla kompleks əmələ gətirən üzvi reaktivlər geniş tətbiq edilir. Bu reaktivlər kompleksonlar adlanır. Onlardan ən çox tətbiq olunanı bir çox kationların təyində istifadə olunan trilon B –dir (etilendiamintetrasirkə turşusunun dinatrium duzu).

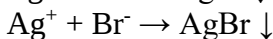
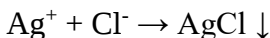
Mor metodu

Mor metodu argentometriya üsullarından biridir. Bu metodlar



reaksiyasına əsaslanır. Mor metodu argentometriya metodlarından nisbətən sadəsidir və kifayət qədər dəqiqdir. Bu metodda işçi məhlul AgNO_3 -dir.

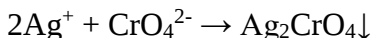
Metodun əsasını Ag^+ ionlarının Cl^- və ya Br^- ionları ilə qarşılıqlı təsiri təşkil edir:



İndikator olaraq K_2CrO_4 -dən istifadə olunur. İşçi məhlulun titrini təyin etmək üçün ilkin maddə kimi NaCl və ya KCl götürülür.

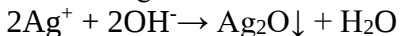
Mor metodu xlorid və bromidlərin miqdarını təyin etməyə imkan verir. Yodidlər bu metodla təyin oluna bilinmir, çünki AgI K_2CrO_4 -i güclü adsorbsiya edir və ekvivalent nöqtəsini təyin etmək olmur.

AgCl -in həll olması Ag_2CrO_4 -lə müqayisədə azdır. Ona görə də Cl^- və CrO_4^{2-} ionları olan məhlulə AgNO_3 məhlulu tədricən əlavə edilərsə, gümüş-xloridin həllolma hasili gümüş-xromatın həllolma hasilindən kiçik olduğundan AgCl daha tez çökür. Bu onu göstərir ki, əvvəlcə çətin həll olan AgCl əmələ gəlir. Cl^- ionları praktiki olaraq tamamilə AgCl şəklində çökdürüldükdən sonra Ag_2CrO_4 çöküntüsü əmələ gəlir:



Titrlənən məhlulun rəngi dəyişir və beləliklə, titrləmənin sonu müəyyən olunur. Bromid məhlulunun titrlənməsində analoji hadisə müşahidə olunur, belə ki, gümüş-bromidin həllolma hasili gümüş-xromatın həllolma hasilindən kiçik olduğundan əvvəlcə AgBr çöküntüsü əmələ gəlir, bromid ionu tam çökdükdən sonra isə Ag_2CrO_4 çökməsi ilə rəng dəyişməsi baş verir. Ag_2CrO_4 qırmızı –kərpici rəngdədir. Bu rəngi yalnız artıq titrlənmə baş verdikdə almaq olur. Titrləməni sarı limon rəngdən sarı çəhrayı rəngə müşahidə edilə biləcək keçid olana qədər aparmaq lazımdır. Mor metodunun tətbiqi aşağıdakı şərtlər daxilində mümkündür:

1. Təyinat yalnız neytral mühitdə aparıla bilər, çünki, turş mühitdə gümüş-xromat həll olur və titrləmənin sonu müəyyən oluna bilmir, qələvi mühitdə isə titrləmə ona görə mümkün olmur ki, Ag_2O çökür:



2. Ba^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} ionlarının iştirakında təyinat aparmaq olmur, çünki bu ionlar CrO_4^{2-} ionu ilə çöküntü əmələ gətirir.

3. Titrləmə həmişə halogenidin AgNO_3 ilə titrlənməsi ilə aparılır (əksinə yox), yalnız bu halda qırmızı-kərpici Ag_2CrO_4 çöküntüsü ekvivalent nöqtəsində əmələ gəlir.

Mor metodu yeyinti məhsullarının analizində geniş tətbiq edilir. Kolbasada, duzlu balıqda, yağda və digər ərzaq məhsullarında xərək duzunun miqdarı bu metodla təyin olunur. Mor metodu habelə suda xloridlərin təyini üçün istifadə edilir.

Mor metodu ilə xlorid ionunun təyini

1. Təqribi 0,05 N AgNO_3 işçi məhlulunun hazırlanması.

AgNO_3 standart maddələrə verilən tələbləri ödəmədiyindən ondan nümunə çəkisinə görə məlum qatılıqlı məhlul hazırlamaq olmur. Ona görə də təqribi qatılıqlı məhlul hazırlanır, titri müəyyən edilir. Lazımı miqdarda AgNO_3 (1 l məhlula 8,5 q AgNO_3) 0,1 q dəqiqliklə texniki tərzidə çəkilir, suyun həcmi isə ölçü silindrində hesablanmış həcmdə götürülür. AgNO_3 işıqda parçalandığından məhlul qaranlıqda saxlanılır. Ancaq bununla belə, AgNO_3 -in zaman keçdikcə titri dəyişdiyindən onu müəyyən müddətdən sonra yoxlamaq lazımdır.

2. İlk məhlulun hazırlanması.

0,05 N NaCl məhlulu hazırlamaq üçün analitik tərzidə 0,2922 q NaCl çəkilir və 100 ml-lik ölçü kolbasına keçirilir. Nümunə çəkisi distillə suyunda həll edilərək məhlulun həcmi ölçü xəttinə qədər çatdırıb qarışdırılır. Alınan məhlul dəqiq 0,05 N-dır.

3. AgNO_3 -ün titrinin təyini.

İndikator kimi K_2CrO_4 -in suda 5%-li məhlulu tətbiq edilir. Büret AgNO_3 məhlulu ilə doldurulur, pipet vasitəsilə 0,05 N NaCl məhlulu götürülür, 250 ml-lik konusvari kolbaya keçirilir, üzərinə 0,5 ml indikator məhlulu və bir qədər su əlavə edilərək AgNO_3 məhlulu ilə titrlənir. Məhlul fasiləsiz qarışdırılır. Suspenziyanın sarı rəngi

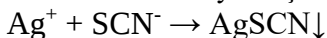
qırmızımtıl rəngə keçən anda titrləmə sona çatdırılır. Hesablamalar neytrallaşma metodunda olduğu kimi aparılır.

4. Məhlulda xlorid ionunun təyini (yoxlama işi)

Xlorid məhlulu 100 ml-lik kolbaya tökülür, ölçü xəttinə qədər durulaşdırılaraq qarışdırılır. Titrləmək üçün alınan məhluldan 10 ml götürülərək konusvari kolbada bir qədər su ilə durulaşdırıb üzərinə 0,5 ml K_2CrO_4 məhlulu tökülərək sarı rəngi tünd çəhrayı rəngə keçənə qədər $AgNO_3$ məhlulu ilə titrlənir. Alınan məhlulda Cl-un miqdarı hesablanır.

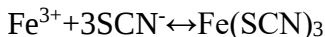
Folqard metodu

Folqard metodu titrləmənin ekvivalent nöqtəsində işçi məhlulla indikator arasında rəngli kompleks birləşmənin əmələ gəlməsinə əsaslanır. Bu metod Ag^+ ionunun tiosianat (rodanid) ionu ilə aşağıdakı çökmə reaksiyasına əsasən titrləməklə təyini üçün təklif edilmişdir.



Folqard metodu əks titrləməyə misal ola bilər. İşçi məhlul $KSCN$ və ya NH_4SCN götürülür. Bu metodda ikinci işçi məhlul $AgNO_3$ -dan istifadə olunur. Ona görə də Folqard metodunu eyni zamanda argentometriya və rodanometriya adlandırmaq olar.

Xlorid, bromid və yodidlərin Folqard metodu ilə təyini aşağıdakı kimidir: təyin olunacaq məhlula büretdən dəqiq həcmi ölçülmüş $AgNO_3$ titrli məhlulu əlavə olunur, bu həcm Cl^- (Br^- və ya I^-) ionlarının tam çökməsinə lazım olandan çox olmalıdır. $AgNO_3$ məhlulunun artıq miqdarı kalium və ya ammonium-rodanid məhlulu ilə titrlənir. Bu titrləmədə indikator rolunu $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ məhlulu oynayır. Məhlulda Ag^+ ionları qurtarana qədər əlavə edilən rodanid məhlulu reaksiyaya daxil olaraq $AgSCN$ ağ çöküntü əmələ gətirir. Ag^+ ionları məhlulda sona yetdikdən sonra, işçi məhlul indikatorla reaksiyaya girəcək.



Əmələ gələn $Fe(SCN)_3$ məhlulu qırmızı rəngə boyayır. Mor metodundan fərqli olaraq Folqard metodunda mühitin turş olması nəinki titrləməyə mənfi təsir göstərir, əksinə daha dəqiq nəticələr əldə etməyə imkan verir.

Turş mühitin olması dəmir duzunun hidrolizinin qarşısını alır və hidrolizlə bağlı olan $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ məhlulunun sarı rəngini zəiflədir. Məhlulda Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} duzlarının iştirakı təyinatə mane olmur. Folqard metodu ilə titrləmədə aşağıdakı şərtlər ödənilməlidir.

1. Gümüş duzu rodanidlə titrlənir (əksinə yox).
2. Təyinat turş mühitdə aparılır
3. Təyinat civə duzlarının və qüvvətli oksidləşdiricilərin iştirakı olmadan aparılır.

Kliniki tədqiqatlarda Folqard üsulunu qanda xloridləri təyin etmək üçün istifadə edilir.

Folqard metodu vasitəsilə xlorid ionunun təyini

1. *KSCN məhlulunun hazırlanması.* 1l 0,05 N KSCN məhlulu hazırlamaq üçün təqribən 4,8 q KSCN texniki tərəzidə çəkilərək lazımı miqdarda suda həll edilir.

2. *İndikatorun hazırlanması.* 40 q Mor duzu $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 60 ml suda həll edilir. Məhlulun rəngi tam rəngsizləşənə qədər damcı-damcı qatı nitrat turşusu əlavə edilir.

3. *KSCN məhlulunun dəqiq normallığının təyini.* İndikator kimi Mor duzunun məhlulu götürülür. 20 ml titrlənmiş AgNO_3 məhluluna 1 ml indikator məhlulu və 5 ml 6 N nitrat turşusu məhlulu əlavə edilir. Məhlul 50-60 ml-ə qədər su ilə durulaşdırılır və itməyən qırmızımtıl rəng alınana qədər KSCN məhlulu ilə titrlənir. Titrləmənin sonuna yaxın titrlənən məhlulu qarışdırmaq lazımdır. Titrləmə 2-3 oxşar nəticə alınana qədər təkrar olunur və KSCN məhlulunun normallığı hesablanır.

4. *Folqard metodu ilə xloridlərin təyini.* Xloridin nümunə çəkisinin 100 ml-lik ölçü kolbasına töküb suda həll edilir, həcmi ölçü xəttinə çatdırılır və qarışdırılır. Nümunə çəkisi elə hesablanır ki, məhlul təqribən 0,05 N alınsın. Pipet vasitəsilə 10 ml alınan məhluldan götürülərək konusvari kolbaya tökülür, 5 ml 6 N nitrat turşusu əlavə edilir. Sonra pipetdən 20 ml 0,05 n AgNO_3 məhlulu əlavə olunur, bundan sonra 2 ml təmiz nitrobenzol, 1 ml indikator tökülərək çöküntünün koagulyasiya etməsi üçün intensiv qarışdırılır. AgNO_3 -ün artığı 5 dəqiqə ərzində itməyən qırmızı-kərpici rəngin alınmasına qədər 0,05 N KSCN məhlulu ilə titrlənir. Titrləmə 2-3 oxşar nəticə alınana qədər təkrar olunur. Nümunə çəkisində xloridin miqdarı aşağıdakı kimi hesablanır.

1) KSCN məhlulunun dolayı titrləməsindəki həcminə sərf edilən uyğun AgNO_3 məhlulunun həcmi ml-lə hesablanır:

$$V'_{\text{AgNO}_3} = \frac{V_{\text{KSCN}} \cdot N_{\text{KSCN}}}{N_{\text{AgNO}_3}}$$

2) Kolbaya 20 ml AgNO_3 titrli məhlulunun əlavə edildiyini bilərək xlorid ionlarının çökməsinə sərf olunan AgNO_3 -un həcmi ml-lə hesablanır:

$$V'' = 20 - V'_{\text{AgNO}_3}$$

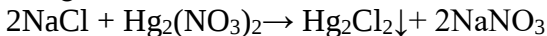
3) AgNO_3 -un titrini bilərək T_{AgNO_3} titrlənən məhlulda xlorid ionunun miqdarı hesablanır:

$$P_{\text{Cl}^-} = V''_{\text{AgNO}_3} \cdot T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-}$$

4) Nümunə çəkisində xlorid ionunun miqdarını hesablamaq üçün o on dəfə artırılır. Belə ki, titrləmə üçün ümumi məhlulun 1/10 həcmi götürülür.

Merkurometriya

Xloridlərin merkurometrik təyinatı çətin həll olan Hg_2Cl_2 birləşməsinin əmələ gəlməsinə əsaslanır.



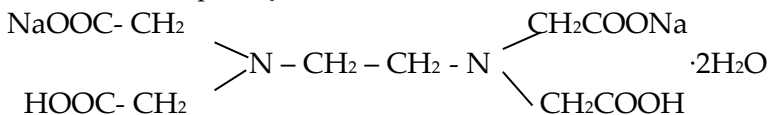
İşçi məhlul cıvə 1-nitratdır - $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Onun titrini müəyyənləşdirmək üçün ilkin maddə kimi NaCl məhlulundan istifadə olunur. İndikator olaraq difenilkarbazon və ya dəmir 3-rodanid $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ məhlullarından istifadə olunur. Difenilkarbazon Hg_2^{2+} ionları ilə 6N HNO_3 məhlulunda həll olan göy rəngli çöküntü əmələ gətirir. Ona görə də təyinat zəif turş mühitdə aparılır. Metodun çatışmayan cəhəti odur ki, titrləmənin gedişində məhlul tədricən mavi rəngə boyanır və bu ekvivalent nöqtənin qeyd olunmasına mane olur. Ona görə də əvvəl ilkin yoxlama titrləmə 1 ml dəqiqliklə aparılır. Təkrar titrləmədə prosesin sonuna 1,5-2 ml işçi məhlul əlavə edilməsinə qalmış indikator əlavə edilir. Belə olduqda ekvivalent nöqtəni göy-bənövşəyi rəng əmələ gəldikdə qeyd etmək daha asandır.

Dəmir 3-rodanid indikatorunu almaq üçün titrlənən məhlula 2 ml qatı dəmir 3-nitrat və 0,5 ml 0,1 N kalium-rodanid məhlulu əlavə edilir. Əmələ gələn dəmir 3-rodanid məhlulu qırmızı rəngə boyayır. Indikatorun təsiri Cl^- ionlarının hamısı cəvə 1-nitratla qarşılıqlı təsirdə olub qurtardıqdan sonra, yəni ekvivalent nöqtə əldə edildikdən sonra cəvə ionlarının artığı rodanid ionları ilə reaksiyaya girməsi nəticəsində $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ dağılmağa başlaması, məhlulun qırmızı rənginin itməsinə səbəb olur.

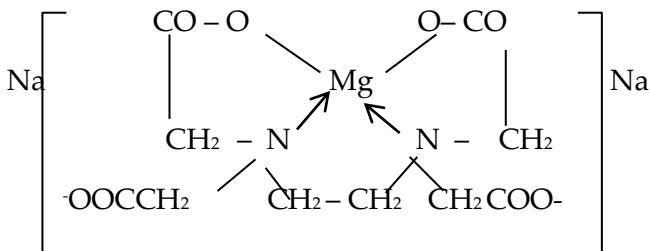
Merkurometrik təyinatın argentometrik metodla müqayisədə dəqiqliyi azdır. Bu metodun çatışmayan cəhəti odur ki, cəvə duzları zəhərlidir və onlarla işlədikdə ehtiyatlı olmaq lazımdır.

Kompleksonometrik metod

Kompleksonometriya metal kationlarının kompleksionlarla kompleksəmələgəlmə reaksiyalarına əsaslanır. Bu reaksiyalar nəticəsində davamlı, suda yaxşı həll olan daxili kompleks birləşmələr (kompleksonatlar) əmələ gəlir. Metod tezliyi və dəqiqliyi ilə fərqlənir. İşçi məhlul kimi aminopolikarbon turşularının törəmələrindən istifadə olunur. *Kompleksonlar* adlanan bu sinif birləşmələrdən biri EDTA — kompleksion II - etilendiamintetrasirkə turşusudur. Bu zəif dörd əsaslı turşudur, suda kifayət qədər yaxşı həll olmur. Buna görə də işçi məhlul kimi kompleksion- III və ya *trilon-B* adlanan etilendiamintetrasirkə turşusunun dinatrium duzu tətbiq edilir. Trilon B-nin formulu $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, quruluşu



Komplekson-III digər kompleksionlar kimi bir çox metal kationları ilə həll olan davamlı daxili kompleks duzlar əmələ gətirir. Bunlar **xelatlar** adlanır.



Duzun ekvivalenti həmişə molyar kütləsinin yarısına bərabərdir. Belə ki, reaksiya nəticəsində iki hidrogen ionu əvəz olunur.

Kompleksonometrik titrləmənin şərtləri. Kompleksonometrik titrləmə zamanı ekvivalent nöqtədə kationlar praktiki olaraq tamamilə kompleksə keçməlidir. Bu kompleksin davamsızlıq sabitinin qiyməti az olmalıdır. Kationların komplekson məhlulu ilə titrlənməsi bir sıra şərtlərə riayət etməklə aparılır.

1. Titrlənən metal ionları ilə əlavə reaksiyalar getməməlidir.
2. İndikator rənginin kəskin keçidi olmalıdır.
3. Titrlənən məhlulun pH-ı dəqiq müəyyən olunmalıdır. Bu əsas şərtidir.

Komplekson III ilə qarşılıqlı təsiri zamanı metal ionu hidrogen ionunu əvəz edir, ona görə də titrləmənin gedişində hidrogen ionlarının qatılığı artır. Reaksiyanın tarazlığı sola yerini dəyişir, komplekson III ilə metal arasındakı reaksiya sona qədər getmədiyindən titrləmə qurtarmır.

H^+ ionlarını birləşdirmək üçün titrləmənin əvvəlində titrlənən məhlula bufer məhlul əlavə edilir.

Bir çox kationların (Ca^{2+} , Mg^{2+} və s.) təyində $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ (pH 8,0-10,0) bufer qarışığı tətbiq edilir. Məhlulun pH –ı 10-dan böyük olmamalıdır, əks halda metal-hidroksid çöküntüsü ayrılır. Mg^{2+} və Ca^{2+} təyində pH-in optimal qiyməti 9,0-a yaxın olmalıdır. Bəzi kationların titrləməsində $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (pH~6,0) bufer qarışığından istifadə olunur.

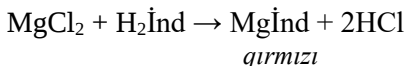
Kompleksonometrik indikatorlar - təyin olunan metal ionlarının qatılığının dəyişməsinə reaksiya verir. İki qrup indikatorlar var: spesifik (xüsusi) və metalxrom indikatorlar.

Spesifik indikatorlar yalnız müəyyən metalların təyində istifadə olunur. Belə ki, Fe^{3+} ionlarını $\text{pH}=2,0$ qiymətində komplekson III təyin edilir, indikator kimi Fe^{3+} -lə rəngli maddələr əmələ gətirən, məsələn, kalium –rodanid , natrium-salisilat tətbiq olunur.

Metal-xrom indikatorların (metalindikatorlar) əksəriyyəti rəngli olan və müxtəlif metal ionları ilə rəngli birləşmələr əmələ gətirən üzvi birləşmələrdir. Praktikada bu indikatorlar daha çox tətbiq edilir. Metal indikatorlar müəyyən pH -da bu və ya digər rəngdə olur, bir çox metallarla kompleks birləşmələr əmələ gətirərək başqa rəngə keçir. Məhlulə əlavə olunan metal indikator metalla birləşmə əmələ gətirərək məhlulu müəyyən rəngə boyayır. Müəyyən olunan kationu komplekson məhlulu ilə titrləyərkən ekvivalent nöqtəsində kationun indikatorlarla əmələ gətirdiyi birləşmə tamamilə parçalanır və kationun hamısı kompleksonla birləşir. Təmiz halda metal-indikator müəyyən rəngdədir, titrləmənin sonunda rəng dəyişir. Indikatorun metal ionlar ilə əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılığı metalın komplekson-III ilə əmələ gətirdiyi komplekslərdən az olmalıdır. Metal-indikatorunun tətbiqinin əsas şərti budur.

Əgər EDTA-nın tamamilə deprotonlaşdırılmış anionu Y , deprotonlaşdırılmış indikator anionu isə İnd ilə işarə etsək, metalindikator ilə gedən titrləmə prosesini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

a) indikatorun duz məhluluna əlavə olunması:



b) titrləmə: $\text{Mgİnd} + \text{H}_2\text{Y} \rightarrow \text{MgY} + \text{H}_2\text{İnd}$

göy

Ən çox tətbiq edilən indikator pH -ın $8,0-10,0$ qiymətində (ammonium bufer qarışığının iştirakında) erioxrom qara T-dir (xromogen qara E1-00 da adlandırılır). pH -ın bu intervalda indikatorun öz rəngi göy yaşılcaaldır, bir çox metallarla (Mg , Ca , Zn , Pb və s.) tünd-qırmızı rəngli komplekslər əmələ gətirir. Bu indikatorun çatışmayan cəhəti onun davamsız olmasıdır. Məhlul on sutkadan artıq qaldıqdan sonra yararlığını itirir. Bu indikatorla titrləmə apararkən titrləmə nöqtəsində rəng göy-yaşılımtıla keçir.

Geniş tətbiq edilən indikatorlardan biri də tünd-göy – xromogendir. Bu indikator pH-ın 8,0-10,0 qiymətlər intervalında göy rəngdə, bəzi metalların ionları ilə əmələ gətirdiyi komplekslərində isə çəhrayı rəngdə olur. Bu indikator məhlulları daha davamlıdır və bir aydan artıq saxlanıla bilər.

Mureksid (purpur turşusunun ammonium duzu) adlanan metal-indikator da məlumdur. Bu indikator suda pis həll olur, məhlulu davamsızdır, ona görə də iş üçün mureksidin natrium-xloridlə 1:100 nisbətində quru qarışığı tətbiq olunur. Titrlemənin sonunda rəng qırmızıdan bənövşəyiə keçir.

Kompleksonometrik metodla fərdi maddələr – duzlar (kation və anionlar), eləcə də duzların qarışığı təyin oluna bilər.

Fərdi maddələrin təyini. Kationların təyini (birvalentlilər istisna olmaqla, onlar bilavasitə təyin olunmur) düzünə və əksinə titrləmə ilə yerinə yetirilir.

Düzünə titrləmə - kifayət qədər sürətlə metal kompleksatın əmələgəlməsi ilə, əlavə reaksiyalar getmədən, indikatorun kəskin keçidi ilə aparılır. Düzünə titrləmədə təyin olunan kationlar birbaşa trilon-B ilə uyğun indikatorla titrlənir. Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} və s. ionları pH 8,0-10,0 intervalında erioxrom qara T və ya tünd-göy xromogen indikatoru ilə təyin olunur.

Əksinə titrləmə - düzünə titrləməni yerinə yetirmək üçün şərtlərdən birinə əməl etmək mümkün olmadıqda aparılır. Əks titrləmədə təyin olunan məhlula trilon B-nin artıq miqdarı əlavə edilir və trilon B-nin artıq miqdarı başqa titri məlum olan metalın məhlulu ilə titrlənir. Məsələn, trilon B ilə yavaş reaksiyaya daxil olan alüminiumu təyin etmək üçün analiz olunan məhlula həcmi dəqiq ölçülmüş trilon B məhlulunun artıq miqdarı əlavə olunur, kompleksəmələgəlməni sürətləndirmək məqsədilə qaynayana qədər qızdırılır, soyuq halda trilon B-nin artığı pH 8,0-10,0 –da erioxrom qara T və ya tünd göy xromogen indikatoru istifadə etməklə $ZnSO_4$ və $MgSO_4$ məhlulu ilə titrlənir.

Anionların təyini. Anionları təyin etmək üçün dolayı titrləmədən istifadə olunur. Kompleksonat əmələ gətirə bilən metal ionları ilə reaksiyaya daxil olan anionları bu üsulla təyin edilə bilər. Məsələn, PO_4^{3-} ionunu çətin həll olan $MgNH_4PO_4$ şəklində çökdürülür, xlorid turşusunda həll edilir, trilon B-nin artıq miqdarı əlavə edilir, pH 8,0-10,0 intervalında $MgSO_4$ məhlulu ilə titrlənir. PO_4^{3-} ionunu ona

birləşən Mg^{2+} -nin miqdarına görə təyin edirlər. SO_4^{2-} ionunu da bu yolla təyin etmək olar. Bu ionu $BaCl_2$ -in artıq miqdarını əlavə etməklə çökdürülür, SO_4^{2-} ionu ilə birləşməmiş Ba^{2+} ionlarını isə trilon-B ilə titrlənir.

Maddələr qarışığının təyini iki üsulla mümkündür.

1. *Analiz olunan məhlulun pH-nın tənzimlənməsi.* Bəzi kationları (məsələn, Al^{3+}) pH-ın geniş diapazonunda, digər kationları (məsələn, Mg^{2+}) dar diapazonda təyin olunmasına əsaslanan metoddur.

Analiz olunan məhlulun pH-nı dəyişərək müxtəlif indikatorlar tətbiq etməklə ardıcılıqla kationlar təyin olunur. Bu metod o zaman tətbiq edilir ki, kompleksionatların davamsızlıq sabitləri bir-birindən fərqlənsin. Metod nisbətən az tətbiq edilir.

2. *Təyin olunan kationlardan biri ilə kompleksion III-dən davamlı pərdəleyici kompleks maddələrin tətbiqi.* Kationları pərdələmək üçün kalsium-sianid, trietanolamin, natrium-dietilditiokarbonat və s. istifadə olunur.

Trilon-B vasitəsilə suyun ümumi codluğu (suda Ca^{2+} və Mg^{2+} miqdarı) təyin olunur.

Kompleksonometrik metodla təyin. Ammonium bufer qarışığının hazırlanması – 100 ml 20% NH_4Cl 100 ml 20% NH_4OH məhlullarını qarışdırıb 1 litr həcmə qədər distillə edilmiş su ilə durulaşdırılır.

İndikatorların hazırlanması a) 0,5 q qara erioxrom T 10 ml ammonium bufer qarışığında həll edilir və etil spirti ilə 100 ml həcmə qədər durulaşdırılır. Məhlul 10 sutka yararlıdır. b) 0,5 q tünd-göy xromogen 10 ml bufer qarışıqda həll edilir, 100 ml-ə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Məhlulun saxlanma müddəti 30-40 sutkadır

0,05 N kompleksion III (trilon B) məhlulunun hazırlanması.

Trilon B ilkin standart maddələrə qoyulan tələblərə cavab verir və ona görə də dəqiq nümunə çəkisinə görə onun məhlulunu hazırlamaq olar. Trilon B-nin ekvivalent kütləsi 372,24; 2=186,12 q –dır.

Məhlul üçün nümunənin kütləsi formula əsasən hesablanır:

$$g = \frac{N \cdot V_k \cdot E}{1000}$$

burada N – məhlulun normal qatılığı, V_k – ölçü kolbasının həcmi, E isə trilon-B-nin ekvivalent kütləsidir.

Trilon B məhlulu digər dəqiq qatılıqlı məhlullar kimi hazırlanır. Əgər məhlul təqribi qatılıqlı hazırlanırsa, onun titri titrimetrik yolla təyin edilir. İlkin maddə olaraq $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tətbiq edilə bilər. Pipet vasitəsilə hazırlanmış məhluldan 15 ml götürülür, su ilə durulaşdırılır, 15 ml ammoniyak məhlulu, bir az quru indikator əlavə edilir və trilon B məhlulu ilə qırmızı rəng göy rəngə keçənə qədər titrlənir. Trilon B məhlulunun normal qatılığı ekvivalentlər qanununa əsasən hesablanır:

$$N_{\text{trB}} \cdot V_{\text{trB}} = N_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}$$

Kalsiumun təyini. 500 mq $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tərəzidə çəkilir, 100 ml-lik ölçü kolbasına keçirilir, distillə suyunda həll edilərək ölçü xəttinə qədər durulaşdırılır. Alınan məhluldan pipet vasitəsilə 10 ml götürərək konusvari kolbaya tökülür, 70-80 ml-ə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır, 5 ml ammoniyak bufer qarışığı və 5 damcı indikator əlavə olunur. Alınan məhlulu, indikator kimi erixrom qara istifadə olunarsa, qırmızı-çaxırı rəngdən göy rəngə keçənə qədər trilon B ilə titrlənir. Titrlemənin sonuna yaxın trilon-B məhlulunu ehtiyatla damcı-damcı əlavə etmək lazımdır. Məhlulun qırmızı çaları tamamilə itərək yaşılalanan göy rəngli olmalıdır. Əgər indikator olaraq tünd göy xromogen götürülsə, məhlulun çəhrayı rəngi göy rəngə keçir. Titrəlmiş məhlulda kalsiumun kütləsi formula əsasən hesablanır:

$$m_{\text{Ca}} = T_{\text{tril}/\text{Ca}} \cdot V_{\text{tril}}$$

Misin məhlulda təyini. 100 ml-lik ölçü kolbasında analiz olunan misin məhlulu distillə suyu ilə cizgiyə qədər durulaşdırılır, qarışdırılaraq pipet vasitəsilə 15 ml məhlul titrləmə kolbasına tökülür, üzərinə quru mureksid indikatoru əlavə edərək qırmızı rəng alınana qədər trilon B məhlulu ilə titrlənir. Sonra məhlul sarı, yaxud yaşılalanan sarı rəngə boyanana qədər üzərinə damcı-damcı 2 N ammoniyak məhlulu əlavə edilir. Titrlemə parlaq bənövşəyi rəng alınana qədər yenidən davam etdirilir. Mis məhlulunun normallığı və misin qramlarla miqdarı titrləmənin nəticələrinə əsasən hesablanır.

Suyun ümumi codluğunun təyini. Indikator kimi xromogen qaradan istifadə edilir. Titrlemə prosesi əvvəldə göstərilən təyinatlara analogi qaydada aparılır. Analiz olunan su titrləmək üçün titrləmə kolbasına tökülür, üzərinə indikator və ammonium bufer qarışığı əlavə edilir. Məhlulun rəngi qırmızıdan göyə keçənə qədər trilon B-nin standart məhlulu ilə titrlənir.

Suyun ümumi codluğu sərf olunan trilon B-nin həcminə əsasən aşağıdakı formuldən istifadə etməklə hesablanır:

$$C_{\text{üm}} = \frac{V_{\text{trB}} \cdot N_{\text{trB}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}} (\text{mq} \cdot \text{ekv/l})$$

Oksidləşmə-reduksiya metodları (oksidimetriya)

Oksidimetriya oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına əsaslanır. Oksidləşdiricilərin titrli məhlulları vasitəsilə reduksiyaediciyə miqdarı, titrli reduksiyaedici məhlullar vasitəsilə oksidləşdiricilərin miqdarı müəyyən olunur.

Oksidimetriya bir neçə metodlara ayırılmalıdır: permanqanatometriya, yodometriya, xromatometriya, bromatometriya və s.

İon-mübadilə reaksiyalarından fərqli olaraq oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının gedişi daha mürəkkəbdir. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının əsas xüsusiyyətləri aşağıdakılardır:

1. Bir çox reaksiyalarda oksidləşdirici və reduksiyaedicinin qarşılıqlı təsirindən əlavə digər maddələr də reaksiyaya daxil olur (məsələn, turşular və qələvilər)
2. Reaksiyalar bir neçə mərhələdə baş verir və mərhələlərin getmə sürəti müxtəlifdir.
3. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının sürəti ion-mübadilə reaksiyalarının sürətindən azdır, ion-mübadilə reaksiyaları bir anda baş verdiyi halda, oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları müəyyən vaxt və reaksiyanın sona qədər getməsi üçün müəyyən şərait tələb edir.
4. Eyni ilkin maddələr götürüldükdə belə, reaksiya müxtəlif istiqamətlərdə gedə bilər.

Bundan əlavə, reaksiya prosesində əmələ gələn maddələr reaksiyanın gedişinə təsir göstərir.

Titrləmədə istifadə olunan reaksiyalara qoyulan tələbat oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında da ödənilməlidir. Bir çox oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları kifayət qədər sürətlə getmir. Ona görə də onu çox vaxt tezləşdirirlər. Bu məqsədlə reaksiyaya girən maddələrin

qatılığını, temperaturunu artırır, məhlulun pH-nı dəyişir və katalizator tətbiq edilir.

Maddənin təbiətini nəzərə alaraq hər bir təyinat üçün kifayət edən sürəti əldə etmək üçün şərait yaradılır

Oksidimetriya metodlarında tətbiq edilən indikatorlar müxtəlifdir. Əksər hallarda bu özləri oksidləşdirici və ya reduksiyaedici olan üzvi maddələrdir. *Redoks-indikator* adlanan bu indikatorlar oksidləşdirici formadan reduksiyaedici formaya asanlıqla keçir və bu formalar müxtəlif rəngə malikdir. Məsələn, difenilaminin oksidləşmiş forması göy-bənövşəyi, reduksiya olunmuş forması rəngsizdir. Bundan əlavə, bəzi reaksiyaların spesifik indikatorları – titrləmədə iştirak edən maddələrin biri ilə rəngin dəyişməsi ilə nəticələnən qarşılıqlı təsirdə olan maddələr var. Məsələn, belə indikatorlardan biri nişastadır. O yodla göy rəngli adsorbsion birləşmə əmələ gətirir.

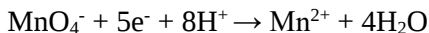
Bəzi hallarda titrləmə indicatorsuz aparılır. Bu o zaman mümkün olur ki, işçi məhlul kifayət qədər rəngli olsun və reaksiya nəticəsində rəngini dəyişsin. Misal olaraq, tünd bənövşəyi rəngdə olan kalium-permanqanatla titrləməni göstərmək olar.

Oksidimetrik metodlardan klinik, sanitar-gigiyenik və digər analizlərdə geniş istifadə edilir. Permanqanatometrik metodla qanda kalsiumu təyin edirlər. Bu metodla həmçinin suyun oksidləşdiricilik qabiliyyəti, yəni çirkab sulardakı üzvi maddələrin oksidləşməsinə sərf olunan KMnO_4 -in miqdarı təyin olunur.

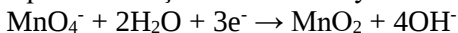
Yodometriya qanda şəkərin, suda sərbəst xlorun, xlorlu əhəngdə fəal xlorun təyini üçün tətbiq edilir.

Permanqanatometriya. İşçi məhlul kimi KMnO_4 məhlulu tətbiq edilən titrimetrik metod permanqanatometriya adlanır. KMnO_4 güclü oksidləşdiricidir.

Mühitdən asılı olaraq KMnO_4 -in reduksiyası zamanı müxtəlif məhsullar alınır. Turş mühitdə MnO_4^- ionları rəngsiz Mn^{2+} ionlarına qədər reduksiya olunur:



Zəif turş, neytral mühitlərdə MnO_4^- ionları manqanın tünd bənövşəyi rəngli manqan dioksid şəklində reduksiya olunaraq çökür:



Tünd çöküntünün əmələ gəlməsi reaksiyanın sonunu müəyyən etməyi çətinləşdirir, ona görə də turşunun artığını əlavə etməklə

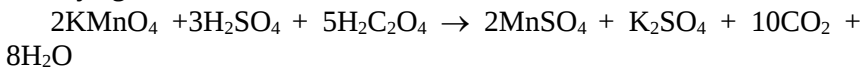
titrləməni turş mühitdə aparırlar. Digər tərəfdən, turş mühitdə KMnO_4 –in oksidləşdirici fəallığı əsasi və neytral mühitlərdəkindən yüksəkdir. Turşulaşdırmaq üçün yalnız sulfat turşusu tətbiq olunur. Xlorid turşusunu bu məqsədlə istifadə etmək olmaz, çünki o KMnO_4 ilə oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına daxil olur və ona işçi məhlul sərf olunaraq səhv nəticələr verir. Oksidləşdirici olan nitrat turşusu oksidimetriyada turşulaşdırmaq üçün istifadə olunmur.

MnO_4^- ionu məhlula bənövşəyi rəng verir. Titrləmədə rəng itir. Məhlulda reduksiyaedici qalmadıqda sonuncu KMnO_4 məhlulu damcıları əlavə olunduqda məhlul çəhrayı rəngə boyanır. Beləliklə, bu metodda ekvivalent nöqtəsi işçi məhlulun rənginə görə müəyyən edilir və indikator tələb olunmur.

Bəzi hallarda kalium-permanqanat ilə oksidləşmə reaksiyaları yavaş gedir. Ona görə də titrləmə qaynayana qədər qızdırılmış məhlulda aparılır. Reaksiya katalizator rolunu oynayan Mn^{2+} ionlarının təsiri ilə də sürətlənir. Mn^{2+} ionları titrləmə prosesində əmələ gəlir (avtokataliz), ona görə də əlavə olaraq katalizator tələb olunmur.

KMnO_4 –in titrli məhlulunu dəqiq çəki nümunəsinə görə hazırlamaq mümkün deyil. Bu onunla izah olunur ki, KMnO_4 –də həmişə qarışıqlar (ən çox MnO_2) olur. Bundan əlavə o suda olan üzvi maddələrin təsiri ilə asanlıqla reduksiya olunur. Nəticədə, KMnO_4 məhlulunun qatılığı hazırladıqdan bir qədər sonra verilmiş qatılıqdan az olur. Yuxarıdakıları nəzərə alaraq KMnO_4 –in təxmini qatılıqlı məhlulu hazırlanır və titri müəyyənləşdirilir.

KMnO_4 –in titrinin müəyyənləşdirilməsi üçün ilkin maddə olaraq oksalat turşusu ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) götürülür. Titrləmə zamanı aşağıdakı reaksiya gedir:



Permanqanometriya ən çox ikivalentli dəmir duzlarının, kalsiumu (oksalat duzu şəklində), oksalat turşusunu, misi (İ), hidrogenperoksidi analiz etmək üçün tətbiq etmək olar. Permanqanometriya oksidləşdiricilərin təyində istifadə edilir. Bu halda əks titrləmə aparılır. Təyin olunacaq maddə məhlulu üzərinə dəqiq ölçülmüş artıq miqdarda reduksiyaedici əlavə olunur. Sonra artıq miqdar KMnO_4 məhlulu ilə titrlənir.

Permanqanometrik təyinat

KMnO₄ işçi məhlulunun hazırlanması. Turş mühitdə oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları üçün ekvivalent kütlə

$$E_{\text{KMnO}_4} = 158,03:5 = 31,61 \text{ q/mol olur.}$$

Qeyd edildiyd kimi, KMnO₄ ilkin standart nümunəyə verilən tələbləri ödəmədiyindən təxmini qatılıqlı məhlul hazırlanır. Texniki tərəzidə 3,16 q maddə çəkərək 1 litr olana qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Hazırlanmış təxmini 0,1N məhlul tünd şüşəli qaba yerləşdirilərək qaranlıq yerdə 7 gün saxlanılır. Sonra məhlul ehtiyatla başqa tünd rəngli qaba keçirilərək titri müəyyənləşdirilir. Əgər 7-10 gün əvvəl titr müəyyənləşməyibsə, bu müddətdən sonra onu tez-tez yoxlamağa ehtiyac yoxdur.

Oksalat turşusu məhlulunun hazırlanması. İlkin maddə olaraq təkrar kristallaşdırılmış və kalsium-xlorid üzərində qurudulmuş 0,6304 q götürülmüş H₂C₂O₄ · 2H₂O –oksalat turşusudur. Saat şüşəsində tərəzidə çəkilməmiş maddə 100 ml-lik kolbaya keçirilir. Ölçü xəttinə qədər su ilə qarışdırılaraq durulaşdırılır. Alınan məhlul dəqiq 0,1N-dır.

KMnO₄ məhlulunun titrinin təyini. 10 ml hazırlanmış oksalat turşusu məhlulu 250 ml həcmli konusvari kolbaya tökülür, üzərinə 50 ml su və 15 ml durulaşdırılmış (1:8) H₂SO₄ tökülür. Alınan məhlul 80-90°C-yə qədər qızdırılır (oksalat turşusu parçalandığından qaynatmaq olmaz). Büret “O” bölgüsünə qədər KMnO₄ ilə doldurulur. Meniskin aşağı sərhəd xətti pis göründüyündən, bütün hesablamalar yuxarı xətlə aparılır. KMnO₄ məhlulu ilə işçi məhlulun titrlənməsi itməyən açıq çəhrayı rəngin əmələ gəlməsi ilə başa çatır. Titrləmə boyu məhlulu fasiləsiz qarışdırmaq tələb olunur. Titrləmənin sonuna yaxın məhlulun temperaturu 60°C-dən aşağı olmamalıdır. Titrləməni 3 dəfə təkrar edərək nəticəyə əsasən KMnO₄ –ın titrini hesablayırlar.

Laboratoriyada ilkin maddə olaraq oksalat turşusundan başqa onun ammonium duzu da götürülür.

Nümunənin hesablanması. Nümunə götürərkən hesab edilir ki, titrlənməyə təxminən 10 ml-dən 20 ml-dək KMnO₄ sərf olunacaqdır. Maddələr ekvivalent miqdarda qarşılıqlı təsirdə olduğundan, titrləmə zamanı 15 ml 0,1N KMnO₄ məhlulunu, yəni 1 q.ekv KMnO₄-ı titrləmək üçün 1q.ekv. duz götürmək lazımdır. Tərəzidə çəkilməmiş

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kolbaya tökülür, üzərinə 10-15 ml distillə suyu əlavə edilir.

Titrləmə: Büret kalium-permanqanat məhlulu ilə doldurulur. Titrləmə kolbasına pipet vasitəsilə 10-15 ml duz məhlulu və 10 ml 2N H_2SO_4 məhlulu əlavə edilir. Məhlul qarışdırılaraq $70-80^\circ\text{C}$ -yə qədər qızdırılır (duzun parçalanması səbəbindən qaynatmaq olmaz). Titrləmə yavaş-yavaş isti oksalat duzu məhluluna damcı-damcı KMnO_4 məhlulu əlavə etməklə aparılır. Hər bir damcı əvvəlki damcının rəngi itdikdən sonra əlavə edilir. İlk damcı çox yavaş əlavə edilir. Çünki əmələ gələn az miqdar Mn^{2+} ionu sonrakı titrləmə üçün katalizator rolunu oynayır. Tutqun-çəhrayı rəngin əmələ gəlib itmədiyini an titrləmənin sonunu göstərir. KMnO_4 -ın titri aşağıdakı kimi hesablanır:

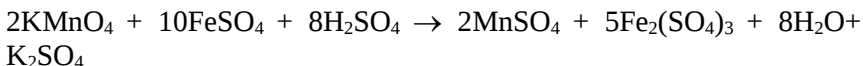
$$\frac{E_{\text{KMnO}_4}}{T_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{E_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}}{T_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

$$T_{\text{KMnO}_4} = \frac{E_{\text{KMnO}_4} \cdot T_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}}{E_{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}$$

Titrləmə üçün quru oksalat duzu götürülərsə, hesablamada onun titrinin həcminə həssas nümunə çəkisi (m) ilə əvəz edilir. Hesablama zamanı alınmış qiymətlər bir-birindən 0,0005-dən çox fərqlənməməlidir. KMnO_4 -ın titrini bilməklə onun normallığını hesablamaq olar.

Permanqanometrik metodla Mor duzunda dəmirin təyini

$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 392,15$) ikiqat duzu Mor duzu adlandırılır. Kalium permanqanatla ikivalentli dəmir duzu arasında reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Mor duzunun tərəzidə çəkilmiş (təqribən 4 q) nümunə çəkisini 100 ml-lik ölçü kolbasına yerləşdirir, distillə suyunda həll edir, üzərinə

5 ml H_2SO_4 (1:8) əlavə edərək ölçü xəttinə qədər durulaşdıraraq qarışdırırlar. Pipet vasitəsilə bu məhluldan 10 ml götürərək 250 ml-lik konusvari kolbaya tökülür, üzərinə 10 ml H_2SO_4 (1:8) əlavə edərək KMnO_4 ilə titrlənir.

Titrləmə KMnO_4 məhlulunun təsirindən tutqun çəhrayı rəng alınana qədər aparılır. Mor duzu məhlulunun titrlənməsi soyuq mühitdə aparılır: çünki ikivalentli dəmir qızdırıldıqda asanlıqla havanın oksigeni ilə oksidləşir.

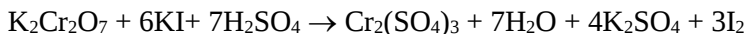
Yodometriya

$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$, $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$ reaksiyaları əsasında olan titrimetrik analiz metodu **yodometriya** adlanır.

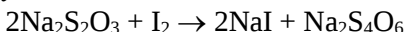
Yodometriya ilə həm oksidləşdiriciləri (onlar I^- -ni I_2 -ə qədər oksidləşdirir), həm də reduksiyaediciyələri (I_2 -u I^- -ə qədər reduksiya edir) təyin etmək olar.

1. **Oksidləşdiricilərin təyini.** Yodometriya metodu ilə I^- ionunu sərbəst yoda qədər oksidləşdirən oksidləşdiricilər təyin olunur. Daha çox permanqanatlar, dixromatlar, ikivalentli mis duzları, üçvalentli dəmir duzları, sərbəst halogenlər və s. bu yolla müəyyən olunur. Oksidləşdirici turş mühitdə KI -in artıq miqdarı ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu halda oksidləşdiricinin miqdarına ekvivalent miqdarda yod ayrılır. Ayrılan yod dəqiq qatılığı məlum olan natrium-tiosulfat məhlulu (işçi məhlul) ilə titrlənir. Bu yolla yodun titrlənməsinə sərf olunan natrium-tiosulfatın miqdarına ekvivalent oksidləşdiricinin miqdarı müəyyən olunur. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrini təyin etmək üçün ilkin standart maddə olaraq kalium-dixromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ götürülür.

Bir çox oksidləşdiriciləri natrium-tiosulfatla birbaşa titrləmək olmaz, beləki ekvivalent nöqtəni qeyd etmək mümkün olmur. Ona görə də yodometriya ilə dolaylı titrləmədə - əvəzedicinin titrlənməsində tətbiq edilir. Əvvəlcə oksidləşdirici ilə kalium-yodid arasında turş mühitdə reaksiya aparılır. Turşulaşdırmaq üçün sulfat turşusundan istifadə olunur.



Ayrılan sərbəst yodu natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrləyirlər:



Yodometriya metodunda indikator olaraq nişasta məhlulundan istifadə olunur. Nişasta yodla göy rəngli adsorbsion birləşmə əmələ gətirən həssas və spesifik indikatorudur. Lakin bu indikatorun bəzi xüsusiyyətləri var. Birincisi, nişasta məhlulunu yodun miqdarının az qaldığı zaman və titrlənən məhlul açıq sarı rəngdə olduqda titrləmənin sonunda əlavə etmək lazımdır. İkinci xüsusiyyət odur ki, bu titrləmə rəngin əmələ gəlməsi ilə deyil (adətən belə olur), rəngin itməsi ilə bitir. Ona görə də titrləmənin qurtarma nöqtəsinə yaxın məhlul damcılarla tökülür, hər damcıdan sonra qarışdırılır və 3-5 saniyə gözlənilir. Əgər bu şərtlərə əməl olunmazsa, məhlul asanlıqla artıq titrlənə bilər.

İşin gedişi . Büret natrium-tiosulfat məhlulu ilə doldurulur. 18-20 ml tiosulfat məhlulu ilə titrlənməyə uyğun $K_2Cr_2O_7$ –in nümunə çəkisi hesablanır. İki titrləmə kolbasında nümunə çəkisi götürülür, hər birinə 20 ml distillə suyu, 8 ml 2,000 N H_2SO_4 məhlulu və 8 ml 10%-li KI məhlulu əlavə edilir, qarışdırılır və 5 dəqiqə qaranlıqda saxlanılır. Bundan sonra 30 ml distillə suyu əlavə edilir və açıq-sarı rəng alınana qədər natrium-tiosulfatla titlənir, sonra 2 ml nişasta məhlulu əlavə edilir və açıq sarı rəng itənə qədər titrləmə davam etdirilir.

Oksidləşdiricilərin yodometrik metodla təyininə aşağıdakı bir sıra şərtlərə əməl etmək lazımdır.

1) Oksidləşdirici və kalium-yodid arasındakı reaksiyanın axıra qədər getməsi üçün mühit turş olmalıdır.

2) Titrləmə qızdırıldıqda yodun buxarlanması və eləcə də nişastanın temperaturun artması ilə indikator kimi həssaslığının azalması səbəbindən soyuqda aparılmalıdır.

3) Titrləməni qüvvətli əsasi mühidə aparmaq olmaz, belə ki yod qələvi ilə reaksiyaya girir. Məhlulun pH-nın 9,0-dan yuxarı olmamasına nəzarət etmək lazımdır.

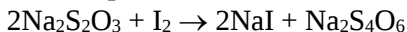
4) Oksidləşdiricinin təyininə kalium-yodidin artıq miqdarı götürülməlidir. Suda yodun həll olması pisdir, kalium-yodidin artığı isə ayrılan yodun həll olmasına kömək edir. Bundan əlavə, KI –in artıq miqdarı I^- ionları ilə oksidləşdiricinin reaksiyasını sürətləndirir.

5) Kalium-yodid və oksidləşdirici arasındakı reaksiyanın sürəti kifayət qədər deyil, ona görə də ayrılan yodun titrlənməsi dərhal deyil, oksidləşdirici əlavə edildikdən bir qədər sonra həyata keçirilir.

6) Titrlemənin başlanmasından əvvəl havanın oksigeninin təsirindən Γ ionlarının I_2 -un işıqda oksidləşməsinin sürətlənməsi səbəbindən reaksiya qarışığı qaranlıq yerdə saxlanılmalıdır.

2. Reduksiyaedicilərin təyini. Reduksiyaedicilərdən yodometriya ilə, adətən, sulfidləri, sulfidləri, qalay 2-xloridi və s. təyin edirlər. İşçi məhlul olaraq I_2 məhlulu götürülür.

Yodun işçi məhlulunun normallığının təyini. Təyinat titri məlum natrium-tiosulfat məhlulu ilə aparılır:



Titrlemə kolbasına 15-20 ml yod məhlulu tökülür və ilkin halda indikator əlavə etmədən natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Məhlul açıq sarı rəngə çevrildikdə 2-3 ml nişasta məhlulu əlavə edilir və titrləmə məhlul solğunlaşana qədər davam etdirilir. Yod məhlulunun qatılığını hesablamaq üçün ən azı üç dəfə titrləmə təkrar edilir. Yodun işçi məhlulunun normallığı ekvivalentlər qanununa əsasən hesablanır.

Sulfidlərin təyini. Yodometrik metodla reduksiyaediciləri təyin etmək üçün əks titrləmə metodundan istifadə edilir. Sulfidlərin oksidləşməsi aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



İşin gedişi: Büret natrium-tiosulfat məhlulu ilə doldurulur. Sulfat duzu məhlulundan pipet vasitəsilə 15 və ya 20 ml titrləmə kolbasına tökülür, üzərinə pipet vasitəsilə təxminən 30-40 ml yod məhlulu əlavə olunur. Kolbanın ağzı “saat şüşəsi” ilə bağlanır və qaranlıq yerdə saxlanılır. Bir neçə dəqiqədən sonra yodun artığı natrium-tiosulfatla titrlənir. Titrlemə 2-3 dəfə təkrar edilir. Alınmış nəticələrə əsasən aşağıdakılar hesablanır.

Natrium-tiosulfatla reaksiyaya daxil olan yod məhlulunun həcmi:

$$V_{I_2}^{Na_2S_2O_3} = \frac{V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}}{N_{I_2}}$$

Natrium-tiosulfatla reaksiyaya daxil olmayan, yəni sulfidlə reaksiyaya daxil olan yod məhlulunun həcmi

$$V_{I_2} - V_{I_2}^{Na_2S_2O_3} = V_{I_2}^{Na_2SO_3}$$

Natrium-sulfit məhlulunun normallığı

$$N_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = V_{\text{I}_2}^{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot \frac{N_{\text{I}_2}}{V_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}$$

Natrium-sulfitin qramlarla miqdarı

$$m = 0,001 \cdot N_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot V_{\text{kolba}}$$

Na₂S₂O₃ məhlulunun hazırlanması. Nümunə çəkisinə görə Na₂S₂O₃-ün titrli məhlulunu standart maddələrə verilən tələbləri ödəmədiyinə görə hazırlamaq olmur. Bundan əlavə yeni hazırlanmış məhlul titrini dəyişə bilər. Titrin dəyişməsinə səbəb natrium-tiosulfatın mikroorqanizmlərin təsiri ilə parçalanmasıdır. Natrium-tiosulfat suda olan karbon- dioksidlə də reaksiyaya girir. Ona görə də natrium-tiosulfat məhlulunu hazırlayarkən distillə suyu götürülür. 0,1 N məhlulu təqribi hazırlamaq üçün texniki tərəzidə lazım olan miqdarda (1 litr məhlul üçün 24,8 q) Na₂S₂O₃·5H₂O çəkilir və uyğun gələn miqdarda suda həll edilir. Hər litrinə 0,2 q olmaqla məhlula Na₂CO₃ əlavə edilir. Na₂CO₃ iştirakında məhlulun titri dəyişməz olur. Məhlul qaranlıq yerdə kip bağlanmış qabda 5-6 gün saxlanılır. Bundan sonra məhlulun titri müəyyən olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, Na₂CO₃ -ın titri yavaş-yavaş azalır və müəyyən vaxtdan sonra yoxlanılır.

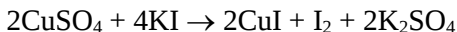
K₂Cr₂O₇ məhlulunun hazırlanması. Məhlulu hazırlamaq üçün 150°C-də təkrar kristallaşdırılmış və qurudulmuş maddə götürülür. 0,4904q nümunə çəkisi tərəzidə çəkilərək 100 ml-lik kolbaya keçirilir və az miqdarda suda həll edərək distillə suyu ilə ölçü xəttinə qədər durulaşdırılır, ağzı tıxacla bağlanır, 12-15 dəfə çevirərək qarışdırılır. Alınan məhlul dəqiq 0,1 N-dır.

İndikatorun hazırlanması. Dəqiq təyinatın əsas şərtlərindən biri də nişasta məhlulunun düzgün hazırlanmasıdır. 0,5 q nişasta götürülür, az miqdarda su ilə qarışdırılır. Alınan qarışıq 100 ml qaynayan suya tökülür və 2-3 dəqiqə qaynadılır. Soyuduqdan sonra məhlulu başqa qaba tökürlər. Nişasta məhlulu tez xarab olur. Əgər nişasta yodla göy rəng deyil, bənövşəyi və ya qonur rəng verərsə, deməli korlanıb və indikator kimi yararlı deyil.

Na₂S₂O₃ məhlulunun kalium dixromata görə qatılığının təyini. 250 ml-lik konusvari kolbada 1q tərəzidə çəkilmiş quru Kİ 20 ml distillə

suyunda həll edilir. 20 ml 5% məhlul da götürmək olar, bir şərtlə ki, məhlul təzə hazırlanmış və rəngsiz olsun. Oraya 15 ml H_2SO_4 (1:8) və ya 20 ml HCl (1:3) əlavə edilir. Turşu əlavə edildikdən sonra məhlul rəngsiz qalmalıdır. Kalium-yodid və turşu qarışığına ölçü kolbasında hazırlanmış $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ məhlulundan 10 ml pipet ilə əlavə edilir. Kolbanın divarları su ilə yuyulur, məhlul qarışdırılır, kolbanın ağzı “saat şüşəsi” ilə örtülür. 5 dəqiqə reaksiyanın tam getməsi üçün gözlənilir. Reaksiya qarışığı olan kolba qaranlıq yerdə saxlanılır. Sonra saat şüşəsi götürülür, kolba üzərində su ilə yaxalanır, 80-90 ml həcmə qədər su ilə durulaşdırılır və ayrılan yod tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Məhlulun rəngi yaşılalanan açıq sarı olduqda 2 ml nişasta məhlulu əlavə edilir və titrləmə yavaş-yavaş aparılaraq göy rəngin açıq yaşıla (Cr^{3+} ionlarının rəngi) keçməsinə qədər davam etdirilir. Titrləmə 3 dəfə təkrar edilir, nəticələr yazılır və natrium-tiosulfatın dəqiq normallığı, yoda görə titri $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2}$, misə görə titri $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu}}$ hesablanır.

Mis 2-sulfatda misin təyini. Bu təyinat aşağıdakı reaksiya üzrə aparılır:



pH 5,0 – 6,0 olduqda reaksiya nisbətən tam gedir. Ayrılan yod natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nümunə çəkisini (təqribən 2,5 q) tərəzidə çəkilir, 100 ml-lik kolbaya keçirilərək distillə suyunda həll edilir. 5 ml 2N sirkə turşusu məhlulu əlavə edilərək ölçü xəttinə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır, qarışdırılır. Qarışıq saat şüşəsi ilə örtülür, qaranlıq yerdə 5-6 dəqiqə saxlanılır. Bundan sonra ayrılan yod natrium-tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Kolbada məhlulun rəngi açıq sarı olduqda, 2 ml nişasta məhlulu əlavə edilir, göy rəngin itməsinə qədər yavaş-yavaş titrlənir. Fil sümüyü rəngində çöküntüsü olan CuI məhlul alınır.

Sərbəst yodun məhlulda təyini. Təyin olunacaq yod məhlulu 100 ml-lik kolbaya keçirilərək su ilə ölçü xəttinə qədər durulaşdırılır. Pipet vasitəsilə 10 ml məhluldan götürərək konusvari kolbada su ilə 60-70 ml həcmə qədər durulaşdırılır. Tiosulfat məhlulu ilə titrlənir. Açıq sarı rəng alınanda 2 ml nişasta məhlulu əlavə edilir, göy rəngin itməsinə qədər yavaş-yavaş titrlənir. Titrləmə 3 dəfə təkrarlanaraq nəticələr yazılır. Nəticələrə əsasən yodun məhlulda miqdarı hesablanır.



FİZİKİ-KİMYƏVİ ANALİZ METODLARI

Məhlulların işığı udması, elektrikkeçiriciliyi və s. bu kimi fiziki-kimyəvi xassələrinin onların qatılığından asılılığı bu kəmiyyətləri ölçməklə analiz edilən məhluldakı maddənin miqdarını təyin etməyə imkan verir. Belə metodlar *fiziki-kimyəvi analiz metodları* adlanır.

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının kimyəvi metodlardan, xüsusilə də qravimetriyadan dəqiqliyi azdır. Fiziki-kimyəvi metodların əksəriyyətinin dəqiqliyi $\pm 5\%$ -dir. Əsas fiziki-kimyəvi analiz metodları - fotometrik, elektrometrik, xromatoqrafik metodlardır.

Fotometrik metodlarda maddənin tərkib və miqdarının onun işığı udması, səpməsi, sındırması (refraksiya), polyarlaşma müstəvisinin fırlanma bucağı, lyuminisensiyadan asılılığından istifadə olunur.

Elektrometrik metodlar maddənin müxtəlif elektrik xarakteristikalarının (elektrikkeçiriciliyi, elektrik potensialı, cərəyanın miqdarının dəyişməsi) ölçülməsinə əsaslanır.

Xromatoqrafik analiz maddələrin adsorbsiya olması, çöküntülərin həll olmasının müxtəlifliyinə əsaslanır.

Fotometrik analiz metodları

Fotometrik analiz metodları təyin olunan maddənin işığı udma, keçirmə və səpməsinin ölçülməsinə əsaslanır.

Bəzi rəngsiz və ya zəif rəngli ionlar başqa ionlarla və ya üzvi birləşmələrlə rəngli birləşmələr əmələ gətirə bilər. Belə reaksiyalar rəngli reaksiyalar adlanır. Məsələn, zəif rəngli Fe^{3+} ionları rodanid SCN^- ionları ilə tünd qırmızı kompleks ionlar əmələ gətirir. Mavi rəngli mis ionları ammoniyak molekulaları ilə parlaq göy rəngli kompleks ionlar əmələ gətirir. Rəngsiz manqan Mn^{2+} ionlarını parlaq moruğu rəngli

MnO^{4-} ionlarınadək oksidləşdirmək olur. Aydındır ki, alınan rəngli ionların (və ya molekullar) miqdarı təyin olunan ionların miqdarına ekvivalentdir. Ona görə də fotometrik təyinatın əsasında rəngli reaksiyalar durur.

Əgər reaksiya nəticəsində çətin həll olan birləşmələr əmələ gəlsə, o az miqdarda asılqan vəziyyətdə qalır və suspenziya əmələ gətirir. Məhlulun bulanıqlıq dərəcəsi təyin olunan maddənin miqdarına düz mütənəsb olacaqdır. Bu səbəbdən fotometriyada təkcə rəngli reaksiyalar deyil, həmçinin çətin həll olan maddələrin əmələ gəlməsi ilə nəticələnən reaksiyalardan istifadə olunur.

Müşahidəni vizual və ya müxtəlif fiziki cihazların köməyi ilə aparmaq olar.

Vizual metodların fiziki cihazlar vasitəsi ilə təyinatla müqayisədə dəqiqliyi azdır. Bu, vizual təyinatın dəqiqliyinin gözün məhlulun rənginin intensivlik və ya məhlulun bulanıqlıq dərəcəsinin fərqi ilə görmə qabiliyyətindən asılı olması ilə əlaqədardır.

Müxtəlif fotometrik metodlar - spektrofotometriya, fotoelektrokolorimetriya, kolorimetriya, nefelometriya, fliorometriya var.

Kolorimetriya - verilən maddənin miqdarının onun hər hansı bir reaktivlə qarşılıqlı təsirindən alınan məhlulun rənginin intensivliyinə görə vizual təyin edilməsinə əsaslanır.

Fotoelektrokolorimetriya – təyin olunan maddə miqdarının onun rəngli məhlulunun işıq filtrindən və fotoelementlə ölçülən şüaudmasından asılılığına əsaslanır.

Nefelometriya - məhlulun bulanıqlıq dərəcəsinə görə maddə miqdarının vizual təyini. Nefelometrik təyinatı cihazların köməyi ilə aparmaq olar. Bu halda qatılığı suspenziyanın asılqan hissəciklərinin səpdiyi və fotoelement vasitəsilə ölçülən işığın intensivliyinə əsasən təyin edirlər.

Göstərilən metodlar təyin olunan maddə miqdarı az olduqda tətbiq edilir. Bu miqdarda maddələrin təyinatını qravimetriya və titrimetriyanın adi metodları ilə aparmaq praktiki olaraq mümkün deyil.

Rəngli məhlulların şüaudma qanunları

İntensivliyi I_0 olan monoxromatik işıq seli hər hansı məhlulun bircinsli təbəqəsinə düşərsə, onda onun bir hissəsi əks olunur (I_r intensivlik), bir hissəsi udulur (I_a), bir hissəsi isə təbəqədən keçir (I_t).

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

Belə ki, vizual forometriya və fotokolorimetriyada məhlullar eyni qabda müqayisə edilir, ona görə də I_r nəzərə alınmaq olar.

$$I_0 \approx I_a + I_t$$

Bu yolla işıq seli məhluldan keçərkən öz intensivliyinin bir hissəsini itirir. Məhlulda rəngli molekullar çox olduqca, I_a kəmiyyət bir o qədər böyük olar. Lakin rəngli molekulların sayı maddənin C qatılığından və işıq keçən məhlul qatının h qalınlığından asılıdır. Bu asılılıq Lambert-Ber formulu ilə ifadə olunur:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon Ch}$$

Burada ε – işığın udulmasının molyar sabitidir, maddənin təbiətindən və onun fiziki halından asılıdır. Yuxarıdakı formulu dəyişərək loqarifmləyək:

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-\varepsilon Ch}$$

$$\lg\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -\varepsilon Ch \quad \text{və ya} \quad \lg\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon Ch$$

$$\lg \frac{I_0}{I_t} \text{ kəmiyyəti məhlulun optiki sıxlığı adlanır və } D \text{ hərfi}$$

ilə işarə olunur:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t}$$

uyğun olaraq,

$$D = \varepsilon Ch$$

Məhlulun optiki sıxlığı maddənin qatılığından, onun təbiətindən, işıq keçən məhlul təbəqəsinin qalınlığından asılıdır. Lambert-Ber qanunundan çıxan nəticələrə baxaq. Fərz edək ki, eyni bir maddənin iki

müxtəlif qatılıqlı rəngli məhlulu verilib. Bu məhlullar üçün Lambert-Berqanununa əsasən aşağıdakı asılılıqları yazmaq olar:

$$\lg \frac{I_0}{I_t'} = \varepsilon C_1 h_1$$

$$\lg \frac{I_0}{I_t''} = \varepsilon C_2 h_2$$

Rəngli məhlullar eyni maddənin məhlulları olduğundan hər ikisində ε kəmiyyəti eyni qiymətlidir. Eyni işıqlandırıldığından hər iki məhlul üçün I_0 eyni olacaq. Işıq keçən məhlulların təbəqəsinin qalınlığını elə seçmək olar ki, məhlulların rəngi eyn olsun, bu halda I_t' və I_t'' eyni olacaq. Göründüyü kimi, yuxarıdakı tənliklərin sol tərəfləri bərabərdir, onda sağ tərəfləri də bərabər olar:

$$\varepsilon C_1 h_1 = \varepsilon C_2 h_2 \quad \text{və ya} \quad C_1 h_1 = C_2 h_2, \quad \text{buradan} \quad \frac{C_1}{C_2} = \frac{h_2}{h_1} \quad \text{yazmaq olar}$$

Bir maddənin iki məhlulunun rənginin intensivliyinin eyni olduğu halda, məhlulların qatılıqları ilə maye sütunlarının hündürlükləri tərs mütənasibdir.

Standart məhlullar

Fotometrik metodların mahiyyəti ondan ibarətdir ki, təyin olunan məhlulun rənginin intensivliyi (və ya bulanıqlığı) məlum qatılıqlı məhlulun rəngi ilə müqayisə edilir. Məlum qatılıqlı rəngli məhlullar hazırlamaq üçün standart məhlullardan istifadə olunur.

Standart məhlullarda təyin olunan maddənin dəqiq miqdarı məlumdur. Adətən, standart məhlulun qatılığı 1 ml məhlulda maddə miqdarı mq-larla (mq/ml) ifadə olunur. Belə məhlulların hazırlanması üçün lazım olan maddənin kütləsi aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$m = \frac{M_1 \cdot Q \cdot V}{M_2 \cdot 1000}$$

Burada M_1 – həllolan maddənin molyar kütləsi, q/mol ; M_2 – təyin olunan maddənin molyar kütləsi, q/mol ; Q – 1 l standart məhlula uyğun təyin olunan maddənin kütləsi, q ; V isə verilmiş həcm, ml.-dir.

Məsələn, ammonyakı fotometrik təyin etmək üçün standart məhlul hazırlamaq tələb olunur. Məhlullar tərkibində ammonyakın miqdarı 1 mq/ml olmaqla NH_4Cl – dən hazırlanır. 1 l məhlul hazırlamaq üçün duzun kütləsini hesablanır:

$$m = \frac{M_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot Q \cdot V}{M_{\text{NH}_3} \cdot 1000} = \frac{53,49 \cdot 1 \cdot 1000}{17,032 \cdot 1000} = 3,1409 \text{ q}$$

Standart məhlullar 2 üsulla hazırlanır: dəqiq və təqribi götürülmüş nümunə çəkisinə görə.

Standart məhlulu dəqiq götürülmüş nümunə çəkisinə görə hazırlamaq üçün maddə standart maddələrə verilən tələblərə cavab verməlidir. Əvvəlcədən hesablanmış nümunə çəkisi analitik tərəzidə dəqiq çəkilir, ölçü kolbasına keçirilir, bölgüyə qədər durulaşdırılaraq məhlul hazırlanır. Bir qədər zəif standart məhlul hazırlamaq üçün pipet vasitəsilə müəyyən həcm məhluldan götürüb, 100 ml-lik ölçü kolbasına tökülür, xətə qədər su ilə doldurulur. Bu yolla məsələn, tərkibində 0,1 mq/ml ammonyak olan məhlul hazırlamaq üçün 10 ml hazırlanmış (1 mq/ml) məhluldan 100 ml-lik ölçü kolbasına tökərək xətə qədər durulaşdırılır.

Əgər dəqiq nümunə çəkisinə görə məhlul hazırlamaq mümkün deyilsə, bu halda təqribi çəkiyə görə məhlul hazırlanır. Bu zaman fotometrik analiz üçün lazım olduğundan daha qatı (30-40 mq/ml) məhlul hazırlanır. Kütləsi 0,01 q dəqiqliklə götürülmüş maddə 1 litrlik ölçü kolbasında həll edilir. Məhlulun dəqiq qatılığı gravimetrik üç paralel nümunəyə əsasən təyin edilir. Bunun üçün pipet vasitəsilə 20 ml hazırlanmış məhluldan götürülür. Lazımi qatılıqlı məhlullar hazırlanmış məhlul durulaşdırmaqla alınır.

Rəngli reaksiyalar

Maddə fotometrik təyin edilməsi üçün rəngli reaksiyalar aparılır və rəngli məhlullar alınır. Bu məqsədlə oksidləşmə-reduksiya, kompleksmələgəlmə, üzvi sintez və s. reaksiyalar tətbiq olunur.

Fotometriyada tətbiq olunan rəngli reaksiyalar aşağıdakı tələblərə cavab verməlidir.

1. Rəngli reaksiyalar sürətlə baş verməlidir.

2. Alınmış rəngli birləşmə yetərinə intensiv rəngdə olmalıdır. Rəngin intensivliyi nə qədər çox olarsa, analiz bir o qədər həssas olar.

3. Məhlulun rəngi zaman etibarlı ilə sabit olmalı və işığa az həssas olmalıdır. Rəngin intensivliyi məhlulun pH və temperaturu-nun dəyişməsindən asılı olmamalıdır. Əgər məhlulun pH-ı rəngin intensivliyinə təsir göstərsə, onda rəngli reaksiya pH-ın dəqiq müəyyən qiymətində aparılır.

4. Rəngin intensivliyi rəngli birləşmənin qatılığı ilə düz mütənasib olmalıdır. Verilmiş rəngli birləşmə məhlulu Lambert-Ber qanununa tabe olmalıdır. Lambert-Ber qanunundan kənaraçıxmaları azaltmaq üçün uyğun maddəni, standart məhlulların hazırlanma qaydasını seçərək optimal şəraitdə işləmək lazımdır.

Rəngli məhlulları hazırlayarkən aşağıdakı qaydalara riayət etmək lazımdır.

1. Həm standart, həm də tədqiq edilən məhlullara eyni məhlul, eyni miqdarda və eyni ardıcılıqla əlavə etməli.

2. Standart və tədqiq edilən rəngli məhlullar eyni zamanda hazırlanır, çünki rəngin intensivliyi müəyyən müddətdə dəyişə bilər.

3. Həm standart, həm də tədqiq edilən məhlullar eyni həcmdə hazırlanmalıdır ki, rəngin intensivliyi durulaşmadan asılı olmasın. Ona görə də rəngli məhlullar ölçü kolbasında və ya sınaq şüşəsində hazırlanır.

4. Tədqiq edilən və standart məhlullar eyni qablarda eyni işıqda müqayisə edilməlidir.

Kolorimetrik metodlar

Kolorimetrik metodlardan istifadə edərək müəyyən bir maddənin bu və ya digər reaktivlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn rəngli maddənin məhlulunun rənginin intensivliyinə əsasən miqdarı təyin olunur. Kolorimetrik təyinatlarda tədqiq olunan məhlul ilə standart məhlul vizual müqayisə edilir. Alınan rəngli maddə həqiqi məhlul əmələ gətirməli və yuxarıdakı tələblərə cavab verməlidir. Kolorimetrik metodlar standart məhlul ilə naməlum məhlulun müqayisə üsullarına

görə fərqləndirilir: 1) standart sıra metodu 2) rənglərin eyniləşdirmə metodu 3) durulaşdırma metodu 4) kolorimetrik titrləmə metodu

Standart sıra metodu. Bu metod indiyə qədər özünün praktiki əhəmiyyətini itirməyib. Tıxacla birlikdə kolorimetrik sınaq şüşələri götürülür və hər birinə maddə miqdarının artma sırası ilə standart məhlullar (tədqiq olunan məhlulda olan maddə məhlulunun standart məhlulları) əlavə edilir. Hər bir sınaq şüşəsinə lazımi reaktivlər tökülür və eyni həcmə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Nəticədə, standart sıra və ya kolorimetrik şkala alınır.

Eyni zamanda həmin kolorimetrik sınaq şüşəsinə tədqiq olunan məhlul, üzərinə eyni ilə həmin miqdarda eyni reaktivlər tökülür, standart məhlullardakı həcmə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Sonra tədqiq olunan məhlulun rəngi standart sıradakı məhlullarla müqayisə edilir. Tədqiq olunan məhluldakı maddə miqdarı rəngi uyğun gələn standart məhluldakı maddə miqdarına bərabər olacaq. Müşahidəni şaquli və ya üfqi vəziyyətdə aparmaq olar. Əgər tədqiq olunan məhlulun rəngi iki standart məhlulun rəngi arasındadırsa, onda bu məhlulların qatılıqlarının orta qiyməti götürülür və ya qatılığın bu intervalında yeni standart sıra hazırlanır və məhlullar müqayisə edilir.

Ayrı-ayrı hallarda reaksiya nəticəsində alınan maddənin rəngi uzun müddət dəyişmirsə, standart məhlullar lehimlənmiş sınaq şüşələrində hazırlanır. Bəzən bu məqsədlə rəngli şüşələrdən, plyonkalardan və s. istifadə olunur. Tədqiqat zamanı doldurulması böyük həcm tələb etməyən kiçik diametrli hündür sınaq şüşələrinin istifadəsi şaquli müşahidə üsulunda təyinatın həssaslığını artırır.

Standart sıra metodunun bir sıra üstünlükləri var: analizlərin yerinə yetirilməsi sürətli və sadədir, Lambert-Ber qanununa tabe olmayan rəngli reaksiyalardan istifadə etmək olur. Metodun tətbiqi qatılığın dəyişməsi ilə rəngin çalarının dəyişdiyi, optik sıxlığın mütləq qiymətinin az dəyişdiyi hallarda əlverişlidir. Bu metodu eyni tipli kütləvi analizlər zamanı tətbiq etmək məqsədəuyğundur.

Rənglərin eyniləşdirmə metodu. Bu metod Lambert-Ber qanunundan çıxan nəticəyə - bir maddənin iki məhlulunun rəng intensivliyinin eyni olduğu halda maye sütununun hündürlükləri nisbəti onların qatılıqları ilə tərs mütənəsibliyinə əsaslanır. Rənglərin eyniləşdirilməsi metodu ilə kolorimetrik təyinatı Henri silindrində və ya kolorimetrlərdə aparmaq olar. Rəngli məhlullar (tədqiq olunan və

standart) ölçü kolbalarında hazırlanır. Təyinat Henri silindrində aparıldıqda silindrlərdən birinə tədqiq olunan, digərinə isə standart məhlul tökülür. Ölçmənin rahat olması üçün standart məhlulda maye sütununun hündürlüyü müəyyən bölgüyə uyğunlaşdırılır, tədqiq olunan məhlul az-az digər quru silindrə tökülür. Məhlulların rəngi eyni olduqda tökmə dayandırılır. Sonra silindrlərdə maye sütunlarının hündürlüyü qeyd olunaraq tədqiq edilən məhlulun qatılığı hesablanır:

$$C_t = \frac{C_{st} \cdot h_{st}}{h_t}$$

burada C_t və C_{st} – tədqiq olunan və standart məhlulların uyğun qatılığı, h_t və h_{st} isə tədqiq olunan və standart məhlulların maye sütunlarının uyğun hündürlükləridir.

Tədqiqat üçün hal-hazırda kolorimetrlərdən istifadə olunmur.

Durulaşdırma metodu. Kolorimetrik sınaq şüşəsində tərkibində məlum miqdarda təyin olunacaq maddə olan standart məhlul hazırlanır və müəyyən həcmə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Eyni ilə başqa sınaq şüşəsində təyin olunan maddənin rəngli məhlulu hazırlanır və o da həmin həcmə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Sınaq şüşələrini ekranı olan ştativə yerləşdirirlər. Məhlullardan hansının rəngi daha intensivdirsə, o hər iki məhlulun rənglərinin intensivliklərinin eyni olmasına qədər durulaşdırılır. Alınan məhlulların həcmi qeyd olunur.

Tədqiq olunan məhlulun qatılığı $C_t = \frac{C_{st} \cdot V_{st}}{V_t}$ düsturuna əsasən

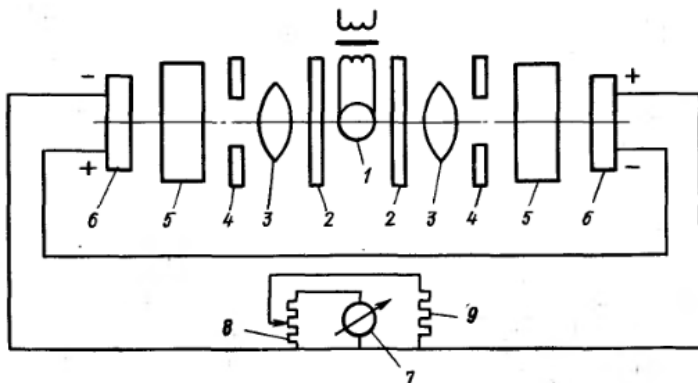
hesablanır. Burada burada C_t və C_{st} – tədqiq olunan və standart məhlulların uyğun qatılığı, V_t və V_{st} isə bu məhlulların rəngləri eyniləşdikdən sonra uyğun həcmələri.

Fotokolorimetriya

Fotokolorimetriya metodu vizual kolorimetriya ilə müqayisədə daha obyektiv və dəqiq nəticələr verir. Təyinat üçün müxtəlif markalı fotokolorimetrlərdən (FEK) istifadə olunur. FEK-in quruluşu və işləmə

prinsipi aşağıdakı kimidir. Rəngli məhluldan keçən işıq selinin bir qismi udulur. Digər hissəsi ampermetr vasitəsilə qeyd olunan elektrik cərəyanı yaradan fotoelementə düşür. Məhlulun qatılığı çox olduqca, onun optiki sıxlığı böyük olur, işığın udulma dərəcəsi böyük olur, nəticədə fotocərəyanın gücü isə az olur.

FEK-in işləmə sxemi şəkildə verilir.



Şəkil 4. 1 - lampa, 2 - işıq filtrləri, 3 - linzalar, 4 - diafraqmalar, 5 - küvetlər, 6 - fotoelementlər, 7 - qalvanometr, 8,9 - reostatlar

İşıq mənbəyi (1) – közərmə lampasından prizmaya (3) düşərək iki dəstəyə ayrılır və müstəvi güzgüyə (4) istiqamətlənir. İşığın paralel dəstələri işıq filtrlərindən (5) keçərək içərisində məhlul olan küvetlərə düşür. 7 küvetlərinə həlledici, 8 küvetinə təyin edilən məhlul tökülür. Küvetlərdən keçərkən işıq dəstəsi 9 hərəkət edən diafraqmadan keçir və 12 güzgüsündən arxasında fotoelement olan qeyri-şəffaf şüşədə (13) əks olunur. Hərəkət edən (aralanan) diafraqmaya bağlı olan qeydiyyat barabanını fırladıqda aralığın enini dəyişdirməklə fotoelementə düşən işıq selinin intensivliyi dəyişir. Fotoelementlərdə yaranan cərəyanın gücü işıq selinə mütənasibdir. Hər iki fotoelement 6 mikroampermetri ilə birləşdirilir. Əgər fotoelementlərdə intensivliyi eyni olan işıq seli düşərsə, mikroampermetrin əqrəbi sıfır vəziyyətində olacaq. Əks halda əqrəb fərqli vəziyyətdə olacaq.

Ən çox istifadə olunan FEK – 56 M-dir (şəkil 47) Işıq mənbəyi (közərmə və ya civə-kvars lampası) cihazın arxa divarının arxasında yerləşir. Işıq selinin yalnız təyinat zamanı fotoelementə düşməsi üçün işıq selini bağlayan (buraxmayan) şəffaf olmayan ştorka var. Ştorka rukoyatka (3) vasitəsilə açılır. Cihazın arxa divarına bərkidilmiş diskə doqquz işıq filtri quraşdırılmışdır. Işıq filtrləri 9 rukoyatkası ilə işə salınır. Rukoyatkanın üzərindəki rəqəmlər hansı işıq filtrin işə salındığını göstərir. Hər bir təyinat üçün işıq filtrləri təcrübi yolla seçilir. Adətən elə işıq filtrləri götürülür ki, rəngli məhlulun rənginə əlavə olsun, məsələn, qırmızı rəngli məhlullar üçün yaşıl işıq fitri tətbiq edilir. Cihaza küvet dəsti əlavə olunur. Küvetlər müxtəlif ölçüdə olur və məhlulun rənginin intensivliyinə əsasən seçilir. Məhlul olan küvetdən keçən işıq şüaları fotoelementlərə düşür. Hər fotoelementin işıqlandırılması 5 qeydiyyat barabanının vasitəsilə diafraqmanın köməyi ilə tənzimlənir. Fotoelementlər 1 mikroampermetri ilə elə birləşdirilib ki, onlarda yaranan cərəyanın gücü (şiddəti) eyni olduqda (ışıqlanma eyni olduqda) mikroampermetrin əqrəbi sıfırda dayanır. Əgər sol işıq selinə həlledici olan, sağa isə təyin olunan məhlul olan küvet yerləşdirilsə, rəngli məhlulun işığı udmasının nəticəsi olaraq sağ fotoelementə düşən işıq selinin intensivliyi sol tərəfdəki ilə müqayisədə az olacaqdır. Mikroampermetrin göstərişi sıfırdan fərqli olacaq. Sol qeydiyyat barabanını fırlamaqla diafraqmanın aralığını soldan kiçildir və hər iki işığın intensivliklərini bərabərləşdirilir. Bununla yanaşı mikroampermetrin göstərişi sıfırda olur (hər iki fotoelementdə cərəyan şiddəti bərabərdir). Sonra sağ küvetin (tədqiq olunanməhlul ilə) həlledici olan küvetlə əvəz edilir. Bu halda fotometrik tarazlıq həlledicinin yenə şüaudması az olduğundan sağ fotoelementə düşən işıq seli artdığından pozulur. Mikroampermetrin əqrəbi sıfırdan fərqli olacaq. İndi fotoelementlərdə işıqlanma sağ qeydiyyat barabanının köməyi ilə sağ diafraqmanın aralığının kiçildilməsi hesabına eyniləşdirilir. Hər barabanda iki şkala (6) var. Qara şkala – şüaburaxma şkalası – şüaburaxma əmsalını göstərir. Qırmızı şkala məhlulun optiki sıxlığını göstərir. Sağ barabanın qırmızı şkalasından alınan qeydiyyat tədqiq olunan məhlulun optiki sıxlığını göstərir. Optik sıxlıq ilə məhlulda maddənin qatılığı arasında asılılıq düz mütənasibdir.

FEK-də maddə miqdarının təyini üçün qradientlənmiş əyri qurmaq lazımdır. Əyri məhlulun optiki sıxlığının qatılıqdan asılılığını

əks etdirir. Əyrini qurmaq üçün tərkibində məlum miqdarda maddə olan rəngli məhlullar götürülür (bunun üçün müxtəlif miqdarda standart məhlullar götürülür). Rəngli standart məhlullar təyin ediləcək maddənin məhlulu hazırlandığı şəraitdə iş metodikasına tam əməl etməklə hazırlanır. Bütün məhlulların optiki sıxlığı ölçülür və absis oxunda hər bir məhlulun qatılığı, ordinat oxunda ona uyğun optiki sıxlığı qeyd etməklə əyri qurulur.

Qeyd edildiyi kimi, optiki sıxlıq $D = \varepsilon Ch$ düsturu ilə ifadə olunur. Buradan aydın olur ki, qurulmuş əyri verilmiş metodika üzrə yalnız müəyyən bir maddə üçün yararlıdır. Başqa maddə üçün və ya elə həmin maddənin digər reaktivlərlə rəngli məhlulu üçün D -nin qiyməti udulmanın molyar əmsalı ε dəyişdiyindən fərqli olacaq. Küvetləri böyük və ya kiçiyi ilə dəyişdikdə yeni əyri qurmaq lazımdır. Belə ki, işıq selinin keçdiyi məhlulu qatının qalınlığı h dəyişdiyindən D də dəyişir.

Əyri qurulduqdan sonra, ona əsasən tədqiq olunan məhlulda qatılıq müəyyən olunur. Bunun üçün standart məhlullar hazırlanan qaydada məhlul hazırlanır. Əlavə edilən reaktivlərin miqdarı və tökmə ardıcılığına dəqiq riayət etmək lazımdır. Məhlul ölçü kolbasında həmin həcmdə hazırlanır. FEK-də ölçmələr əyrinin qurulması zamanı məhlullar hazırlandığı vaxtdan hansı müddətdə aparılıbsa, təyin olunan maddə məhlulu üçün də həmin zaman müddətində aparılır. Bəzi hallarda (məsələn, Nessler reaktivi ilə ammoniyakın təyininə) məhlul hazırlandıqdan sonra keçən vaxtı (saatla) dəqiq qeyd olunmalıdır.

Rəngli məhlul əyri qurularkən standart məhlullarda istifadə olunan küvetə həmin işıq filtrini işə salmaqla tökülür və optiki sıxlıq təyin olunur. Sonra əyridə optiki sıxlığa uyğun gələn qatılıq tapılır. Qradientlənmiş əyrini müəyyən müddətdən sonra yoxlamaq lazımdır. Bəzən işləyərkən əyrilərdən götürülən verilənlərə əsasən tərtib olunmuş qradientlənmiş cədvəllərdən istifadə edilir.

FEK –56M-də təyinat texnikası. Udulmanın ölçüldüyü küvetlər təmiz olmalıdır: bunun üçün onları əvvəlcə xlorid turşusu ilə yuyulur, sonra adi su və sonda bir neçə dəfə distillə suyu ilə yaxalanır. Çöl tərəfdən qurulanır. Bütün hallarda küvet ölçmələrdən əvvəl optiki sıxlığı müəyyən ediləcək məhlul ilə yaxalanır. Küveti elə səviyyəyə qədər doldurmaq lazımdır ki, şüalanma seli yalnız məhlul qatından keçsin. Küvetin qalınlığı elə seçilir ki, ölçülən optiki sıxlığın qiyməti $0,1 - 1,0$ intervalında olsun.

Cihazın işə hazırlanması. Cihaz işə 25-30 dəqiqə qalmış işə salınır. Göstərişlərin sabit olması üçün sistem qızmalıdır. Bu zaman ştorka bağlı olmalıdır. Hər qeydiyyat barabanı qırmızı şkalada sıfıra qoyulur, diafraqmalar tamamilə bağlanır. Bundan sonra cihazın “elektrik sıfırı” yoxlanılır: mikroampermetrin əqrəbi (ştorka bağlı olduqda) sıfırda olmalıdır. Əgər əqrəb sıfırdan kənara çıxırsa, xüsusi rukoyatka vasitəsilə sıfıra gətirilir.

Eyni uzunluqlu üç küvet götürülür: ikisi həlledici ilə, biri isə tədqiq olunan məhlul ilə doldurulur. Əgər bu təyinatda reaktivlər rənglidirsə, onda yoxlama təcrübə (kar təcrübə) aparılır: ölçü kolbasında eyni həcmdə tədqiq olunan məhlulda olan bütün reaktivlər təyin olunan maddədən başqa tökülür. Bu halda iki küvet həlledici ilə deyil yoxlama təcrübə üçün hazırlanan məhlul ilə doldurulur. Əgər bu təyinatda reaktivlər rənglidirsə onda yoxlama təcrübə (kar təcrübə) aparılır: ölçü kolbasında eyni həcmdə tədqiq olunan məhlulda olan bütün reaktivlər təyin olunan mayedən başqa tökülür. Bu halda 2 küvet həlledici ilə deyil, yoxlama üçün hazırlanan məhlul ilə doldurulur. Belə təcrübələrdə kalibrli əyri yoxlama məhlullara görə qurulur.

FEK-də ölçmələr aşağıdakı ardıcılıqla aparılır.

- 1) Sol küvetsaxlayana həlledici olan küvet, sağa isə bir yərə tədqiq olunan məhlulu, digərinə həlledici olan küvet qoyulur.
- 2) Sağ işıq dəstəsinə tədqiq olunan məhlul olan küvet yerləşdirilir.
- 3) Ştorka açılır, mikroampermetrin əqrəbi sıfırdan kənara çıxır; qeydiyyat barabanını fırladaraq mikroampermetrin əqrəbi sıfıra gətirilir.
- 4) Ştorka bağlanılır.
- 5) Kuvetsaxlayanın dəstəyi vasitəsilə sağ küvetsaxlayandakı küvetin yeri elə dəyişilir ki, sağ işıq selində həlledici olan küvet dayansın.
- 6) Ştorka (qapaq) açılır, mikroampermetrin göstərişi yenə sıfırdan kənara çıxır.
- 7) Sağ qeydiyyat barabanını fırlayaraq mikroampermetrin əqrəbi sıfıra gətirilir.
- 8) Ştorka bağlanılır.
- 9) Sağ barabanın qırmızı şkalasının göstərişi qeyd olunur.

10) Xətalara yol verməmək üçün ölçmə 2 dəfə aparılır. Hesablama üçün az fərqlənən təkrarlanan nəticələri götürmək olar.

11) Qradientlənmiş əyriyə və ya cədvələ əsasən təyin olunan maddənin miqdarı tapılır.

Cihazdan istifadəyə göstəriş.

Verilən məhlulun ölçmələrini qurtardıqdan sonra küvet dərhal boşaldılır, destillə suyu ilə yuyulur və ağzı aşağı filtr kağızı üzərinə qoyulur. Ştorkanın bağlı olduğu yoxlanılır, qeydiyyat barabanı sıfıra qoyulur. Gün ərzində FEK-də ölçmələr aparılmayacaqsə həlledici küvetdən boşaldılır və destillə suyu ilə yaxalanılır. Küvetlərin hamısı qurudulur. FEK söndürülür və örtüklə bağlanılır.

İş zamanı cihazın içinə mayenin tökülməsinin qarşısını almaq üçün küvetləri qapaqla bağlamaq tövsiyə olunur. Əgər iş üçün uçucu mayelər götürülsə küvetlər mütləq bağlanmalıdır.

Kolorimetrik və fotoelektrokolorimetrik təyinatlar. Dəmirin təyini.

Təyinatın əsası qırmızı rəngli $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ məhlulunun əmələ gəlməsidir.



Bu sadələşdirilmiş tənlikdir. Real halda reaksiyanın nəticəsində bir sıra müxtəlif intensivlikli rəngli dəmir- rodanid kompleks birləşmələri əmələ gəlir. Ona görə də dəqiq təyinatın mütləq şərti çox və artıq miqdarda reaktivin əlavə olunmasıdır. Bundan əlavə, reaksiya dəmir duzlarının hidrolizinin qarşısını almaq üçün zəif turş mühitdə aparılmalıdır.

Üç valentli dəmir duzunun standart məhlulunun hazırlanması.

0,8640 q $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ nümunə çəkisi 1 l-lik ölçü kolbasında 200-250 ml suda həll edilir, üzərinə 30 ml H_2SO_4 (1:5) əlavə edilərək ölçü xəttinə qədər su ilə durulaşdırılır. Belə məhlulun 1 ml-də 0,1 mq Fe olur. Əgər kifayət qədər təmiz dəmir duzu yoxdursa onda məhlul təqribi qatılıqda hazırlanır, dəqiq qatılığı isə qravimetrik təyin olunur.

5 N ammonium-rodanid məhlulunun hazırlanması. 370 q ammonium-rodanid distillə suyunda həll edilir, həcmi 1 l-ə çatana qədər su ilə durulaşdırılır.

Standart sıra metodu ilə təyinat

10 ml üç valentli dəmir duzunun standart məhlulu 100 ml-lik kolbaya tökülərək ölçü xəttinə qədər durulaşdırılır. Alınan məhlulun 1 l-də 0,01 mq dəmir olur. Tədqiq olunan məhlulun 100 ml-lik ölçü kolbasına keçirərək xəttə qədər durulaşdırılır və qarışdırılır. 11 kolorimetrik sınaq şüşəsi götürülür. Onlardan onuna pipet vasitəsilə uyğun olaraq 5,0 ; 4,5; 4,0; 3,5; 3,0 ; 2,5 ; 2,0; 1,5; 1,0; 0,5 ml durulaşdırılmış standart məhlul, 11-ci sınaq şüşəsinə isə 5 ml tədqiq olunan məhlul tökülür. Hər sınaq şüşəsinə (1:1) və 1 ml pipetlə ammonium-rodanid məhlulu əlavə edilir. Hər bir sınaq şüşəsindəki məhlul su ilə durulaşdırılaraq 10 ml həcmə çatdırılır və qarışdırılır. Tədqiq olunan məhlul ilə standart məhlulun rəngləri şkalalı sınaq şüşələrində ağ fonda müqayisə edilir. Sınaq şüşələri eyni işıqda müqayisə edilməlidir. Rəngləri üst-üstə düşən sınaq şüşələrindəki məhlulların qatılıqları da eyni olur.

Rəngləri eyniləşdirmə metodu.

100 ml ölçü kolbasının birinə 3 ml-lik 3 valentli dəmir duzunun standart məhlulu, digərinə isə tədqiq olunan məhlul tökülür. Sonra hər iki kolbanın yarısını tutana qədər su, 10 damcı HCl (1:1) və 2 ml 5N ammonium-rodanid məhlulu əlavə edilir. Ölçü xəttinə qədər su ilə durulaşdırılır, tıxacla ağzı bağlanılır. Kolbalar 10-12 dəfə ağzı aşağı çevirməklə qarışdırılır. Standart məhlul Heyner silindrinə tökülərək hündürlüyü müəyyən edilir (silindrin ortasına yaxın). Digər silindrə tədqiq olunan məhlul tökülür.

ƏDƏBİYYAT

1. М.Э.Полеев, И.Н.Душечкина. Аналитическая химия. Москва. 1987 г.
2. Ə.L.Şabanov. Analitik kimyanın əsasları. Bakı. 2001.
3. D.N.Qəmbərov, T.İ.Əmrahov. Analitik kimya. Bakı. 1998.
4. D.N.Qəmbərov, F.M.Çıraqov, X.C.Nağıyev. Titrimetrik analiz. Bakı. 2001.
5. A.Verdizadə, N.Verdizadə. Analitik kimya. Bakı. 2002.
6. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. I. - С.-Пб. АНО НПО «Мир и Семья», 2002. - 964 с.
7. Дворкин В.И. «Метрология и обеспечение качества химического анализа» М.: Химия, 2001. – 263 с.
8. Золотев Ю. А., Очерки аналитической химии, М., 1977.
9. Пиккеринг У. Ф., Современная аналитическая химия, пер. с англ, М., 1977.
10. Бончев П., Введение в аналитическую химию, пер. с болт. Л., 1978.
11. Фритц Дж. С., Шенк Г. Х., Количественный анализ, пер. с англ, М, 1978.
12. Петере Д., Хайес Дж., Хифтье Г., Химическое разделение и измерение, пер. с англ., кн. 1-2, М., 1978.
13. Скуг Д., Уэст Д., Основы аналитической химии, пер. с англ., т. 1-2, М., 1979.

MÜNDƏRİCAT

Giriş	3
Analitik kimyanın qısa inkişaf tarixi	5
Homogen sistemlərdə kimyəvi tarazlıq	12
Zəif elektrolit məhlulların tarazlıqları	15
Kimyəvi birləşmələrin turşu-əsas xassələri	17
Turşuluq və əsaslıq sabitləri	20
Hidrogen göstəricisi pH	21
Bufer məhlullar	23
Heterogen sistemlərdə tarazlıq	26
Həllolma hasilı	26
Su və digər həlledicilərin xassələri	32
Susuz həlledicilər	34
Məhlullar	36
Duzların hidrolizi	38
Kompleks birləşmələr və onların analitik kimyada tətbiqi	40
Kompleks ionlarda kimyəvi rabitənin təbiəti	41
Daxili kompleks birləşmələr (kompleksonlar)	44
Kompleks birləşmələrin analitik kimyada tətbiqi	45
Vəsfə kimyəvi analiz	48
İonların təyində kimyəvi metodlar	48
İonların analitik qrupları	53
I analitik qrup kationları	55
I analitik qrup kationları qarışığının analizi	60
II analitik qrup kationları	61
II Analitik qrup kationları qarışığının analizi	67
II Analitik qrup kationları qarışığının analiz sxemi	68
III analitik qrup kationları	68
III qrup kationları qarışığının analizi	72
IV analitik qrup kationları	75
IV qrup kationları qarışığının analizi	80
V analitik qrup kationları	82
V analitik qrup kationları qarışığının analizi	89

VI analitik qrup kationları.....	92
VI analitik qrup kationları qarışıqlığının analizi	95
I –VI qrup kationları qarışıqlığının analizi.....	97
Anionların Analizi.....	100
I qrup anionlarının səciyyəvi reaksiyaları.....	102
II analitik qrup anionlarının səciyyəvi reaksiyaları	111
III analitik qrup anionların səciyyəvi reaksiyaları	116
Anionların sistemli analizi	119
I qrup anionlarının təyini	121
II qrup anionlarının təyini.....	122
III qrup anionlarının təyini.....	124
Fərdi götürülmüş maddənin analizi.....	125
Bir neçə duz qarışıqlığının analizi	128
Miqdari analiz və onun metodları.....	129
Səhvlərin təsnifatı.....	131
Qravimetrik (çəki) analiz. Qravimetrik analizin ümumi müddəaları	133
Çökmə formasına verilən tələblər:.....	134
Çəki formasına verilən tələblər:.....	135
Çöküntünün əmələ gəlməsi.....	136
Qravimetrik analizdə istifadə olunan cihaz və avadanlıq	139
Qravimetrik analizin mühüm əməliyyatları	141
Qravimetrik təyinat.....	146
Titrimetrik analiz.....	149
Titrimetrik analiz metodları	151
Türşü-əsas metodu (neytrallaşdırma metodu).....	158
Türşü-əsas indikatorları	160
Türşü-əsas metoduna dair laboratoriya işləri.....	172
Həcmi çökmə metodu	174
Merkurometriya	179
Kompleksonometrik metod.....	180
Oksidləşmə-reduksiya metodları (oksidimetriya).....	186
Permanqanometrik təyinat	189
Yodometriya	191
Fiziki-kimyəvi analiz metodları.....	196
Fotometrik analiz metodları	196
Rəngli məhlulların şüaudma qanunları	198

Standart məhlullar.....	199
Rəngli reaksiyalar	200
Fotokolorimetriya.....	203
Kolorimetrik və fotoelektrokolorimetrik təyinatlar. Dəmirin təyini.	208
Ədəbiyyat	210
Mündəricat.....	211